



HAL
open science

Analyse des mécanismes de conduction thermique dans les composites structuraux PEEK/particules submicroniques d'argent

Lisa Rivière

► **To cite this version:**

Lisa Rivière. Analyse des mécanismes de conduction thermique dans les composites structuraux PEEK/particules submicroniques d'argent. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30200 . tel-01538831

HAL Id: tel-01538831

<https://theses.hal.science/tel-01538831>

Submitted on 14 Jun 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Lisa Rivière

le mardi 15 novembre 2016

Titre :

Analyse des mécanismes de conduction thermique dans les composites structuraux PEEK / particules submicroniques d'argent

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED SDM : Sciences et génie des matériaux - CO034

Unité de recherche :

Physique des Polymères, CIRIMAT

Directeur/trice(s) de Thèse :

Dr. Antoine Lonjon

Dr. HDR Éric Dantras

Jury :

Pr. Jean François Feller, Université de Bretagne Sud (Président du Jury)
Pr. Christophe Derail, Université de Pau et des Pays de l'Adour (Rapporteur)
Dr. HDR Laurent Delbreilh, Université de Rouen Normandie (Rapporteur)
Pr. Juan Martinez Vega, Université de Toulouse (Examineur)
Dr. HDR Brigitte Defoort, Airbus Safran Launchers (Examineur)
Pr. Colette Lacabanne, Université de Toulouse (Examineur)
Dr. Mathieu Gillet, DGA Techniques Aéronautiques (Invité)

*« L'écriture me conduit au partage de l'interrogation,
pas à celui de ma réponse. »*

Éric Emmanuel Schmitt

Ce travail de thèse s'est déroulé dans l'équipe de Physique des Polymères du CIRIMAT à l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

Je tiens tout d'abord à adresser mes remerciements au Professeur Jean-François Feller de l'Université de Bretagne Sud, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Je souhaite témoigner toute ma gratitude au Professeur Christophe Derail de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour et au Docteur Laurent Delbreilh de l'Université de Rouen Normandie, pour avoir accepté le rôle de rapporteur et jugé avec attention mon travail de thèse.

Je remercie également le Professeur Juan Martinez Vega de l'Université de Toulouse pour l'intérêt porté à ce travail, pour sa lecture minutieuse du manuscrit et les discussions développées lors de la soutenance.

Que le Docteur Brigitte Defoort, expert matériaux et procédés à Airbus Safran Launchers, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour avoir accepté de participer à ce jury de thèse et examiné mon travail.

Je remercie le Docteur Mathieu Gillet de la DGA Techniques Aéronautiques pour son implication dans l'examen de ce manuscrit et sa participation au jury.

Ces trois années de thèse ont confirmé mon souhait inconditionnel de faire de la Recherche, d'apprendre, toujours, et d'enseigner. Cet aboutissement n'aurait pas été possible sans un encadrement bienveillant et exigeant. Il n'y a donc pas de mots assez forts pour remercier mes directeurs et encadrants de thèse : le Professeur Colette Lacabanne, le Docteur Eric Dantras et le Docteur Antoine Lonjon. Je les remercie du fond du cœur de m'avoir tant appris, pour leur disponibilité et leur confiance.

Je remercie chaleureusement toute l'équipe de Physique des Polymères pour leur accueil. Je tiens particulièrement à remercier Jany Dandurand pour son soutien et son aide précieuse tout au long de cette thèse. Je remercie spécialement Sébastien Racagel pour son expertise dans l'élaboration des composites et sa bonne humeur.

À mes amis doctorants du PhyPol, je voudrais dire que je leur dois beaucoup. Je les remercie pour leur soutien, les nombreuses discussions et bons moments partagés. Je remercie de tout cœur Geoffrey, Vincent et Jérémie, je suis heureuse de l'amitié sincère que nous avons bâtie.

Je remercie ma famille de m'avoir accompagnée et soutenue toute ma vie et particulièrement ces trois dernières années, je remercie mes amis pour leur présence et l'équilibre qu'ils m'apportent.

Enfin je remercie infiniment Corentin, mon partenaire pour la vie, de m'avoir portée et encouragée dans ce projet au quotidien, d'avoir dissipé mes craintes et permis d'avancer.

Sommaire

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre 1 - Étude Bibliographique | 5 |
| <i>I. Transfert thermique dans les milieux continus</i> | 5 |
| I.1. Loi de Fourier | 5 |
| I.2. Équation générale de la chaleur | 5 |
| I.3. Mécanismes de conduction thermique à l'échelle microscopique | 6 |
| I.3.1. Diélectriques cristallins | 6 |
| I.3.2. Métaux | 7 |
| I.3.3. Diélectriques vitreux | 8 |
| <i>II. Conduction thermique dans les polymères</i> | 11 |
| II.1. Polymères amorphes | 11 |
| II.2. Polymères semi-cristallins..... | 13 |
| <i>III. Conduction thermique dans les composites submicroniques base polymère</i> | 16 |
| III.1. Modèles d'homogénéisation | 16 |
| III.1.1. Modèles série et parallèle..... | 16 |
| III.1.2. Approximation du milieu effectif de Bruggeman..... | 17 |
| III.1.3. Modèle de Maxwell-Garnett | 18 |
| III.1.4. Modèle de Hatta-Taya | 19 |
| III.1.5. Modèle de Nan - Kapitza | 21 |
| III.2. Percolation | 23 |
| III.3. Influence des charges..... | 24 |
| III.3.1. Influence de la nature des charges..... | 24 |
| III.3.2. Influence de la morphologie de la phase dispersée | 26 |
| Chapitre 2 - Méthodes expérimentales | 33 |
| <i>I. Analyse de la stabilité thermique et de la structure physique</i> | 33 |
| I.1. Analyse thermogravimétrique..... | 33 |
| I.2. Analyse calorimétrique diatherme passive | 33 |

| | |
|---|-----------|
| <i>II. Détermination de la conductivité électrique</i> | 34 |
| II.1. Conductivité électrique en régime dynamique..... | 34 |
| II.2. Conductivité électrique en régime statique..... | 35 |
| <i>III. Détermination des paramètres associés aux transferts thermiques</i> | 37 |
| III.1. Analyse calorimétrique diatherme (ACD) passive modulée en température | 37 |
| III.1.1. Transferts thermiques dans un calorimètre diatherme différentiel | 37 |
| III.1.2. Protocole expérimental..... | 42 |
| III.1.3. Conductivité thermique | 43 |
| III.2. Méthode expérimentale des plaques chaudes gardées | 48 |
| III.3. Méthode expérimentale de l'impulsion laser..... | 49 |
| Chapitre 3 - Élaboration et analyse physico-chimique des composites submicroniques PEEK/Ag | 53 |
| <i>I. Élaboration des composites submicroniques</i> | 53 |
| I.1. Matrice PEEK | 53 |
| I.2. Particules submicroniques d'argent..... | 54 |
| I.2.1. Particules submicroniques sphériques..... | 54 |
| I.2.2. Fils submicroniques | 54 |
| I.3. Protocole d'élaboration des composites submicroniques PEEK/Ag | 55 |
| I.4. Composition..... | 56 |
| I.5. Observation de la dispersion des particules d'argent dans le PEEK. | 57 |
| <i>II. Stabilité thermique des nanocomposites PEEK/Ag</i> | 60 |
| II.1. Mécanismes de dégradation thermique du PEEK | 60 |
| II.2. Effet de la présence de particules d'argent | 61 |
| II.3. Discussion sur le procédé d'élaboration..... | 64 |
| <i>III. Structure physique du PEEK et des composites PEEK/Ag</i> | 67 |
| III.1. Structure physique du PEEK | 67 |
| III.2. Évolution de la structure physique du PEEK au cours de la mesure | 68 |
| III.3. Composites PEEK/AgNP | 71 |
| III.4. Composites PEEK/AgNWs | 73 |

| | |
|--|-----|
| III.5. Discussion sur la structure physique du PEEK en présence de particules sphériques ou de fils submicroniques | 74 |
| III.5.1. Phase amorphe | 74 |
| III.5.2. Phase cristalline..... | 75 |
| IV. Conduction électrique dans les nanocomposites PEEK/Ag..... | 77 |
| IV.1. Percolation électrique | 77 |
| IV.2. Interprétation des paramètres de la loi de percolation | 78 |
| Chapitre 4 - Transfert thermique dans les composites submicroniques PEEK/Ag.. 83 | |
| I. Étude des paramètres de conduction thermique dans la matrice PEEK..... | 83 |
| I.1. Capacité calorifique | 83 |
| I.2. Conductivité thermique | 86 |
| I.3. Diffusivité thermique | 87 |
| II. Étude des paramètres de conduction thermique dans les composites submicroniques PEEK/Ag | 89 |
| II.1. Composites PEEK/AgNP..... | 89 |
| II.1.1. Capacité calorifique | 89 |
| II.1.2. Conductivité thermique..... | 90 |
| II.1.3. Diffusivité thermique..... | 95 |
| II.2. Composites PEEK/AgNWs | 96 |
| II.2.1. Capacité calorifique | 96 |
| II.2.2. Conductivité thermique..... | 97 |
| II.2.3. Diffusivité thermique..... | 100 |
| III. Discussions | 101 |
| III.1. Étude comparative des méthodes utilisées | 101 |
| III.2. Mécanismes de conduction thermique dans le PEEK..... | 104 |
| III.3. Influence de la structure physique la matrice PEEK | 106 |
| III.3.1. Influence de la structure physique du PEEK sur sa capacité calorifique..... | 106 |
| III.3.2. Influence de la structure physique du PEEK sur sa conductivité thermique | 108 |
| III.4. Effet de l'introduction de particules submicroniques | 110 |
| III.4.1. Influence sur la capacité calorifique | 110 |

| | |
|---|------------|
| III.4.2. Influence sur la diffusivité thermique..... | 112 |
| III.4.3. Influence sur la conductivité thermique..... | 115 |
| III.5. Influence du facteur de forme des particules submicroniques d'argent | 118 |
| Conclusion générale | 121 |
| Bibliographie | 125 |
| Annexe 1. Capacité calorifique massique | 133 |
| Annexe 2. Détermination de la masse volumique..... | 135 |
| Annexe 3. Composition détaillée des composites PEEK/Ag | 139 |
| Annexe 4. Structure physique des composites PEEK/AgNWs | 141 |
| Annexe 5. Relation entre facteur de forme des particules et seuil de percolation. .. | 142 |

Introduction générale

L'essor des composites à matrice polymère renforcés par des fibres de carbone est dû à la nécessité d'alléger les structures dans les secteurs aéronautique et spatial. Pour les applications structurales et hautes performances, un polymère thermoplastique thermostable, comme le polyétheréthercétone (PEEK), présente de très bonnes propriétés mécaniques, une stabilité thermique importante et l'avantage d'être recyclable.

La structure d'un aéronef doit permettre l'écoulement des charges électriques provenant des frottements de l'air, des phénomènes d'étincelage ou de la foudre, mais aussi la dissipation de l'énergie thermique. Afin de répondre à ces exigences, il est nécessaire d'atteindre des niveaux de conductivités électrique et thermique suffisants dans le sens transverse aux fibres de carbone, alors que la matrice polymère est isolante. La problématique de la conduction électrique a bénéficié d'un fort intérêt. Une solution pertinente consiste à disperser des particules métalliques submicroniques à haut facteur de forme dans le polymère afin d'assurer une continuité électrique dans les trois dimensions du composite. L'optimisation de la quantité de particules se justifie par le maintien des performances mécaniques et d'une faible densité. De récents travaux dans l'équipe ont démontré l'intérêt de l'introduction de particules métalliques à haut facteur de forme pour atteindre des niveaux de conductivité électrique en z d'une centaine de Siemens par mètre, avec un taux volumique de particules de quelques pourcents. Cette approche a été développée avec succès dans de nombreux systèmes polymères thermodurcissables et thermoplastiques, y compris hautes performances. L'amélioration de la conductivité thermique de ces systèmes apparaît complémentaire de cette démarche dans le cadre des applications visées. Ce travail est consacré à l'étude des mécanismes de conduction thermique dans les composites PEEK/particules submicroniques d'argent.

L'étude du transfert thermique dans les composites submicroniques à matrice polymère et l'optimisation de leurs propriétés thermiques nécessitent de déterminer les paramètres pertinents et leur sensibilité. La variation du taux de charges, le facteur de forme des particules et leur état de dispersion dans la matrice ont fait l'objet d'une attention particulière. La manifestation des mécanismes de conduction thermique dans les systèmes faiblement conducteurs est subtile, la structure des composites doit être précisément définie et son évolution contrôlée. Une analyse physico-chimique globale des composites

submicroniques permet d'appréhender les corrélations entre composition, structure physique, propriétés électriques et propriétés thermiques.

La détermination de la conductivité thermique d'un composite submicronique repose sur la résolution analytique ou numérique des équations établies pour le transfert thermique dans les milieux continus. Cette approche implique d'établir des hypothèses devant être vérifiées à l'échelle de la mesure : dimensions, échelles de temps et de température. Les hypothèses sont liées à l'homogénéité et à l'isotropie du matériau ainsi qu'à la linéarité de la réponse thermique. Il est essentiel d'appréhender la spécificité des composites submicroniques à matrice polymère en termes de mécanismes de conduction thermique. Il s'agit d'un système complexe, hétérogène et/ou anisotrope : chaque interface et chaque discontinuité est le siège de mécanismes résistifs potentiels caractéristiques.

Les modèles d'homogénéisation de la conductivité thermique permettent de faire le lien entre la conductivité thermique apparente et la structure du composite submicronique, dans le but, soit de prédire la conductivité thermique d'un composite submicronique de structure définie, soit d'identifier l'origine structurale des propriétés thermiques. Par analogie avec d'autres propriétés physiques, ces modèles ont permis l'essor des charges conductrices submicroniques pour l'amélioration de la conductivité thermique des polymères. En retour, le développement des techniques de mesure de la conductivité thermique et la confrontation de ces modèles avec les données expérimentales ont contribué à prendre en considération des mécanismes de résistance thermique plus élaborés.

L'objectif de ce travail est de contribuer à la compréhension des phénomènes régissant le transfert thermique dans les polymères chargés de particules métalliques submicroniques, au travers de l'optimisation de la conductivité thermique d'un système composite industrialisable PEEK/particules d'argent. Cette recherche s'insère dans le cadre du programme FUI Macothec, piloté par Airbus Defence and Space.

Ce manuscrit comporte quatre chapitres :

Le premier chapitre est un état de l'art sur la conduction thermique dans les composites à matrice polymère. Cette partie traite des mécanismes de conduction thermique dans les diélectriques cristallins, vitreux, et dans le cas particulier des polymères. Les principaux modèles d'homogénéisation de la conductivité thermique dans les systèmes bi-phasiques sont présentés. Enfin, une étude bibliographique sur l'influence de la nature et de la morphologie de la phase dispersée est proposée.

Le deuxième chapitre présente les différentes méthodes expérimentales qui ont permis d'étudier la composition et la morphologie des composites. Les techniques d'analyse de la conductivité électrique, de la structure physique et des paramètres associés au transfert thermique sont également présentées.

Le troisième chapitre traite de l'élaboration des composites PEEK/particules d'argent submicroniques et de leur analyse physico-chimique. En particulier, la stabilité thermique, la structure physique et les propriétés électriques des composites submicroniques sont analysées.

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude des paramètres physiques associés à la conduction thermique dans la matrice PEEK et dans les composites submicroniques PEEK/argent. Cette partie propose une discussion sur les mécanismes de conduction thermique dans ces matériaux et sur l'influence de la morphologie de la phase dispersée : facteur de forme, état de dispersion.

Chapitre 1 - Étude Bibliographique

I. Transfert thermique dans les milieux continus

Les lois énoncées dans cette partie définissent, à l'échelle macroscopique, le transfert thermique par conduction dans les solides homogènes et isotropes.

I.1. Loi de Fourier

Selon la loi de Fourier, représentée par l'équation 1 : la densité de flux thermique φ (W.m^{-2}) traversant la surface d'un corps est proportionnelle au gradient de température :

$$\varphi = -\lambda \text{ grad } T \quad 1$$

La conductivité thermique λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) est la grandeur physique qui caractérise le transfert thermique par conduction dans un matériau. Elle correspond à la quantité d'énergie transmise par unité de temps et de surface sous un gradient de température d'un degré par mètre.

I.2. Équation générale de la chaleur

L'étude du transfert thermique en régime transitoire repose sur la connaissance du profil de température au sein de l'échantillon en fonction du temps. Le bilan énergétique et le premier principe de la thermodynamique appliqués au système étudié permettent l'établissement de l'équation générale de la chaleur :

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = -\text{div } \varphi \quad 2$$

Dans l'équation 2, ρ est la masse volumique (g.m^{-3}) et c_p la capacité calorifique massique à pression constante ($\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$). En introduisant l'équation de Fourier dans l'équation 2 et en considérant que les variations de ρ , c_p et λ en fonction de la température sont négligeables, nous obtenons l'équation de diffusion linéarisée :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \Delta T \quad 3$$

Avec $\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p} \quad 4$

La diffusivité thermique α ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est la grandeur physique qui caractérise le comportement thermique dynamique d'un matériau (diffusion), *i.e.* sa capacité à transmettre un signal de température d'un point à un autre.

I.3. Mécanismes de conduction thermique à l'échelle microscopique

I.3.1. Diélectriques cristallins

Dans les solides diélectriques cristallins, l'énergie thermique est majoritairement transportée par les phonons issus des vibrations du réseau. La résistance thermique est due à la diffusion de certains phonons dans la direction opposée au flux de chaleur. Ces phonons peuvent être issus de la collision entre deux phonons, (diffusion avec retournement dite Umklapp¹) ou au niveau des défauts et des frontières du cristal ; l'énergie des phonons incidents devant être suffisante pour permettre le retournement. Le libre parcours moyen d'un phonon est défini comme la distance moyenne entre deux de ces collisions.

À partir de la théorie cinétique des gaz, Debye proposa l'expression suivante pour décrire la conductivité thermique dans les diélectriques cristallins :

$$\lambda = \frac{1}{3} C_v \nu \ell \quad 5$$

Où C_v est la capacité calorifique des phonons à volume constant, ν leur vitesse, et ℓ , leur libre parcours moyen.

¹ La notion de diffusion Umklapp a été introduite par Peierls et Pauli en 1929 (« umklappen » signifie rabattre en allemand). Dans un réseau cristallin, elle se réfère à la collision de deux phonons, représentés par les vecteurs d'onde \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 , telle que $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G}$. \mathbf{G} est un vecteur du réseau réciproque non nul défini de sorte que \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 et \mathbf{k}_3 soient inclus dans la première zone de Brillouin lorsque $(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)$ en sort. Le phonon résultant \mathbf{k}_3 est alors émis dans une direction différente de $(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)$, opposée si $(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)$ et \mathbf{G} sont colinéaires. Ces collisions participent à la résistance thermique d'un réseau cristallin. [113]

La capacité calorifique et le libre parcours moyen sont dépendants de la température alors que nous pouvons considérer la vitesse des phonons constante. L'évolution de la capacité calorifique d'un réseau cristallin avec la température est connue. À très basse température, la capacité calorifique augmente comme le cube de la température puis tend vers la valeur de Dulong et Petit à haute température. L'évolution de la conductivité thermique avec la température dans un diélectrique cristallin est représentée schématiquement sur la Figure 1.a). À très basse température, le libre parcours moyen des phonons n'est limité que par les dimensions du cristal - il est maximal - : la conductivité thermique augmente comme la capacité calorifique. Ensuite, le nombre de collisions avec retournement augmente à mesure que la température augmente. Le libre parcours moyen diminue de façon exponentielle alors que la capacité calorifique atteint un plateau : la conductivité thermique diminue [1].

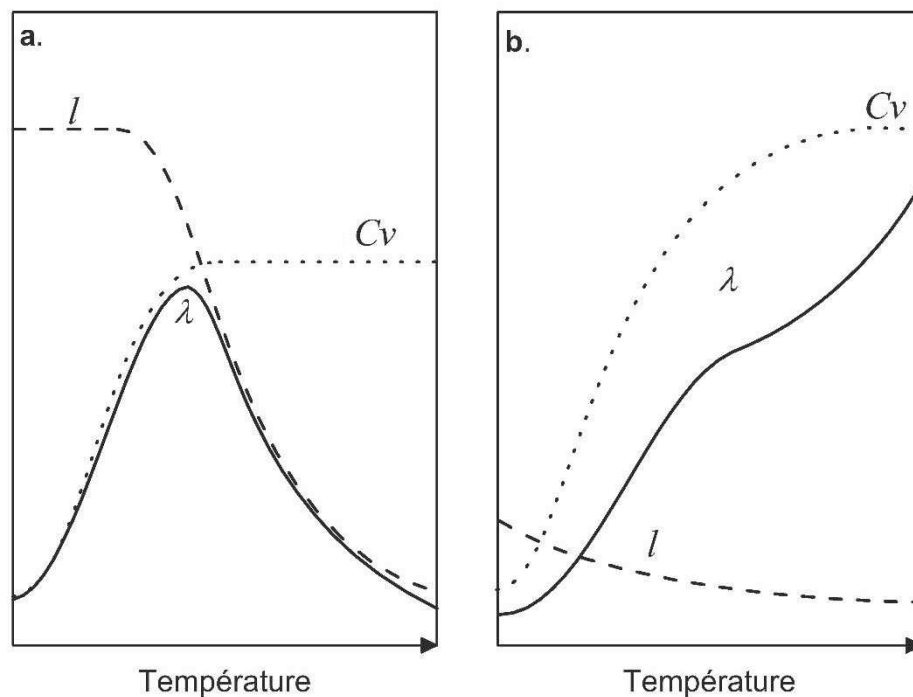


Figure 1- Représentation schématique de l'évolution de la conductivité thermique λ , de la capacité calorifique C_v et du libre parcours moyen des phonons ℓ , avec la température : pour un diélectrique cristallin (a) et pour un diélectrique vitreux (b).

I.3.2. Métaux

Dans les métaux purs, l'énergie thermique est majoritairement transportée par les électrons. La théorie cinétique des gaz appliquée au gaz d'électrons donne une expression de la conductivité thermique électronique analogue à l'équation 5 :

$$\lambda_{\text{él}} = \frac{1}{3} C_{v,\text{él}} v_F \ell_{\text{él}} \quad 6$$

$C_{v,\text{él}}$ étant la capacité calorifique des électrons, v_F leur vitesse au niveau de Fermi ($\epsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2$) et $\ell_{\text{él}}$ leur libre parcours moyen. La dépendance en température de la conductivité thermique des métaux et des diélectriques cristallins est similaire, mais la conductivité thermique des métaux est généralement d'un à deux ordres de grandeur supérieure [2]. La capacité calorifique des métaux est du même ordre de grandeur que celle des diélectriques cristallins puisque la contribution des électrons à la capacité calorifique totale est négligeable (seule la fraction $\frac{4k_B T}{\epsilon_F}$ des électrons peut être excitée thermiquement) [3]

I.3.3. Diélectriques vitreux

Les diélectriques vitreux ont une conductivité thermique faible, de grandeur comparable et celle-ci augmente avec la température [4]. Les données expérimentales montrent une dépendance de la conductivité thermique en T^2 à très basse température ($T < 0,5$ K), un plateau entre 5 K et 10 K puis une conductivité thermique proportionnelle à la capacité calorifique à plus haute température ($T > 60$ K) [5]. Cette évolution est représentée schématiquement sur la Figure 1.b).

Deux approches ont été proposées pour décrire les mécanismes de diffusion des phonons : la diffusion des phonons par la structure (structure scattering) proposée par Klemens [6] et la diffusion des phonons par effet tunnel (resonant tunneling scattering) proposée par Freeman et Anderson [7] et Phillips [8].

D'après Klemens, le transport de chaleur peut toujours être caractérisé par des ondes planes, malgré les irrégularités de la structure. Ces ondes planes vont cependant fortement interagir entre elles. Ces interactions sont assimilées à une diffusion anélastique des phonons sur la structure du système.

À basse température, la longueur d'onde dominante des phonons devient plus grande que l'échelle du désordre et le milieu peut être considéré comme homogène. L'énergie portée par un phonon de longueur d'onde supérieure à la dimension du motif unitaire est divisée entre une partie stockée par le réseau de façon élastique et une partie transmise aux régions voisines.

L'énergie transmise est atténuée avec une longueur de relaxation inversement proportionnelle au carré de la fréquence (\equiv température). Dans ce cas, la conductivité thermique s'écrit :

$$\lambda(T) = 3.29 \frac{k_B^2}{3\pi a h^2} (A + 2B).T \quad 7$$

Où k_B et h sont respectivement les constantes de Boltzmann et Planck, a est la dimension du motif et A et B sont des constantes.

À plus haute température, le transport de chaleur est dominé par les phonons de plus haute fréquence, diffusés via les vibrations des atomes caractérisées par des longueurs de relaxation de l'ordre de la distance interatomique. Le libre parcours moyen est constant, et selon l'expression de Debye, la conductivité thermique varie comme la capacité calorifique :

$$\lambda(T) = \frac{1}{3} B a v. C_v(T) \quad 8$$

Ce modèle décrit correctement les données expérimentales à haute température. À basse température, la relation linéaire entre la conductivité thermique et la température n'est pas vérifiée, puisqu'expérimentalement, la conductivité thermique semble proportionnelle au carré de la température. Klemens proposa un mode de diffusion des phonons supplémentaire, attribué aux fluctuations spatiales de la vitesse du son à basse température. Ce modèle n'a pu être généralisé à tous les polymères.

L'approche de Anderson et al. et Phillips se démarque de celle de Klemens à basse température. Elle introduit la notion d'effet tunnel assisté par phonon.

Dans les systèmes désordonnés, deux atomes ou groupements d'atomes dans des positions équivalentes, correspondant aux minima d'un double puit de potentiel, peuvent transiter par effet tunnel si un phonon d'énergie égale à la barrière de potentiel est absorbé. D'après ce modèle, le libre parcours moyen des phonons varie comme l'inverse de la fréquence.

$$\ell = \omega^{-1} \left(\frac{2\pi\rho v^3}{f\gamma^2 P} \right) \quad 9$$

Dans cette expression, le terme entre parenthèses est caractéristique du matériau ainsi que du couplage et de la distribution des états localisés. Pourtant, pour la plupart des solides désordonnés, ce terme est constant (~ 150). Ceci peut expliquer la faible variabilité de la conductivité thermique d'un solide désordonné à l'autre.

À basse température, la capacité calorifique est inversement proportionnelle au cube de la température. En introduisant l'expression du libre parcours moyen des phonons proposée par Anderson (équation 9) dans la relation de Debye, la conductivité thermique est proportionnelle au carré de la température, comme cela a été observé expérimentalement dans de nombreux verres.

II. Conduction thermique dans les polymères

II.1. Polymères amorphes

Les modèles de mécanisme de conduction développés pour des systèmes désordonnés simples (petites molécules) peuvent être appliqués aux polymères amorphes. Une autre approche consiste à utiliser la théorie appliquée aux liquides sous pression, développée par Bridgmann [9] puis adaptée aux polymères par Hansen et Ho [10].

Cependant, la grande complexité de la structure macromoléculaire des polymères, et en particulier la diversité des échelles à considérer nécessite de prendre en compte des paramètres supplémentaires comme : la nature du monomère, la conformation et l'orientation des chaînes, leur mobilité ainsi que leur masse molaire.

Dans les polymères, contrairement à la plupart des matériaux amorphes de structure simple, la propagation du flux thermique est anisotrope à l'échelle de la macromolécule. Le flux thermique se propage préférentiellement le long des chaînes plutôt que transversalement à celles-ci. En effet, le polymère peut être assimilé à un réseau de résistances thermiques dont les jonctions sont les atomes. La résistance thermique correspondant à la liaison entre deux atomes s'écrit :

$$R_{th} = \frac{1}{const. C_a} \sqrt{\frac{m_a}{K_a}} \quad 10$$

Dans cette expression, C_a est la capacité calorifique atomique, m_a est la moyenne des masses des atomes formant la liaison et K_a la constante de raideur de la liaison (assimilée à un ressort). Il apparaît que la résistance thermique décroît lorsque la force de la liaison augmente. Celle-ci sera donc plus faible pour une liaison covalente (liaisons intra chaîne) que pour une liaison physique (liaison inter chaînes).

De cette constatation, découle trois caractéristiques majeures de la conductivité thermique dans les polymères par rapport aux molécules plus simples :

- La conductivité thermique présente une discontinuité lors de la transition vitreuse.

Pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse ($T \ll T_g$) deux mécanismes de diffusion des phonons entrent en jeu. La diffusion des phonons par la structure et la diffusion des phonons par les défauts. À suffisamment haute température, la diffusion des phonons par la structure ne dépend pas de la température et est caractérisée par un libre parcours moyen constant. A ce mécanisme, s'ajoute la diffusion des phonons par les défauts dans la structure du polymère, engendrée par la tortuosité des chaînes figées dans l'état vitreux. Lorsque la température augmente, le nombre et l'amplitude des défauts diminuent. Les chaînes polymères gagnent en mobilité et peuvent s'organiser localement. Par ce mécanisme, la diffusion des phonons décroît linéairement avec la température. La coexistence de ces deux mécanismes, associée à l'augmentation de la capacité calorifique implique que la conductivité thermique augmente avec la température en deçà de la température de transition vitreuse.

La transition vitreuse est caractérisée par une augmentation du volume libre ; le gain de mobilité moléculaire qui en découle, peut casser les liaisons inter-chaînes. Au-delà de cette température, un nouveau mécanisme de diffusion des phonons est considéré : la diffusion des phonons au niveau des sites vacants (modèle de Flory). La résistance thermique associée à ce mode de diffusion augmente linéairement avec la température. Parallèlement à ce phénomène, les chaînes polymères se réorganisent et la longueur de corrélation du désordre structural augmente, la résistance thermique associée à la diffusion sur les défauts diminue donc lorsque la température augmente. Au-delà de la transition vitreuse, ces deux phénomènes ont donc un effet inverse sur la dépendance en température de la conductivité thermique.

La conséquence sur la conductivité thermique à l'échelle macroscopique dépend fortement de la mobilité de la chaîne polymère. Si les chaînes polymères sont peu mobiles, leur réorganisation aura un faible impact sur la conductivité thermique, comparée à l'augmentation significative du volume libre et de la densité de sites vacants [11]–[13].

- La conductivité thermique ne dépend pas de la masse molaire.

Dans les oligomères, la conductivité thermique est d'autant plus grande que le « chemin » de jonctions covalentes est grand. La dépendance de la conductivité thermique avec la masse molaire a été observée dans des mélanges polyéthylène/paraffine ($\bar{M}_w \sim 350 \text{ g. mol}^{-1}$). Hansen et al. [10] ont montré que la conductivité thermique d'un oligomère augmente comme la racine carrée de sa masse molaire. Dans le cas des polymères, la conductivité thermique ne dépend plus de la masse molaire.

- La conductivité thermique dépend de l'orientation des chaînes par rapport au flux de chaleur :

Si un polymère est étiré avec orientation des chaînes dans la direction de la déformation, la conductivité thermique sera plus élevée dans la direction de la déformation que transversalement. Les composantes parallèle $\lambda_{a\parallel}$ et perpendiculaire $\lambda_{a\perp}$ de la conductivité thermique s'expriment en fonction de la conductivité thermique du polymère isotrope λ_{iso} selon la relation suivante [14] :

$$\frac{1}{\lambda_{a\parallel}} + \frac{2}{\lambda_{a\perp}} = \frac{3}{\lambda_{iso}} \quad 11$$

Eiermann et al. ont vérifié cette relation pour des échantillons de polyméthacrylate de méthyle étirés [15].

II.2. Polymères semi-cristallins

La valeur et la variation avec la température de la conductivité thermique des polymères semi-cristallins est différente de celle des polymères amorphes. Les mécanismes de conduction dans la phase amorphe sont comparables à ceux des polymères amorphes et les mécanismes dans la phase cristalline sont ceux d'un diélectrique cristallin imparfait. Cependant, d'un point de vue macroscopique, les mécanismes dominants et leur relation avec le taux de cristallinité ne sont pas triviaux.

L'hétérogénéité et l'anisotropie d'un polymère semi-cristallin existent à plusieurs échelles. Leur effet sur la conductivité thermique s'exprime différemment en fonction de la température puisque la diffusion des phonons est attribuée aux hétérogénéités dont la dimension est supérieure à la longueur d'onde dominante des phonons. Cette dernière étant inversement proportionnelle à la température, plus la température est élevée, plus les phonons sont diffusés via des mécanismes faisant intervenir des longueurs de corrélation faibles.

À haute température, la longueur d'onde dominante des phonons est très petite devant les dimensions des cristallites. Par conséquent, les résistances thermiques aux interfaces peuvent être négligées. Une première approximation consiste à considérer un polymère semi-

crystallin comme un composite constitué de cristallites dispersés de façon homogène dans une matrice amorphe continue. Ce modèle proposé par Choy [16] et après introduction de l'anisotropie de la phase cristalline, il aboutit à une expression équivalente à celle de Maxwell :

$$\frac{\lambda - \lambda_a}{\lambda + 2\lambda_a} = \chi_c \left\{ \frac{2 \left(\frac{\lambda_{c\perp}}{\lambda_a} \right) - 1}{3 \left(\frac{\lambda_{c\perp}}{\lambda_a} \right) + 2} + \frac{1 \left(\frac{\lambda_{c\parallel}}{\lambda_a} \right) - 1}{3 \left(\frac{\lambda_{c\parallel}}{\lambda_a} \right) + 2} \right\} \quad 12$$

Où λ_a est la conductivité thermique de la phase amorphe, χ_c est la fraction de phase cristalline, $\lambda_{c\perp}$ et $\lambda_{c\parallel}$ sont respectivement les conductivités thermiques de la phase cristalline perpendiculairement et parallèlement aux chaînes.

La conductivité thermique des polymères est plus grande dans la direction des chaînes que transversalement, cette tendance est particulièrement significative dans la phase cristalline. Le ratio $\frac{\lambda_{c\parallel}}{\lambda_a}$ est donc largement supérieur à 1. De plus $\lambda_{c\perp}$ et λ_a sont du même ordre de grandeur. En tenant compte de ces approximations, la conductivité thermique d'un polymère semi-cristallin peut s'écrire :

$$\frac{\lambda - \lambda_a}{\lambda + 2\lambda_a} = \chi_c \left\{ \frac{2 \left(\frac{\lambda_{c\perp}}{\lambda_a} \right) - 1}{3 \left(\frac{\lambda_{c\perp}}{\lambda_a} \right) + 2} + \frac{1}{3} \right\} \quad 13$$

Cette relation a été vérifiée pour de nombreux polymères semi cristallins à des températures inférieures à leur température de transition vitreuse [16], [17].

La dépendance de la conductivité thermique avec la température dépend également de la structure de la macromolécule. Pour les polymères de structure simple comme le polyéthylène, le taux de cristallinité a une influence significative sur la variation de conductivité thermique avec la température [14]. Au travers de l'équation 13, il apparait que la conductivité thermique d'un polymère semi-cristallin dépend à la fois de la conductivité thermique de la phase amorphe λ_a et de la conductivité thermique transverse dans la phase cristalline $\lambda_{c\perp}$. La première varie comme la capacité calorifique donc augmente lorsque la température augmente. La seconde diminue significativement avec la température comme dans un diélectrique

cristallin. Pour des polymères faiblement cristallins ($\chi_c < 50\%$) la conductivité thermique est dominée par la phase amorphe. Pour des polymères fortement cristallins, elle est dominée par la phase cristalline. Cependant, pour les polymères où le couplage entre la phase cristalline et la phase amorphe est fort, comme le polyéthylène téréphtalate, $\lambda_{c\perp}$ ne varie pas suffisamment avec la température pour compenser la contribution de la phase amorphe. Quel que soit le taux de cristallinité, la conductivité thermique augmente avec la température [18].

Si à haute température, la conductivité thermique augmente avec le taux de cristallinité, à basse température, certains polymères semi-cristallins présentent une conductivité thermique plus faible lorsque le taux de cristallinité est plus élevé. Ce comportement, observé dans le polyéthylène par Burgess et al. [19] a été associé à l'apparition d'un mode de diffusion des phonons supplémentaire ayant lieu à l'interface entre phase amorphe et phase cristalline.

Ce mode de diffusion a été attribué aux fluctuations locales des propriétés élastiques du milieu dont la longueur de corrélation est du même ordre de grandeur que la dimension des cristallites [6], [19]. Les phonons sont diffusés lorsqu'ils traversent une région où les propriétés élastiques varient, correspondant à l'alternance phase amorphe/phase cristalline. Les paramètres pris en compte dans cette approche sont la taille des cristallites et la distance entre cristallites comparativement à la longueur d'onde des phonons.

Alternativement, Choy [18] propose que ce mode de diffusion soit plutôt attribué à des résistances thermiques d'interfaces créées par l'incohérence acoustique (acoustic mismatch) entre phase amorphe et phase cristalline. Cette résistance dépend du couplage entre phase amorphe et phase cristalline. Elle augmente comme la différence des propriétés élastiques entre les deux phases. Cette approche traite donc différemment les interfaces cristallites /phase amorphe contrainte et cristallites/phase amorphe libre et modélise un polymère cristallin comme un système triphasique.

III. Conduction thermique dans les composites submicroniques base polymère

La dispersion de charges thermiquement conductrices dans une matrice polymère permet d'obtenir un composite submicronique avec une meilleure conductivité thermique. Différents modèles permettent d'estimer les niveaux de conductivité thermique accessibles en fonction du taux volumique de charges, de leur conductivité thermique, taille, forme, et orientation, afin de prédire l'influence relative de ces paramètres sur la conductivité thermique du composite submicronique. Cependant, la confrontation de ces modèles avec les résultats expérimentaux suggère que la limitation du transfert thermique à l'interface charge/matrice introduise une complexité supplémentaire

III.1. Modèles d'homogénéisation

Compte tenu des différentes échelles à considérer, il est nécessaire d'adopter une méthode d'homogénéisation pour traiter la conduction thermique dans un composite dont la matrice est un polymère semi cristallin. Nous avons vu précédemment que les approches les plus élaborées décrivent déjà un polymère semi-cristallin comme un système triphasique. L'introduction de particules dans un polymère semi-cristallin ajoute une échelle au problème. De nombreux modèles ont été élaborés, les plus simples tiennent compte de la fraction volumique des constituants et de la morphologie des phases, les plus élaborés intègrent l'influence du facteur de forme et de l'orientation des charges ainsi que les interactions matrice/charges.

III.1.1. Modèles série et parallèle

La modélisation la plus simple consiste à représenter le composite comme un empilement de strates isolantes et conductrices. En établissant l'analogie avec un circuit électrique, la structure est associée à des capacités en série ou en parallèle selon que le flux thermique se propage perpendiculairement ou parallèlement aux interfaces.

$$\lambda_{série} = \frac{1}{\frac{x_m}{\lambda_m} + \frac{x_c}{\lambda_c}} \quad 14$$

$$\lambda_{parallèle} = \lambda_m x_m + \lambda_c x_c \quad 15$$

Avec x_m et x_c les fractions volumiques de la matrice et des charges ; λ_m et λ_c leur conductivité thermique respectives. Ces modèles sont représentatifs de la conductivité thermique des composites lorsqu'ils présentent effectivement une structure fortement orientée, comme dans le cas de faisceau de fils d'argent alignés dans une matrice de polycarbonate où la conductivité thermique dans la direction de l'alignement est bien estimée par le modèle parallèle [20]. Le modèle parallèle est également adapté à l'estimation de la conductivité thermique d'un composite renforcé avec des fibres de carbone dans la direction des fibres [21]. Le modèle série quant à lui, minimise l'effet de la phase dispersée sur la conductivité thermique du composite, il est souvent proche des données expérimentales pour des fractions volumiques très faibles. Ces modèles représentent les bornes basse (série) et haute (parallèle) de la conductivité thermique. Cette constatation a donné lieu au développement de modèles plus élaborés prenant en compte l'évolution de la morphologie de la phase dispersée avec l'augmentation de sa fraction volumique.

III.1.2. Approximation du milieu effectif de Bruggeman

L'approximation du milieu effectif (EMA) développée par Bruggeman repose sur le concept représenté schématiquement par la Figure 2 : une fraction volumique x de particules de conductivité thermique λ_c est incluse dans un milieu de conductivité thermique effective λ_{eff} . De façon équivalente, la fraction $(1-x)$ de matrice de conductivité thermique λ_m est incluse dans le milieu effectif de conductivité thermique λ_{eff} . Cette approche est symétrique de sorte que les deux constituants aient une contribution équivalente. Ceci permet de représenter l'évolution de la morphologie de la phase dispersée en fonction de sa fraction volumique et ainsi d'appréhender la notion de co-continuité des phases. En effet, si le ratio $\lambda_c/\lambda_m \gg 1$, ce modèle prévoit un seuil de percolation pour 30 % volumique de phase conductrice. L'expression de la conductivité thermique effective λ_{eff} selon Bruggeman est :

$$x \left[\frac{\lambda_c - \lambda_{eff}}{\lambda_c + (d-1)\lambda_{eff}} \right] + (1-x) \left[\frac{\lambda_m - \lambda_{eff}}{\lambda_m + (d-1)\lambda_{eff}} \right] = 0 \quad 16$$

Le paramètre d représente la dimensionnalité du système, il est égal à trois dans le cas d'une dispersion dans les trois dimensions.

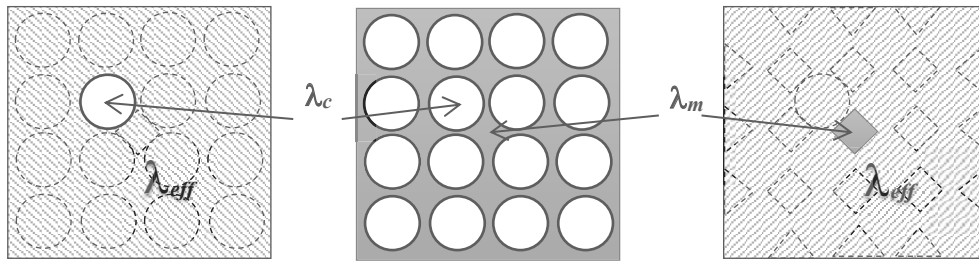


Figure 2-Représentation schématique de la notion de milieu effectif

Ce modèle est particulièrement adapté aux systèmes constitués d'agrégats de sphères conductrices et isolantes ou d'agrégats poreux de particules conductrices [22].

III.1.3. Modèle de Maxwell-Garnett

Les modèles du premier ordre que constituent les modèles série, parallèle et EMA se basent sur une représentation très schématique de la structure du composite et ne décrivent les données expérimentales que dans des cas très particuliers. Plusieurs modèles ont donc été développés pour prendre en compte la forme des inclusions, leur anisotropie, leur orientation ainsi que les interactions entre elles et avec la matrice.

Le modèle de Maxwell-Garnett est à la base de nombre de ces modèles. Il prend en compte la forme des inclusions, toujours dans le cas d'une dispersion isotrope et homogène. Ce modèle est valide pour des taux de charges modérés (jusqu'à 20 % volumique) car les inclusions sont considérées isolées les unes des autres.

Ce modèle dérive de l'approximation de Clausius-Mossotti qui lie la permittivité diélectrique d'un matériau et les polarisabilités de ses entités mobiles.

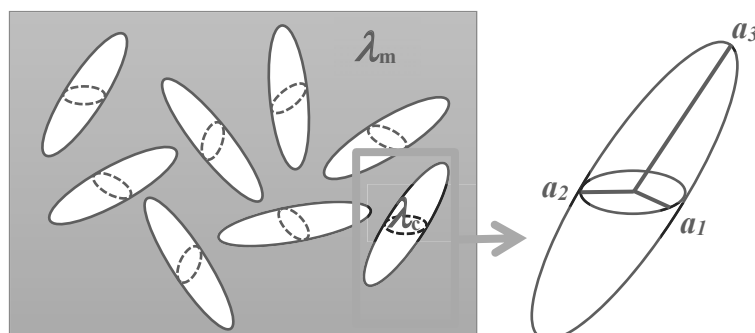


Figure 3-Représentation schématique d'une dispersion d'ellipsoïdes de demi-axes a_1 , a_2 et a_3 et de conductivité thermique λ_c dispersées dans une matrice de conductivité thermique λ_m

Pour la fraction volumique x_c d'ellipsoïdes de demi-axes $a_1=a_2$ et $a_3>a_1$ de conductivité λ_c dispersées de façon aléatoire dans une matrice continue de conductivité λ_m (Figure 3), la conductivité thermique λ_{MG} du composite selon le modèle de Maxwell-Garnett s'écrit :

$$\lambda_{MG} = \lambda_m \frac{3 + x[2\beta_{11}(1 - L_{11}) + \beta_{33}(1 - L_{33})]}{3 - x(2\beta_{11}L_{11} + \beta_{33}L_{33})} \quad 17-a$$

$$\text{Où : } \beta_{ii} = \frac{\lambda_c - \lambda_m}{\lambda_m + L_{ii}(\lambda_c - \lambda_m)} \quad 17-b$$

$$L_{11} = \frac{a_3^2}{2(a_3^2 - a_1^2)} - \frac{a_3 a_1^2}{(a_3^2 - a_1^2)^{3/2}} \cosh^{-1}\left(\frac{a_3}{a_1}\right) \quad 17-c$$

$$L_{33} = 1 - 2L_{11} \quad 17-d$$

Dans le cas de sphères ; $a_1 = a_2 = a_3$ et $L_{11} = L_{22} = L_{33} = 1/3$, l'équation se simplifie telle que :

$$\lambda_{MG, \text{ sphères}} = \lambda_m \frac{\lambda_c + 2\lambda_m + 2x(\lambda_c - \lambda_m)}{\lambda_c + 2\lambda_m + x(\lambda_m - \lambda_c)} \quad 18$$

III.1.4. Modèle de Hatta-Taya

Le Modèle de Hatta-Taya [23], [24] a été développé pour rendre compte de la conductivité thermique de composites renforcés par des fibres courtes (assimilées à des ellipsoïdes) partiellement ou totalement désorientées. Ce modèle se base sur la méthode d'inclusion équivalente, initialement développée par Eshelby [25] pour l'homogénéisation du champ de contraintes dans un matériau hétérogène. Cette méthode, appliquée à la conductivité thermique repose sur l'idée qu'une particule de conductivité thermique λ_c incluse dans une matrice infinie de conductivité λ_m modifie le gradient thermique localement. D'après la Figure 4, la particule est remplacée par une inclusion équivalente de conductivité thermique λ_m qui induit un gradient thermique supplémentaire (**grad T***) opposé et proportionnel au gradient local réel (**grad T°**). Le coefficient de proportionnalité est le tenseur L_{ij} (équations 17-c et 17-d) qui dépend de la géométrie et de l'orientation de l'inclusion.

$$-\varphi = \lambda_c(\mathbf{grad} T + \mathbf{grad} T^c) = \lambda_m(\mathbf{grad} T + \mathbf{grad} T^c - \mathbf{grad} T^*) \quad 19$$

$$\mathbf{grad} T^* = L_{ij} \mathbf{grad} T^c \quad 20$$

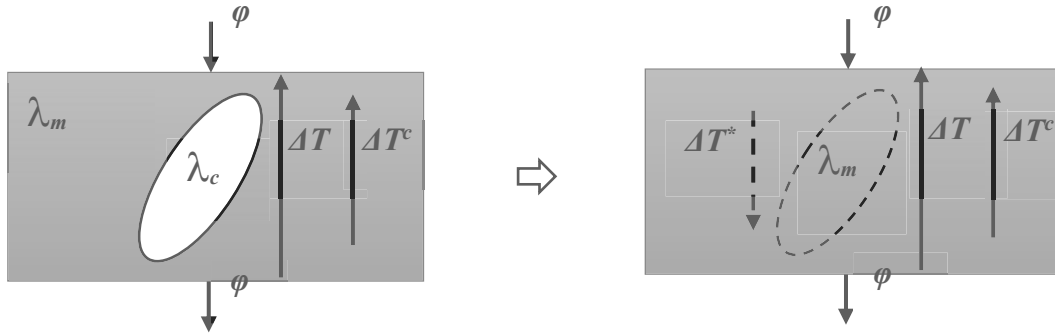


Figure 4- Représentation schématique de la méthode d'inclusion équivalente selon Hatta et Taya.

Ces relations supplémentaires (équations 19 et 20), permettent de résoudre l'équation de Fourier appliquée à un système de plusieurs particules dispersées dans une matrice continue. Dans le cas d'ellipsoïdes aléatoirement orientées, la conductivité thermique selon le modèle de Hatta-Taya λ_{HT} s'écrit :

$$\lambda_{HT} = \lambda_m \left(1 - \frac{x(\lambda_m - \lambda_c) \{ (\lambda_c - \lambda_m)(2L_{33} + L_{11}) + 3\lambda_m \}}{3(\lambda_c - \lambda_m)^2(1-x)L_{11}L_{33} + \lambda_m(\lambda_c - \lambda_m)R + 3\lambda_m^2} \right) \quad 21$$

$$\text{Où : } R = 3(L_{11} + L_{33}) - x(2L_{11} + L_{33}) \quad 22$$

Dans le cas particulier de particules sphériques, cette relation se réduit à l'expression de Maxwell (équation 18).

Ce modèle a été comparé aux valeurs expérimentales de conductivité thermique de Kerimide contenant des charges de morphologies et d'orientations différentes [26], il est satisfaisant pour les composites Kerimide/sphères de SiO_2 , Kerimide/fibres courtes d' Al_2O_3 orientées en 2D et Kerimide/fibres courtes de Si_2N_4 orientées en 3D. Ce modèle a été plus récemment utilisé avec succès pour estimer la conductivité thermique de composites polyépoxy/nanotubes de carbone dont le facteur de forme apparent a été ajusté à 200 [27].

III.1.5. Modèle de Nan - Kapitza

Le modèle de Nan est une généralisation du modèle proposé par Hasselman [28]. Hasselman se base sur le modèle de Maxwell dans le cas de sphères aléatoirement dispersées et de cylindres alignés perpendiculairement au flux de chaleur, et sur le modèle série dans le cas de plaques planes orientées perpendiculairement au flux de chaleur. Il introduit la résistance thermique aux interfaces particules/matrice ou résistance de Kapitza. La résistance de Kapitza est liée à un faible couplage mécanique ou à une forte différence de coefficient d'expansion thermique entre particules et matrice. Nan généralise cette approche pour des ellipsoïdes de toutes dimensions et orientations possibles [29], [30]. En faisant intervenir la résistance thermique d'interface, la conductivité thermique effective de Nan varie avec la taille des particules, plus les particules sont petites, plus la résistance thermique d'interface a un effet négatif sur la conductivité thermique.

Dans le cas de particules ellipsoïdales de facteur de forme $\xi = a_3/a_1$ aléatoirement orientées, l'expression de Nan s'écrit :

$$\lambda_{Nan} = \lambda_m \frac{3 + x(2\beta'_{11}(1 - L_{11}) + \beta'_{33}(1 - L_{33}))}{3 - x(2\beta'_{11}L_{11} + \beta'_{33}L_{33})} \quad 23-a$$

$$\beta'_{ii} = \frac{K_c - \lambda_m}{\lambda_m + L_{ii}(K_c - \lambda_m)} \quad 23-b$$

$$K_c = \frac{\lambda_c}{1 + \gamma \frac{L_{ii}\lambda_c}{\lambda_m}} \quad 23-c$$

$$\gamma = \left(2 + \frac{1}{\xi}\right) \frac{a_K}{a_1} \quad 23-d$$

$$a_K = R_{Bd}\lambda_m \quad \text{Pour } \xi \gg 1 \quad 23-e$$

Dans cette équation a_K est le rayon de Kapitza et R_{Bd} est la résistance thermique d'interface. Dans les composites base polymère, renforcés avec des nanotubes de carbone, la résistance thermique d'interface est de l'ordre de $10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ [31].

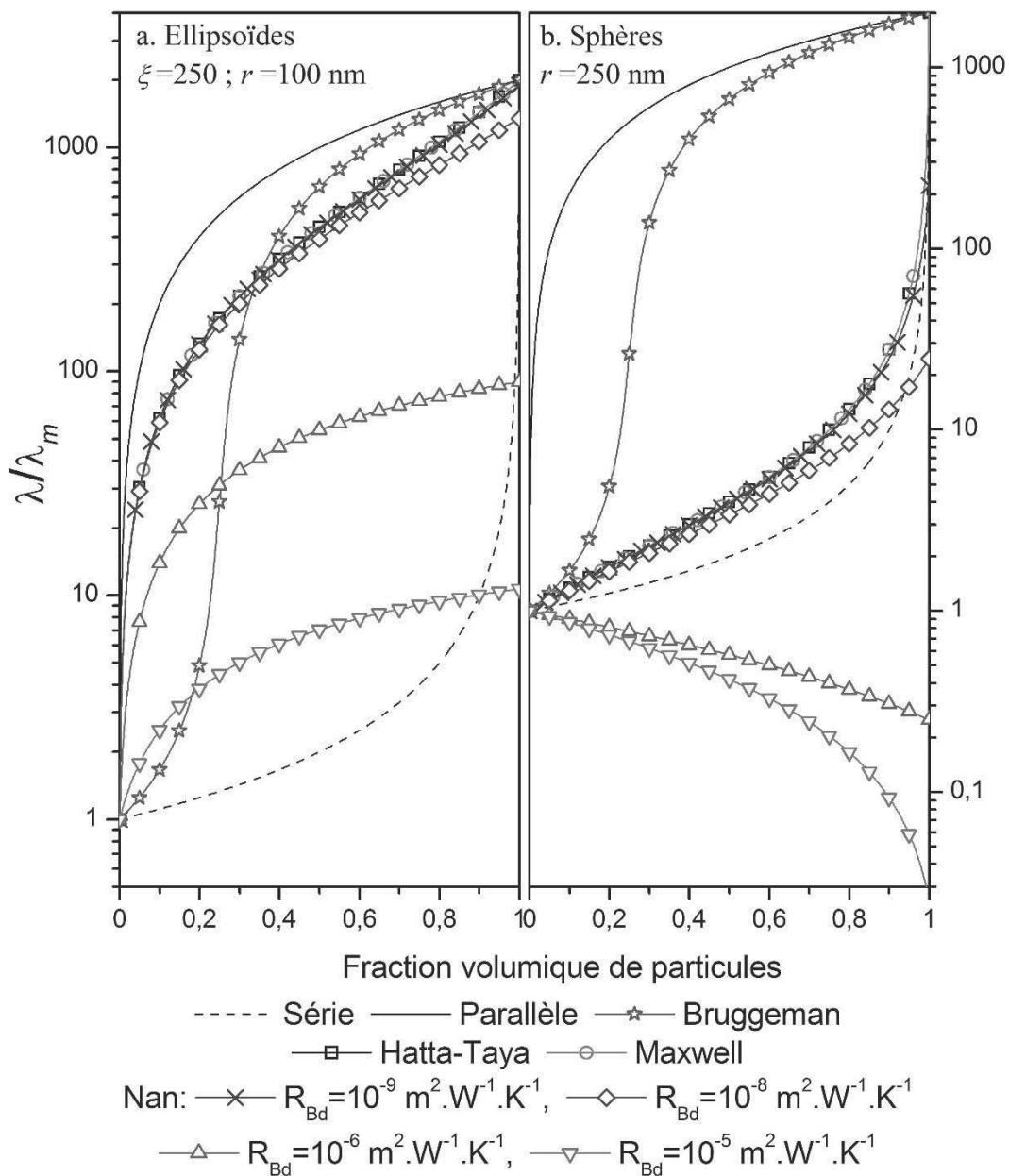


Figure 5-Modèles d'homogénéisation de la conductivité thermique (normalisés à la conductivité thermique de la matrice) d'un composite dont le rapport $\lambda_c/\lambda_m = 2000$ est représentatif d'un polymère chargé avec des particules métalliques : a) ellipsoïdes de facteur de forme 250 et de rayon 100 nm. b) Sphères de rayon 250 nm

La Figure 5 représente les différents modèles cités précédemment : Série, Parallèle, Bruggeman, Maxwell, Hatta-Taya et Nan pour des ellipsoïdes et des sphères, dans le cas d'un composite dont le rapport $\lambda_c/\lambda_m = 2000$ est représentatif d'un polymère chargé avec des particules métalliques. Les modèles de Maxwell et de Hatta-Taya dans le cas de particules aléatoirement orientées sont quasiment confondus, ainsi qu'avec le modèle de Nan lorsque la résistance thermique d'interface est très petite. Les modèles parallèle et série constituent les

bornes haute et basse : les modèles se rapprochent du modèle parallèle lorsque les particules ont un facteur de forme élevé et du modèle série lorsque le facteur de forme des particules est égal à 1. Dans le cas des sphères, lorsque la résistance thermique d'interface est grande, le flux de chaleur ne traverse plus l'interface particule/matrice et le composite se comporte comme une matrice poreuse (inclusions de résistance thermique infinie), la conductivité thermique décroît avec le taux de charges. Le modèle de Bruggeman fait apparaître un seuil de percolation pour environ 30 %vol de particules conductrices.

III.2. Percolation

La conductivité thermique a pu être décrite par une loi de percolation dans le cas particulier où les charges ont un facteur de forme et un ratio λ_c/λ_m très élevés. Ces conditions sont remplies dans les polymères chargés avec des nanotubes de carbone (NTC) : $\xi \sim 2000$ et $\lambda_c/\lambda_m \sim 10^4$. Foygel et al. [32] rapportent une bonne corrélation entre la conductivité thermique de composites polyoléfine/NTC orientés en deux dimensions et une loi de percolation de la forme :

$$\lambda_{perco} = \lambda_0(x - p_c)^t \quad 24$$

Avec λ_0 constante décrivant la conductivité thermique du réseau de nanotubes estimée à 64-137 W. m⁻¹. K⁻¹, p_c seuil de percolation thermique estimé à 0,03 %vol et t l'exposant critique ajusté à 1,24. Les paramètres de la loi de percolation sont en bon accord avec, d'une part le facteur de forme des nanotubes et d'autre part l'orientation 2D de la dispersion. Dans cette même étude, le seuil de percolation électrique a été déterminé à 0,05 %vol. Dans une étude de Kwon et al. [33], une loi de percolation thermique analogue a été utilisée pour décrire la conductivité thermique de composites polydiméthysiloxane/NTC. Ces auteurs rapportent un seuil de percolation thermique pour $0,035 \pm 0,008$ %vol de NTC, une constante λ_0 comprise entre 60 et 80 W. m⁻¹. K⁻¹ et un exposant critique égal à $1,17 \pm 0,13$. Le seuil de percolation électrique de ce système a été déterminé à $0,045 \pm 0,005$ %vol. Bonnet et al. [34] ont également proposé d'ajuster leurs données expérimentales par une loi de percolation dans le cas de composites polyméthylméthacrylate/NTC. Ils en déduisent un seuil de percolation thermique pour 0,025 %vol NTC, une constante $\lambda_0 = 25-55$ W. m⁻¹. K⁻¹ et un exposant critique égal à 1,96.

Ces études présentent des résultats très similaires : une bonne description du système par les paramètres de la loi de percolation et un seuil de percolation thermique très proche du

seuil de percolation électrique. Ce comportement a été attribué à une contribution dominante des résistances thermiques aux interfaces matrice/NTC forçant le transfert de chaleur à travers le réseau percolant de plus faible résistance thermique ainsi qu'une forte différence entre les conductivités thermiques de la matrice et des nanotubes [35].

III.3. Influence des charges

III.3.1. Influence de la nature des charges

Les charges les plus fréquemment utilisées sont les charges carbonées (noir de carbone, fibres, graphite, graphène, nanotubes), les charges inorganiques non métalliques ainsi que les métaux. La conductivité thermique de ces charges, bien supérieure à la conductivité thermique d'un polymère varie franchement en fonction de leur nature. Au sein d'une même famille, la structure cristalline est un facteur de variabilité supplémentaire. Les charges couramment employées et leur conductivité thermique sont rapportées dans le Tableau 1.

| <i>Composé</i> | <i>Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$) à 25°C</i> |
|-----------------------------------|---|
| <i>Graphite</i> | 100-400 |
| <i>Noir de carbone (CB)</i> | 6-174 |
| <i>Nanotubes de carbone (NTC)</i> | 2000-6000 |
| <i>Diamant</i> | 2000 |
| <i>Cuivre</i> | 483 |
| <i>Argent</i> | 429 |
| <i>Aluminium</i> | 204 |
| <i>Nitrure d'aluminium (AlN)</i> | 200 |
| <i>Nitrure de bore (BN)</i> | 250-300 |

Tableau 1 Conductivité thermique des charges couramment utilisées pour augmenter la conductivité thermique de polymères d'après Han et al. [36]

Les modèles d'homogénéisation prévoient, pour une fraction volumique donnée, que la conductivité thermique d'un composite est d'autant plus importante que la conductivité thermique des particules dispersées est élevée. La Figure 6 présente une synthèse de quelques résultats de la littérature pour des polymères chargés avec des particules de natures différentes [32]–[34], [37]–[47]. À la lumière de ces quelques exemples, il semble difficile de lier de façon univoque conductivité thermique des charges et conductivité thermique du composite. Les composites les plus conducteurs ne sont pas nécessairement ceux qui contiennent les particules

les plus conductrices. Ceci est particulièrement visible pour les polymères chargés avec des nanotubes de carbone. La conductivité thermique théorique intrinsèque d'un nanotube de carbone se situe entre 2000 et 6000 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ [36] alors que la conductivité thermique des composites reste faible. Foygel et al. rapportent 0,21 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ pour 1 %vol NTC [32], Kwon et al. 0,51 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ pour 1,6 %vol NTC [33] et Bonnet et al. 0,35 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ pour 7,3 %vol NTC [34]. En termes d'amélioration de la conductivité thermique, des niveaux équivalents, voire supérieurs, sont atteints avec des charges dont la conductivité thermique est plus faible.

Il est cependant utile de préciser que le choix de la nature des charges ne se fait pas sur le seul critère de leur conductivité thermique. Les exigences liées à l'application visée font que chaque type de charge est étudié dans une gamme de fractions volumiques donnée. Cette segmentation des taux de charges étudiés ne permet pas de comparer aisément les conductivités thermiques par rapport à la nature des charges. En effet, l'utilisation des charges céramiques, isolantes électriquement mais conductrices thermiquement, est préconisée dans les applications d'encapsulation électronique. Les hauts niveaux de conductivité thermique attendus pour ces applications nécessitent de très forts taux de charges. Par ailleurs, l'utilisation des charges carbonées, et en particulier les nanotubes de carbone est dédiée à des applications nécessitant une conductivité électrique suffisante pour l'évacuation des charges électrostatiques, tout en maintenant une masse volumique proche de celle du polymère. Les taux de charges employés sont donc souvent très faibles. Enfin, les particules métalliques ont été étudiées à des taux de charges intermédiaires dans le développement de matériaux à transition de phase et matériaux d'interface ou dans le cadre de la modélisation de la conductivité thermique de composites.

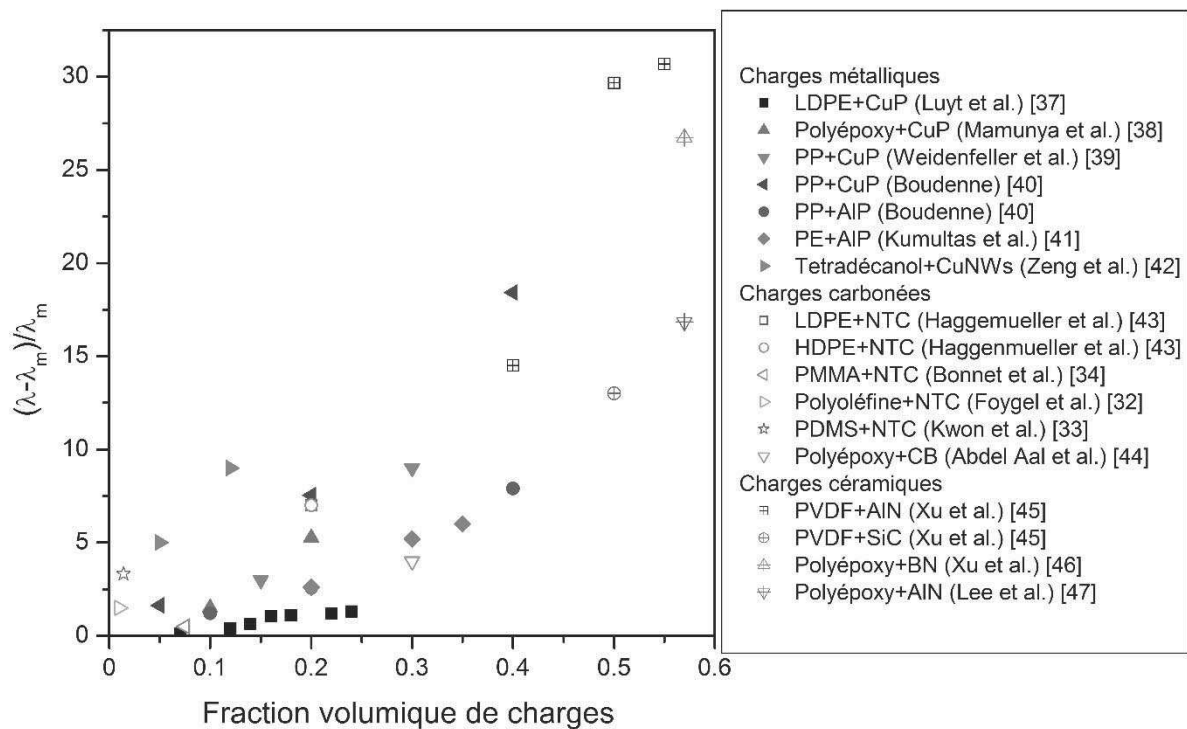


Figure 6-Augmentation de la conductivité thermique de polymères chargés de particules de natures différentes.

III.3.2. Influence de la morphologie de la phase dispersée

La seule connaissance de la conductivité thermique des charges ne suffit pas à appréhender leur impact sur la conductivité thermique d'un composite. La morphologie de la phase dispersée est décrite par la taille, la forme et l'orientation des charges ainsi que leur état de dispersion dans la matrice, et semble jouer un rôle crucial dans les mécanismes de transport thermique dans les composites submicroniques.

III.3.2.1. Taille des charges

Parmi les modèles présentés précédemment, seul le modèle de Nan, qui intègre une résistance thermique à l'interface charge/matrice, prévoit que le transfert thermique est favorisé dans un composite contenant des particules de taille plus importante pour un taux volumique donné. En effet, plus les particules sont petites, plus leur surface spécifique est grande, plus les résistances thermiques aux interfaces charge/matrice sont pénalisantes. D'autres auteurs suggèrent qu'un réseau conducteur est plus facilement développé lorsque les particules sont de

petite taille [48], [49]. À titre d'exemple, la Figure 7 présente l'augmentation de la conductivité thermique de polymères chargés avec des particules de tailles différentes.

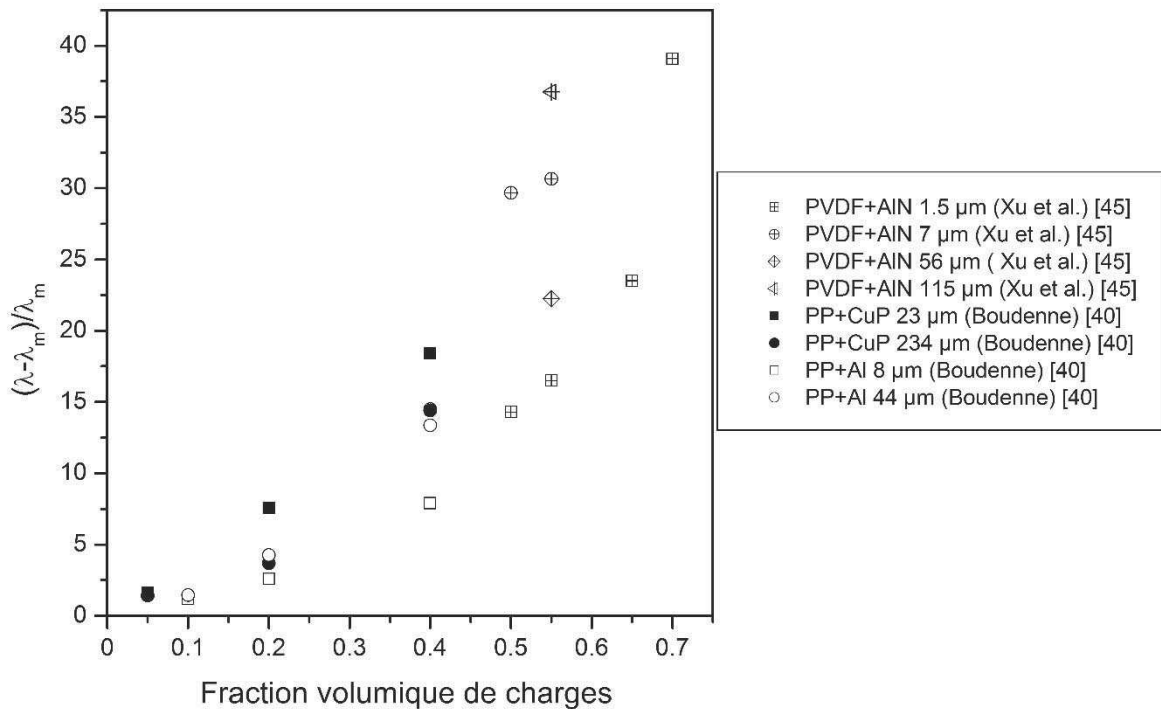


Figure 7- Augmentation de la conductivité thermique de polymères chargés de particules de tailles différentes

Xu et al. [45] ont déterminé la conductivité thermique de composites PVDF/particules de nitrure d'aluminium de tailles différentes. Pour 55 %vol de particules, le composite chargé avec les particules les plus petites (1,5 μm) présente la conductivité thermique la plus faible, et le composite chargé avec les particules les plus grandes (115 μm) donne la conductivité thermique la plus élevée. Cependant, la tendance ne suit pas pour les tailles intermédiaires : le composite chargé avec les particules de 56 μm présente une conductivité thermique plus faible que celui chargé avec les particules de 7 μm. Dans ses travaux de thèse, A. Boudenne [40], a réalisé une étude comparative entre des composites PP/cuivre et PP/aluminium pour des tailles de particules différentes. Le lien entre la conductivité thermique des composites et la taille des particules est différent pour les particules de cuivre (CuP) et d'aluminium (AlP). Dans le premier cas, les particules de cuivre les plus petites permettent de développer une conductivité thermique plus élevée, dans le cas de l'aluminium ce sont les particules de plus grande dimension.

Le paramètre clé semble être la propension des particules les plus petites à former des chemins thermiquement conducteurs et ainsi compenser l'augmentation des résistances thermiques aux interfaces charges/matrice liée à leur plus grande surface spécifique. Dans le cas où l'état de dispersion est tel que les petites particules ne forment pas de chapelets conducteurs, mais s'agrègent fortement ou au contraire sont totalement individualisées, la conductivité thermique est plus faible qu'avec des particules de plus grande dimension. L'état de dispersion des particules dans la matrice dépend du procédé d'élaboration, de la nature du polymère et des charges, ainsi que leur forme.

III.3.2.2. Facteur de forme des charges

La forme des charges est prise en compte dans la plupart des modèles d'homogénéisation, les sphères constituant un cas particulier. Les modèles de Maxwell, Hatta-Taya et Nan, prévoient de façon similaire, que pour un taux volumique donné, la conductivité thermique est plus élevée lorsque le facteur de forme des particules est élevé. Cette constatation a contribué à l'engouement pour les nanotubes de carbone dans l'optimisation des propriétés thermiques des composites à matrice polymère. Les nanotubes de carbone, de par leur facteur de forme pouvant atteindre 2000, et leur conductivité thermique très élevée, ont fait l'objet de nombreuses études [36], [50]. Les particules métalliques à haut facteur de forme sont moins étudiées. Un nombre plus restreint de travaux [20], [42], [51] a traité de l'introduction de nanofils métalliques dans des polymères et autres matériaux organiques pour en augmenter la conductivité thermique. Quelques exemples sont présentés dans la Figure 8.

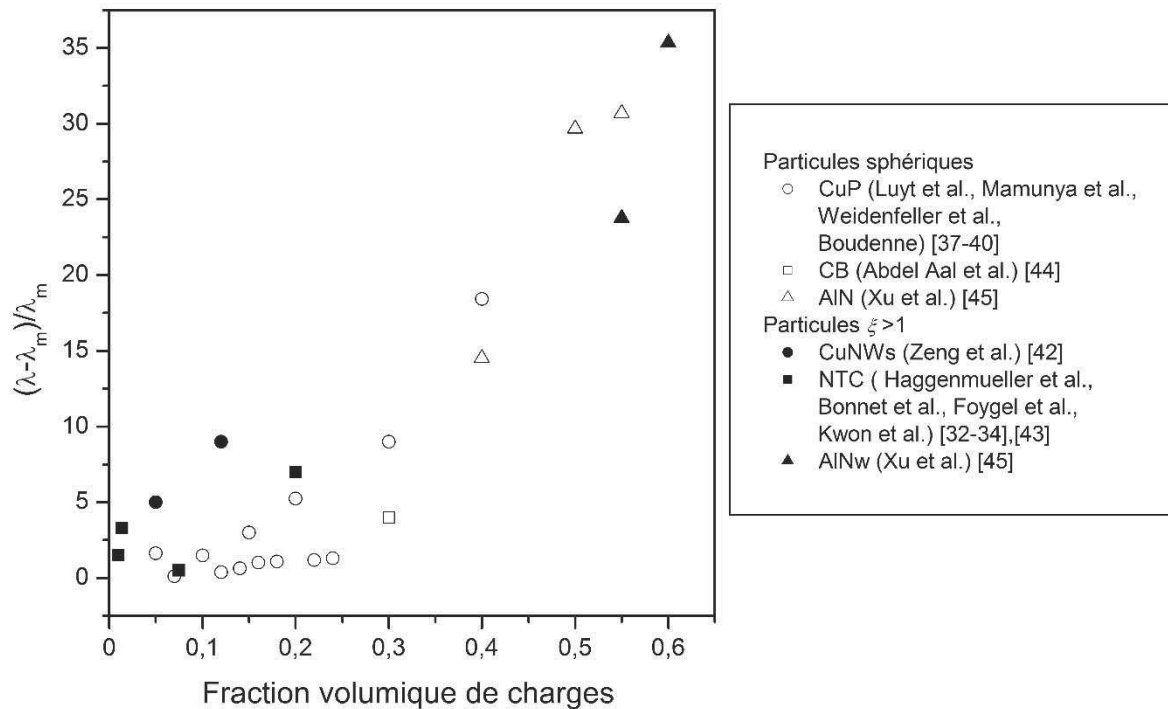


Figure 8- Augmentation de la conductivité thermique de polymères chargés avec des particules de facteurs de forme différents.

Nous pouvons remarquer que la conductivité thermique des composites contenant des particules à haut facteur de forme (nanotubes, nanofils) est généralement plus élevée que ceux contenant des particules sphériques. En particulier, les valeurs de conductivité thermique obtenues avec les nanotubes [32]–[34], [43] sont supérieures à la conductivité thermique obtenue avec le noir de carbone [44]. Dans le cas des particules métalliques, l'ensemble des données expérimentales concernant les composites chargés avec des particules de cuivre (CuP) [37]–[40] est inférieur aux valeurs obtenues avec les nanofils de cuivre (CuNWs) [42]. Dans leur étude sur les composites PVDF/AlN, Xu et al. [45] comparent le nitrure d'aluminium sous forme de feuillets (AlNw) et de particules sphériques. Dans ce cas, l'influence d'un facteur de forme plus élevé n'est pas visible. D'autres paramètres entrent en jeu, notamment la qualité de la dispersion des particules à des fractions volumiques élevées.

Tout comme l'impact de la nature et de la taille des particules, l'influence positive d'un facteur de forme élevé peut être masquée par une mauvaise dispersion et des résistances thermiques aux interfaces charges/matrice élevées. Si l'utilisation de particules de haut facteur

de forme permet d'optimiser la conductivité thermique dans les composites, il est important de maîtriser leur orientation dans le polymère par rapport au flux thermique.

III.3.2.3. Orientation des charges

L'orientation des charges à haut facteur de forme par rapport au flux thermique est un paramètre important à maîtriser lorsque l'on souhaite optimiser leur utilisation. Selon l'application, elles sont préférablement orientées aléatoirement afin de développer un réseau conducteur dans les trois dimensions pour un taux de charges le plus faible possible, ou orientées dans la même direction si une conductivité thermique maximale dans cette direction est désirée. Lorsque l'on souhaite réaliser une orientation aléatoire des particules de haut facteur de forme, il est important que le procédé de mise en forme de l'échantillon ne favorise pas l'orientation dans le plan (pressage) ou dans une direction (extrusion). L'orientation des particules dans un composite se met en place lors de l'élaboration. Razeeb et al. [20] font croître in situ des fils d'argent dans une membrane de polycarbonate poreuse et obtiennent ainsi une conductivité thermique pour 20 %vol d'argent de $86 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, proche de la valeur estimée par le modèle parallèle. Dans le but d'améliorer les propriétés thermiques de certains constituants des combinaisons spatiales composés d'un copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA), Ghose et al. [52] étudient l'influence de l'orientation de nanofibres (NFC) et de nanotubes de carbone sur la conductivité thermique du composite. Ils orientent des charges lors du procédé d'extrusion du polymère sous forme de tubes et de rubans. La conductivité thermique d'un composite EVA/NTC chargé à 20 %m dans la direction parallèle aux nanotubes est de $2,32 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ contre $0,55 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ lorsqu'ils sont aléatoirement orientés. Elle est de $1,95 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour les composites EVA/NFC alignées chargés à 20 %m. Dans le cas de particules de facteur de forme plus faible, il est possible de structurer la dispersion des charges par l'action d'un champ magnétique lors de la mise en œuvre du composite. Les particules sont soit intrinsèquement paramagnétiques, soit recouvertes ou fonctionnalisées avec des éléments paramagnétiques. La structuration de ces particules sous l'effet d'un champ magnétique développe une conductivité thermique maximale dans la direction parallèle au champ. Kim et al. [53] déposent une couche de Fe_3O_4 sur des particules de nitrure de bore et réalisent des composites polyépoxy/BN- Fe_3O_4 structurés chargés à 30 %vol. La conductivité thermique mesurée dans la direction parallèle au champ magnétique appliqué est de $3,44 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ contre $1,76 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ dans le cas des composites non structurés. L'utilisation de plaquettes de nickel a été étudiée dans le polyépoxy par Solis et al. [54]. Pour un taux de charges de

11,5 %vol, la conductivité thermique du matériau structuré mesurée parallèlement au champ magnétique appliqué est de $2,4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Elle est de $0,8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pour les plaquettes aléatoirement dispersées. Boudenne et al. [55] réalisent l'alignement de particules sphériques de nickel dans un polysiloxane, et obtiennent, pour un composite chargé à 10 %vol, une conductivité thermique dans la direction de l'alignement égale à $0,8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ contre $0,4 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ dans le cas de composites non structurés.

Chapitre 2 - Méthodes expérimentales

I. Analyse de la stabilité thermique et de la structure physique

Les méthodes d'analyse de cette partie ont permis de déterminer l'influence de l'introduction des particules métalliques sur la stabilité thermique et la structure physique du PEEK.

I.1. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet, par le suivi de l'évolution de la masse d'un échantillon soumis à un programme de température, de déterminer les températures de dégradation (en dynamique) ou la cinétique de dégradation (en isotherme) de ses constituants. Dans cette étude, les analyses ont été réalisées sur le TGA Q50 de Thermal Analysis Instruments sous un flux d'azote et sous flux d'air sec.

Les températures de dégradation des composites PEEK/Ag ont été prises à l'onset et maximum de la dérivée du signal lors de la chauffe, avec une rampe de $10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$, depuis la température ambiante jusqu'à 1000°C .

I.2. Analyse calorimétrique diatherme passive

Le calorimètre différentiel 2920 de Thermal Analysis Instruments (ACD) a été utilisé pour étudier l'influence de l'introduction de particules d'argent sur la structure physique du PEEK. L'échantillon encapsulé dans une coupelle en aluminium, et une référence constituée d'une coupelle en aluminium vide de masse égale (au dixième de milligramme près), sont placés dans une enceinte thermostatée. Le système (échantillon + référence) est soumis à un programme de température, et la différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée. L'équation de Fourier appliquée aux échanges thermiques entre le système et le thermostat, permet de lier la différence de température et le flux de chaleur différentiel, entre l'échantillon et la référence. Les températures et enthalpies caractéristiques des transitions de phase du polymère, ont été déduites de l'analyse des thermogrammes selon le protocole suivant :

- L'échantillon est porté au-delà de la température de fusion du polymère puis refroidi à $10^{\circ}\text{C. min}^{-1}$. L'analyse des thermogrammes est ensuite réalisée lors de la chauffe

à la même vitesse. Les températures et enthalpies sont moyennées sur trois cycles consécutifs.

- La température de transition vitreuse est prise au point d'inflexion du thermogramme associé au saut de capacité calorifique.
- La température de fusion du polymère est prise au maximum du pic endothermique associé.
- Le taux de cristallinité est calculé grâce à l'équation suivante :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cf}}{(1 - w) \times \Delta H_{f\infty}} \quad 25$$

Dans l'équation 25, ΔH_f est l'enthalpie de fusion du polymère, ΔH_{cf} est l'enthalpie de cristallisation froide, w est la fraction massique de polymère dans le composite et $\Delta H_{f\infty}$ l'enthalpie de fusion d'un « polymère théorique » 100 % cristallin. Pour le PEEK, $\Delta H_{f\infty} = 130 \text{ J. g}^{-1}$ [56].

II. Détermination de la conductivité électrique

II.1. Conductivité électrique en régime dynamique

La conductivité électrique dynamique $\sigma^*(\omega)$ a été étudiée par spectroscopie diélectrique dynamique (SDD). Les mesures de conductivité électrique ont été réalisées sur l'analyseur d'impédance gain/phase Solartron SII260 couplé au spectromètre large bande Novocontrol BDS 4000.

Les polymères et les composites polymères/particules métalliques, ne sont pas des diélectriques parfaits. Lorsqu'un champ électrique variable $E^*(\omega)$ leur est appliqué, la densité de courant résultante $J^*(\omega)$ peut se décomposer en une partie associée à la mobilité des charges libres J_C^* , et une partie associée à la contribution des charges liées J_D^* . Il est possible de déterminer $\sigma^*(\omega)$ à partir des relations suivantes :

$$J_D^* = \varepsilon^* \frac{dE^*}{dt} \quad 26$$

$$J_C^* = \sigma_{DC} E^* \quad 27$$

$$J^* = J_C^* + J_D^* = \sigma_{DC} E^* + i\omega \varepsilon^* E^* \quad 28$$

$$\sigma^*(\omega) = \frac{J^*}{E^*} = (\sigma_{DC} + \omega \varepsilon''(\omega)) + i\omega \varepsilon'(\omega) \quad 29$$

Les parties réelle et imaginaire de la conductivité électrique dynamique sont :

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad 30$$

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \omega \varepsilon''(\omega) \quad 31$$

$$\sigma''(\omega) = \omega \varepsilon'(\omega) \quad 32$$

II.2. Conductivité électrique en régime statique

La conductivité électrique statique du PEEK et de ses composites a été déterminée dans le but d'étudier le phénomène de percolation électrique. La partie réelle de la conductivité électrique dynamique (équation 31) permet d'obtenir une estimation à basse fréquence de la conductivité électrique statique σ_{DC} . D'après les travaux de Jonscher et al. [57], [58], la réponse diélectrique d'un solide désordonné en fonction de la fréquence suit une loi appelée « Réponse diélectrique universelle », avec une fréquence critique notée ω_c . En deçà de ω_c , la partie réelle de la conductivité électrique est proche de σ_{DC} et au-delà elle suit une loi puissance, tel que :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_{AC}(\omega) \equiv \sigma_{DC} + A\omega^s \quad 33$$

Avec, de part et d'autre de ω_c :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} \text{ pour } \omega < \omega_c \quad 34$$

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{AC}(\omega) \propto \omega^s \text{ pour } \omega > \omega_c \quad 35$$

Dans l'équation 33, le facteur A dépend de la température et l'exposant s dépend à la fois de la température et de la fréquence. Il est estimé qu'à très basse fréquence, le terme $A\omega^s$ tend vers zéro donc que $\sigma'(\omega \rightarrow 0) \approx \sigma_{DC}$. En se plaçant à 10^{-2} Hz, la réponse diélectrique du matériau est considérée comme instantanée, la conductivité électrique statique est donc approximée par :

$$\sigma'(10^{-2} \text{ Hz}) \approx \sigma_{DC} \quad 36$$

La détermination de la conductivité électrique statique a été réalisée à 20°C sur des échantillons dont l'impédance est supérieure à 10Ω . Des échantillons cylindriques d'environ $500 \mu\text{m}$ d'épaisseur et des électrodes de 10 mm de diamètre ont été utilisés.

Pour les échantillons dont l'impédance est inférieure à 10Ω , la résistance électrique a été déterminée par un ohmmètre Keithley 2420 dans la configuration quatre fils. L'échantillon est placé entre deux électrodes aux bornes desquelles est généré un courant continu d'intensité I_{DC} connue et maintenue constante. En parallèle, un voltmètre de résistance électrique infinie devant celle de l'échantillon, mesure la chute de tension U_{DC} aux bornes de l'échantillon. La conductivité électrique s'obtient par la relation :

$$\sigma_{DC} = \frac{e I_{DC}}{S \cdot U_{DC}} \quad 37$$

Où e est l'épaisseur de l'échantillon, S sa surface

Les mesures ont été réalisées à température ambiante sur des échantillons cylindriques sur les faces desquels a été appliquée une fine couche de laque d'argent afin d'uniformiser le contact entre l'échantillon et les électrodes.

III. Détermination des paramètres associés aux transferts thermiques

III.1. Analyse calorimétrique diatherme (ACD) passive modulée en température

Le calorimètre différentiel 2920 de Thermal Analysis Instruments permet de réaliser une modulation de la température du thermostat lors d'une isotherme ou d'une rampe linéaire (ACD modulée). Ce dispositif a été utilisé pour déterminer la capacité calorifique massique (définition en annexe 1) et la conductivité thermique des composites.

Le principe de l'ACD modulée a été introduit dans les années 1990 par Reading et al. [59], [60], la méthode de détermination de la capacité calorifique des polymères, affinée par Wunderlich et al. [61], [62], et commentée par de nombreux auteurs [63]–[65]. En ACD modulée, un échantillon est soumis à un profil de température sinusoïdal. Le flux de chaleur différentiel entre l'échantillon et la référence est également sinusoïdal, avec une amplitude différente de la température du thermostat, et déphasé. Il est alors possible de séparer les composantes du flux de chaleur en phase et hors phase avec la température du thermostat. La composante en phase correspond à la contribution de la capacité calorifique de l'échantillon, la composante hors phase correspond à des phénomènes qui dépendent à la fois du temps et de la température. Cette observation peut être traduite mathématiquement par l'expression suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad 38$$

Flux total *'en phase'* *'hors phase'*

Pour la suite, nous considérons que le terme $f(T, t)$ est nul. En effet, en l'absence d'évènement dissipatif (transitions de phase, polymérisation, relaxations enthalpiques) la composante hors phase est nulle.

III.1.1. Transferts thermiques dans un calorimètre diatherme différentiel

Dans un calorimètre diatherme différentiel, par opposition au calorimètre adiabatique, les échanges thermiques entre le thermostat et l'échantillon (ou la référence) sont favorisés et peuvent être décrits par la loi de Newton :

$$\frac{dQ}{dt} = K(T_t - T(t)) \quad 39$$

Où K est la constante de Newton, qui représente les coefficients d'échanges thermiques par conduction, convection et rayonnement en $W \cdot K^{-1}$. La température du thermostat est T_t et celle de l'échantillon (ou référence) est T .

En combinant l'équations 39 et la définition de la capacité calorifique nous obtenons :

$$T_t - T = \frac{C_p}{K} \frac{dT}{dt} \quad 40$$

| Coté échantillon | | Coté référence | |
|---|----|---|----|
| $T_t - T_e = \frac{C_{p,e}}{K} \frac{dT_e}{dt}$ | 41 | $T_t - T_r = \frac{C_{p,r}}{K} \frac{dT_r}{dt}$ | 42 |

L'indice e désigne l'échantillon et l'indice r la référence. L'échantillon se compose du matériau à analyser de capacité calorifique mc_p encapsulé dans une coupelle en aluminium de capacité calorifique C_p' . La capacité calorifique de l'échantillon s'écrit :

$$C_{p,e} = mc_p + C_p' \quad 43$$

La référence est constituée d'une coupelle en aluminium vide de capacité calorifique C_p' , ce qui donne :

$$C_{p,r} = C_p' \quad 44$$

La différence de température entre l'échantillon et la référence, qui correspond à la grandeur mesurée s'écrit donc :

$$\Delta T = T_r - T_e = \frac{mc_p}{K} \frac{dT_e}{dt} - \frac{C_p'}{K} \frac{d\Delta T}{dt} \quad 45$$

Cette équation est l'équation différentielle à la base de l'analyse calorimétrique diatherme pour la détermination de la capacité calorifique.

III.1.1.1. Résolution dans le cas d'un profil de température linéaire

Dans le cas d'une analyse calorimétrique différentielle classique, la température du thermostat s'écrit :

$$T_t(t) = T_0 + qt \quad 46$$

Avec :

$$Q(t) = C_p(T(t) - T_0) \quad 47$$

À $t = 0$, $T = T_0$ et $Q(T_0) = 0$. En insérant les équations 39 dans l'équation 46 nous obtenons l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dQ}{dt} + K \frac{Q(t)}{C_p} - Kqt = 0 \quad 48$$

Dont la solution est

$$Q(t) = qtC_p - \frac{q}{K} C_p^2 (1 - e^{-Kt/C_p}) \quad 49$$

En divisant par C_p , la solution pour la température est :

$$T(t) = qt - \frac{q}{K} C_p (1 - e^{-Kt/C_p}) \quad 50$$

| Coté échantillon | | Coté référence | |
|---|----|---|----|
| $T_e(t) = qt - \frac{q}{K} C_{p,e} (1 - e^{-Kt/C_{p,e}})$ | 51 | $T_r(t) = qt - \frac{q}{K} C_{p,r} (1 - e^{-Kt/C_{p,r}})$ | 52 |

En reformulant l'équation 45 avec $\frac{dT_e}{dt}$ en fonction de $\frac{dT_r}{dt}$ et $\frac{d\Delta T}{dt}$, la détermination de la capacité calorifique d'un matériau en analyse calorimétrique diatherme classique correspond à la résolution de l'équation suivante :

$$mC_p = \frac{K\Delta T}{q} + (C_p' + \frac{K\Delta T}{q}) \times \frac{\frac{d\Delta T}{dT_r}}{1 - \frac{d\Delta T}{dT_r}} \quad 53$$

Trois mesures sont nécessaires pour résoudre cette équation : une mesure pour laquelle l'échantillon est remplacé par une coupelle vide (détermination de C_p'), une mesure avec un étalon de capacité calorifique connu, classiquement le saphir Al_2O_3 (détermination de K) et enfin une mesure avec le matériau à analyser. Une condition nécessaire pour augmenter la précision de la mesure est d'appliquer une vitesse de chauffe élevée afin de maximiser ΔT . Il a

été montré que q devait être supérieure à $5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et pouvait atteindre $40^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ [61]. De ce fait, la précision est limitée par la possible création d'un gradient thermique au sein de l'échantillon.

III.1.1.2. Résolution dans le cas de l'ACD modulée, en quasi-isotherme.

Le fait de soumettre le système à un profil de température de type sinusoïdal permet d'améliorer la précision de la méthode [66]. La modulation de la température à une fréquence donnée, permet de faire écran aux signaux thermiques du calorimètre n'oscillant pas à la même fréquence. De plus, le profil de température sous-jacent constant, permet de réaliser des mesures en quasi-isotherme, au cours desquelles les propriétés thermiques du système ne varient pas, et ainsi de s'affranchir des corrections dues à la différence de vitesses de chauffe entre l'échantillon et la référence (deuxième terme de l'équation 53).

Dans ce cas, la température du thermostat est de la forme :

$$T_t = T_0 + A_{Tt} \sin(\omega t) \quad 54$$

T_0 est la température de l'isotherme sous-jacent, A_{Tt} est l'amplitude du signal et ω est la pulsation ($\omega = \frac{2\pi}{P}$). Le transfert de chaleur entre le thermostat et le système est caractérisé par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dQ}{dt} + \frac{Q(t)}{C_p} = KA_{Tt} \sin \omega t \quad 55$$

Dont la solution est :

$$Q(t) = \frac{KA_{Tt}}{\left(\frac{K}{C_p}\right)^2 + \omega^2} \left[\frac{K}{C_p} \sin \omega t - \omega \cos \omega t + \omega e^{-Kt/C_p} \right] \quad 56$$

Cette solution exprimée en fonction de la température est :

$$T(t) - T_0 = \frac{\frac{K}{C_p} A_{Tt}}{\left(\frac{K}{C_p}\right)^2 + \omega^2} \left[\frac{K}{C_p} \sin \omega t - \omega \cos \omega t + \omega e^{-Kt/C_p} \right] \quad 57$$

En régime établi, le terme exponentiel peut être négligé. De plus, cette équation peut être simplifiée en faisant apparaître les déphasages φ entre le thermostat et l'échantillon et ϵ entre le thermostat et la référence. Les températures mesurées au niveau de l'échantillon et de la référence sont alors :

| Coté échantillon | | Coté référence | |
|---|----|--|----|
| $T_e = T_0 + A_{Te} \sin(\omega t - \varphi)$ | 58 | $T_r = T_0 + A_{Tr} \sin(\omega t - \epsilon)$ | 59 |

L'écriture des températures sous leur forme complexe permet de simplifier la résolution du problème. Ainsi :

| Coté échantillon | | Coté référence | |
|---|----|--|----|
| $T_e = T_0 + A_{Te} i e^{-i(\omega t - \varphi)}$ | 60 | $T_r = T_0 + A_{Tr} i e^{-i(\omega t - \epsilon)}$ | 61 |

La différence de température ΔT devient :

$$\Delta T = A_{\Delta T} i e^{-i(\omega t - \delta)} \quad 62$$

Avec $\delta = \epsilon - \varphi$. En posant $\Phi = \epsilon - \delta$ et en insérant les équations 60 et 61 dans l'équation 45 nous obtenons :

$$\cos(\Phi) = \frac{K A_{\Delta T} C'_p}{A_{Te} (m C_p)} \quad 63$$

Et

$$\sin(\Phi) = \frac{A_{\Delta T} C'_p}{A_{Te} (m C_p)} \quad 64$$

Soit,

$$mc_p = \frac{A_{\Delta T}}{A_{Te}} K' \quad 65$$

Nous préférons l'expression suivante, exprimée par Wunderlich et al. [67], qui fait apparaître la proportionnalité entre la différence de température ΔT et le flux de chaleur différentiel :

$$c_p = \frac{A_{flux}}{A_{Te}} K_{Cp} \quad 66$$

A_{flux} est l'amplitude maximale du flux de chaleur normalisé à la masse de l'échantillon en (J. g⁻¹). La constante K_{Cp} est une constante de calibrage déterminée grâce à un étalon de saphir :

$$K_{Cp} = \frac{c_{p,saphir}^{littérature}}{c_{p,saphir}^{expérimental}} \quad 67$$

La capacité calorifique massique c_p d'un matériau est donc proportionnelle au ratio de l'amplitude du flux de chaleur et de l'amplitude de la température de l'échantillon.

III.1.2. Protocole expérimental.

La capacité calorifique massique des polymères et polymères chargés a été déterminée sur les cinq dernières minutes d'isothermes de vingt minutes, soit environ 3 périodes de modulation. L'amplitude de la modulation de la température du thermostat, ainsi que la masse des échantillons, ont été choisies afin d'avoir le maximum de signal. Une meilleure sensibilité est obtenue avec des échantillons de masse comprise entre 10 et 15 mg. Dans notre cas, la masse des échantillons de PEEK chargés de particules d'argent varie entre 6,1 mg et 29,7 mg compte tenu des forts taux massiques d'argent. Une grande amplitude de modulation est également requise. Nous avons choisi $A_{Ti} = 1^\circ\text{C}$, amplitude maximale paramétrable.

L'échantillon dans sa totalité doit suivre la modulation imposée par le thermostat. Hatta et Minakov [68] ont proposé le critère suivant pour définir l'épaisseur de l'échantillon e et la période de modulation P optimales afin d'obtenir une mesure de la capacité calorifique précise à 1 % :

$$k.e = \sqrt{\frac{\pi}{P\alpha}} \times e \leq 0.4 \quad 68$$

Dans leurs travaux, $\frac{1}{k}$ est défini comme la longueur de diffusion thermique et dépend de la période P et de la diffusivité thermique α . e est l'épaisseur de l'échantillon. Dans le cas du PEEK, en prenant une période de 100 secondes, l'épaisseur de l'échantillon² doit être inférieure à 965 μm . Pour les composites PEEK/Ag ayant une diffusivité thermique plus élevée cette épaisseur maximale est également plus élevée. De manière générale, l'épaisseur des échantillons est environ égale à 500 μm .

La constante de calibrage K_{Cp} a été déterminée pour chaque mesure dans les mêmes conditions expérimentales, avec un étalon de saphir de 24.6 mg. Nous avons également veillé à ce que les masses des coupelles en aluminium soient identiques à 0,1 mg près. Les valeurs de capacité calorifique présentées dans cette étude sont le résultat de la moyenne de 3 à 5 mesures pour chaque échantillon. Les mesures ont été réalisées pour les isothermes 20°C, 35°C, 50°C, 120°C, 180°C et 220°C.

III.1.3. Conductivité thermique

L'éloignement des conditions expérimentales idéales décrites dans le paragraphe précédent induisent un gradient thermique au sein de l'échantillon. Ce gradient thermique est la manifestation d'une conductivité thermique finie. La modélisation de ces conditions non-idéales permet de déterminer la conductivité thermique de l'échantillon. Afin de maintenir l'hypothèse du régime établi, le paramètre modifié est l'épaisseur de l'échantillon. La détermination de la conductivité thermique d'un matériau repose sur la mesure de sa capacité calorifique massique, dans les conditions précédemment décrites, et de sa capacité calorifique apparente $C_{p,app}$ réalisée sur un échantillon épais non encapsulé. Le lien entre la conductivité thermique, la capacité calorifique massique et la capacité calorifique apparente est établi par la résolution de l'équation de Fourier (Chapitre 1, équation 1) appliquée aux transferts thermiques entre l'échantillon épais et le calorimètre.

² En prenant $\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p} = \frac{0.25}{1300 \times 1050} = 1.83 \times 10^{-7} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$

L'échantillon épais est un cylindre de diamètre d et d'épaisseur e comme représenté dans la Figure 9. Lorsque sa base est soumise à un profil de température sinusoïdal, la température le long de l'axe x est de la forme :

$$T(x, t) = T_0 + T(x)ie^{-i\omega t} \quad 69$$

Avec

$$T(x) = \underbrace{Ae^{-x\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}}}}_{\text{Propagation de l'onde amortie à travers l'échantillon}} + \underbrace{Be^{x\sqrt{\frac{i\omega}{\alpha}}}}_{\text{Réflexion de l'onde depuis la face opposée}} \quad 70$$

Dans cette expression, α est la diffusivité thermique telle que $\alpha = \frac{\lambda}{\rho c_p}$. Les conditions aux limites sont les suivantes :

En $x = 0$, la température de l'échantillon suit celle du thermostat :

$$T(0, t) = T_t(t) = T_0 + A_{T_t}ie^{-i\omega t} \quad 71$$

En particulier les amplitudes sont égales soit,

$$T(0) = A_{T_t} \quad 72$$

En $x = e$, le flux de chaleur au travers de la face opposée à la base est nul :

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{x=e} = 0 \quad 73$$

Le gradient de température le long de l'axe x d'après la dérivée de l'équation 70 est :

$$\frac{dT(x)}{dx} = Z(i + 1)\{-Ae^{-x(1+i)Z} + Be^{x(1+i)Z}\} \quad 74$$

$$\text{Avec } Z = \sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}}$$

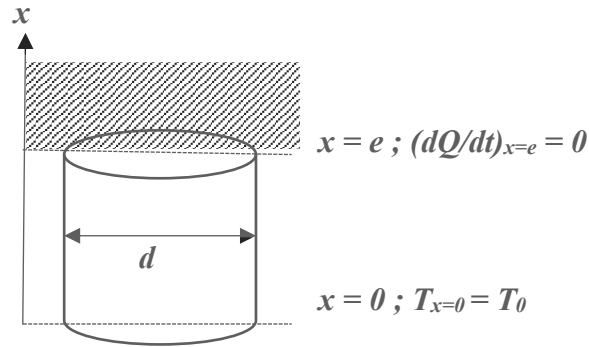


Figure 9-Représentation schématique d'un échantillon épais pour la détermination de la conductivité thermique par ACD-modulée

La loi de Fourier permet d'exprimer le gradient de température en fonction du flux de chaleur et donc de faire apparaître la conductivité thermique. Les développements mathématiques amenant à la résolution de cette équation sont détaillés dans une publication de Blaine et Marcus [69] et la démarche peut être résumée ainsi :

- Expression de la loi de Fourier en $x = 0$, avec S la section du cylindre et λ la conductivité thermique :

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{x=0} = -S\lambda \left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=0} = Z(i+1)(B-A) \quad 75$$

- Définition de la capacité calorifique apparente C_{app} dérivée par rapport au temps avec $\left(\frac{dT}{dt}\right)_{x=0} = i\omega A_{T_t} e^{-i\omega t}$

$$\left|\frac{dQ}{dt}\right|_{x=0} = C_{app} \left|\frac{dT}{dt}\right|_{x=0} = C_{app} \omega A_{T_t} \quad 76$$

- Détermination de A et B grâce aux conditions aux limites :

$$A = \frac{A_{T_t}}{1 + e^{-2Ze(1+i)}} \quad 77$$

Et

$$B = \frac{A_{T_t} e^{-2Ze(1+i)}}{1 + e^{-2Ze(1+i)}} \quad 78$$

L'insertion des constantes A et B dans l'équation 75 donne finalement :

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{x=0} = -\lambda SZA_{T_t}(1+i) \frac{-1 + e^{-2Ze(1+i)}}{1 + e^{-2Ze(1+i)}} \quad 79$$

En passant par l'expression de $\left|\frac{dQ}{dt}\right|_{x=0}^2$:

$$\left|\frac{dQ}{dt}\right|_{x=0}^2 = 2(\lambda SZA_{T_t})^2 \frac{1 - 2 \cos(2Ze) e^{2ze} + e^{4Ze}}{1 + 2 \cos(2Ze) e^{2ze} + e^{4Ze}} \quad 80$$

En remarquant que le terme e^{4Ze} est très supérieur à 1 pour des conductivités thermiques faibles³, et en explicitant l'expression de Z et de α , nous obtenons par combinaison des équations 76 et 80 :

$$SA_{T_t} \sqrt{\lambda \omega c_p \rho} = C_{app} \omega A_{T_t} \quad 81$$

Pour finalement obtenir l'expression de la conductivité suivante :

$$\lambda = \frac{\omega C_{app}^2}{c_p \rho S^2} \quad 82$$

- Détermination du facteur correctif des pertes latérales.

La validité de l'expression 82 est soumise à l'hypothèse d'un flux unidirectionnel. Il est donc nécessaire d'estimer le flux thermique « perdu » à travers la surface latérale du cylindre. Notons que le flux observé est égal à la somme du flux transversal et du flux latéral avec :

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_s = DSZA_{T_t}(1+i) \quad 83$$

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_t = \lambda_t SZA_{T_t}(1+i) \quad 84$$

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_0 = \lambda_o SZA_{T_t}(1+i) \quad 85$$

³ Selon la référence [69], e^{4ZL} varie entre 40 et 3000 rendant la méthode applicable pour des conductivités thermiques comprises entre 0,15 et 1,1 W.m⁻¹. K⁻¹. Simon et al. [64] contredisent cette affirmation et indiquent que l'erreur faite est inférieure à 10 % uniquement pour les valeurs de e^{4ZL} supérieures à 1177, ce qui correspond pour un échantillon de 3.5 mm avec une période de 100 s, à une diffusivité thermique maximum de 0.12 mm².s⁻¹

D est le facteur correctif des pertes latérales, λ_t , la conductivité thermique dans le sens transverse (celle que nous souhaitons déterminer) et λ_0 la conductivité thermique effectivement observée. En écrivant que,

$$\left| \frac{dQ}{dt} \right|_0^2 = \left| \left(\frac{dQ}{dt} \right)_s + \left(\frac{dQ}{dt} \right)_t \right|^2 \quad 86$$

Nous obtenons :

$$\frac{\lambda_t}{\lambda_0} = \frac{\lambda_t^2}{(\lambda_t + D)^2} \quad 87$$

Donc en résolvant cette équation pour D ,

$$D = \sqrt{\lambda_0 \lambda_t} - \lambda_t \quad 88$$

Il a été montré qu'à conditions expérimentales et épaisseur d'échantillon identiques, le facteur correctif D ne varie pas d'un matériau à l'autre, si la conductivité thermique reste dans la gamme d'application. D est donc déterminé grâce à un matériau étalon dont la conductivité thermique est bien connue. La conductivité thermique corrigée est donnée par :

$$\lambda_t = \frac{1}{2} (\lambda_0 - 2D + \sqrt{\lambda_0^2 - 4D\lambda_0}) \quad 89$$

La capacité calorifique apparente des polymères et polymères chargés a été déterminée avec les mêmes paramètres de modulation que pour la détermination de la capacité calorifique massique (voir III.1.2). Les échantillons sont des cylindres d'épaisseur variant entre 2,9 mm et 3.8 mm et de diamètre égal à 6 mm, disposés sur un disque d'aluminium de 50 μm et de même diamètre. Le même disque d'aluminium sert de référence. Le facteur correctif D est déterminé grâce à un étalon de polystyrène avant chaque mesure dans les mêmes conditions. Le polystyrène a été sélectionné car sa conductivité thermique est très faible (correction maximale) pour un polymère et bien connue sur une large gamme de températures. Les mesures ont été réalisées à 20°C. Les résultats présentés dans cette étude sont la moyenne de trois à cinq mesures pour chaque échantillon.

III.2. Méthode expérimentale des plaques chaudes gardées

La méthode des plaques chaudes gardées permet de déterminer la conductivité thermique d'un échantillon par la résolution directe de l'équation de Fourier. La Figure 10 représente schématiquement le dispositif de mesure. L'échantillon d'épaisseur e , est placé entre deux plaques métalliques (plaque chaude et plaque froide) dont les températures de surface (T_1 et T_2) sont relevées par des thermocouples. Un gradient de température est créé au travers de l'empilement et le flux de chaleur supposé unidirectionnel dQ/dt est mesuré par un calorimètre placé sous la plaque froide. L'ensemble de l'empilement est placé dans un thermostat (garde active) porté à la température de la mesure.

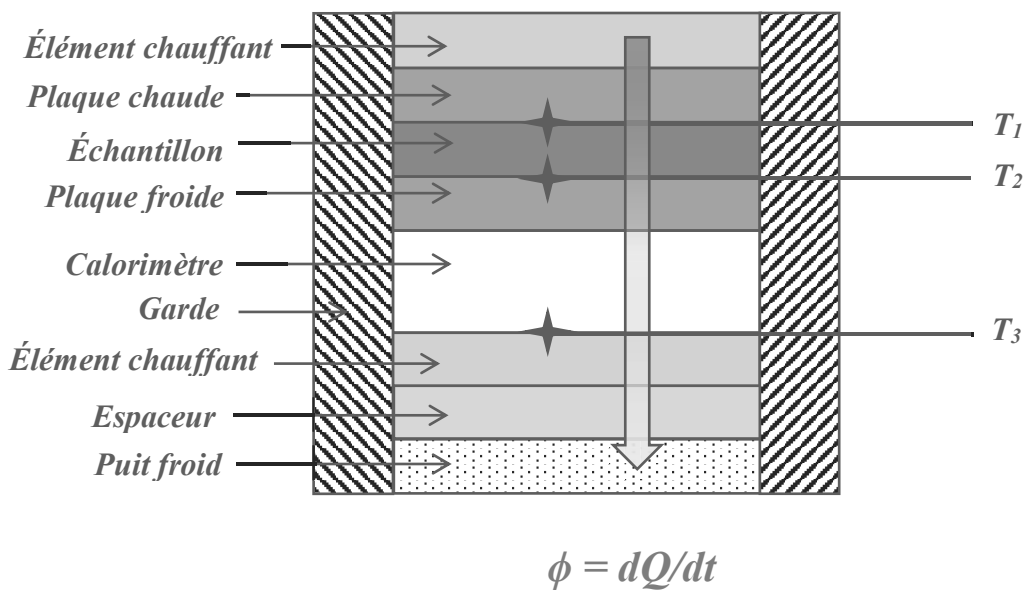


Figure 10- Représentation schématique du dispositif des plaques chaudes gardées.

La résistance thermique de l'échantillon $R_{éch}$ est déterminée grâce à la relation suivante :

$$R_{éch} = F \frac{T_1 - T_2}{T_2 - T_3} - R_{int} \quad 90$$

F est un facteur de calibrage associé au calorimètre et R_{int} est la résistance interne du dispositif. Ces deux paramètres sont déterminés lors de l'étape de calibrage. En réalisant la mesure sur au moins trois étalons de résistances thermiques différentes, nous pouvons tracer $R_{éch}$ en fonction $(T_1 - T_2) / (T_2 - T_3)$. Nous obtenons une droite dont la pente est F et l'ordonnée à l'origine est $-R_{int}$. La conductivité thermique de l'échantillon s'obtient par la relation

$$\lambda_{éch} = \frac{e}{R_{éch}}$$

Les mesures de conductivité thermique ont été réalisées sur l'analyseur DTC 300 de Thermal Analysis Instrument. Les échantillons cylindriques ont un diamètre de 50 mm et une épaisseur supérieure à 2 mm. Afin de minimiser les résistances thermiques de contact, les deux faces de l'échantillon ont été recouvertes d'une couche de pâte thermique (silicone/alumine). Le calibrage a été réalisé avec des étalons de Vespel (polyimide de chez Dupont) et d'acier inoxydable dans les mêmes conditions, sur chaque gamme de température. Les mesures ont été réalisées aux isothermes 25°C, 50°C, 80°C, 160°C, 180°C et 220°C. Les résultats présentés sont la moyenne de trois à cinq mesures pour chaque échantillon.

III.3. Méthode expérimentale de l'impulsion laser

L'Analyseur LFA 447 Netzsch (Laser Flash Analysis) a été utilisé pour déterminer la diffusivité thermique des composites. L'échantillon est exposé à une impulsion laser en face avant. Un détecteur placé en face arrière permet de suivre l'évolution de la température de l'échantillon en fonction du temps. La diffusivité thermique a été calculée à partir du temps de demi-montée du thermogramme selon le modèle de Cape-Lehman [70]. Ce modèle tient compte des corrections dues aux pertes radiatives et à l'impulsion laser de durée finie.

La Figure 11 représente l'évolution de l'incrément de température en face arrière en fonction du temps réduit t/t_c où t_c est le temps nécessaire au signal incident pour traverser l'échantillon. t_c est donc lié à la diffusivité thermique par la relation suivante :

$$t_c = \frac{e^2}{\pi^2 \alpha} \quad 91$$

Les courbes numérotées de ① à ④ correspondent à des valeurs de Y croissantes où Y représente les pertes radiatives :

$$Y(x, r) = \frac{4\sigma E_x T_0^3}{\lambda} e + \left(\frac{e}{R}\right)^2 \frac{4\sigma E_r T_0^3}{\lambda} R. \quad 92$$

Avec x la position axiale, r la position radiale, σ constante de Stefan-Boltzmann, E_x et E_r les émissivités axiales et radiales, T_0 la température de la mesure, e l'épaisseur de l'échantillon et R son rayon.

La courbe ① représente le cas où les pertes radiatives sont nulles. Nous remarquons que t/t_c est environ égal à 1,37 pour $\delta(a,t)/\delta_{\max} = 0,5$. En effet, lorsque les pertes radiatives sont

négligées, la diffusivité thermique se déduit de l'équation suivante introduite par Parker et al. en 1961 [71]:

$$\alpha_{Parker} \approx 1,37 \frac{e^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad 93$$

Lorsque Y augmente la valeur de $t_{1/2}/t_c$ diminue et l'expression 93 n'est plus valide. La méthode de Cape-Lehman consiste donc à estimer une valeur de α grâce à l'expression de Parker, puis d'en déduire une estimation de $Y(r,t)$ et d'ajuster la valeur de α par itérations. L'effet des pertes radiatives est plus important à haute température. L'erreur faite en les négligeant est inférieure à 5 % lorsque Y est inférieur à $5 \cdot 10^{-2}$.

Dans le modèle initial de Parker, l'impulsion laser est assimilée à une impulsion de Dirac. En réalité, la durée de celle-ci (notée τ) est non nulle. Les thermogrammes de la Figure 11 sont translatés vers la droite lorsque τ augmente, ce qui a pour effet d'augmenter la valeur de $t_{1/2}/t_c$. L'effet de la correction de la durée de l'impulsion laser est prédominante à très faible température : τ peut devenir du même ordre de grandeur que t_c .

Dans cette étude, les échantillons sont des parallélépipèdes de section carrée de côté 10 mm et d'épaisseur supérieure à 2 mm recouverts sur les deux faces d'une couche de graphite. Les mesures ont été réalisées aux isothermes 25°C, 50°C, 80°C, 120°C, 160°C, 180°C et 250°C. Les résultats présentés sont la moyenne de trois impulsions pour chaque isotherme.

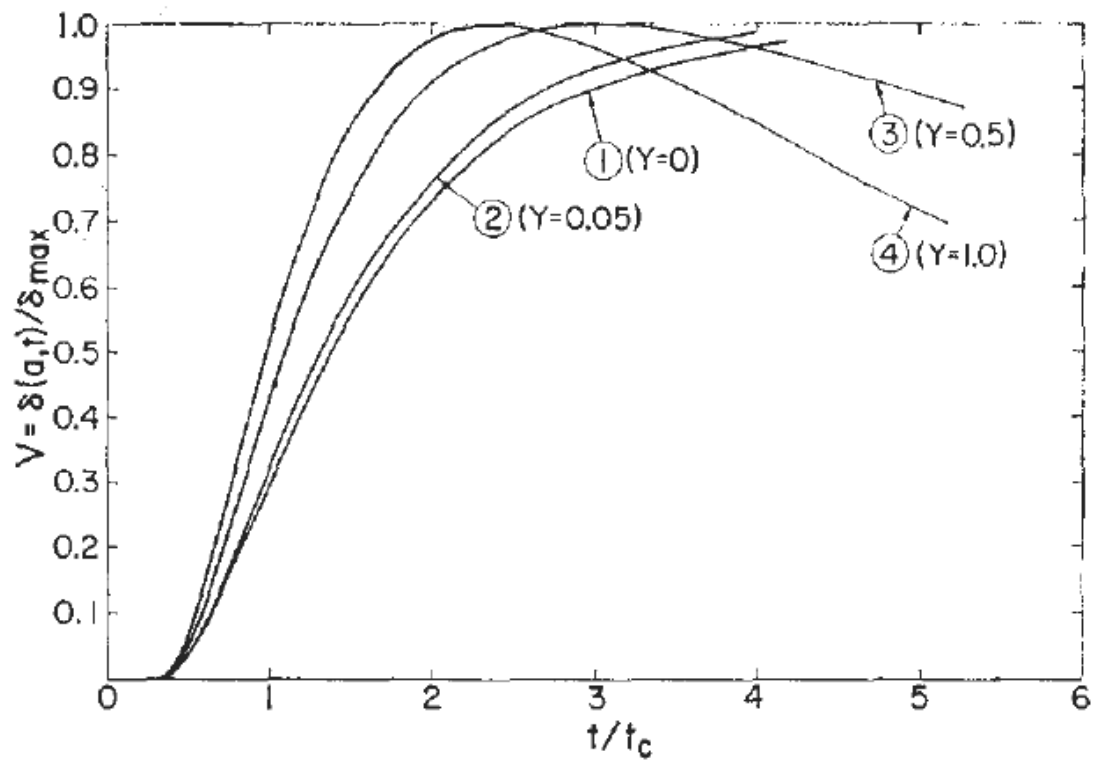


Figure 11-Évolution de l'incrément de température en face arrière, $\delta(a,t)/\delta_{max}$ en fonction du temps réduit t/t_c , d'après Cape et Lehman [70] Les courbes numérotées de ① à ④ représentent une valeur de Y croissante. Y correspond aux pertes radiatives.

Chapitre 3 - Élaboration et analyse physico-chimique des composites submicroniques PEEK/Ag

Cette partie est consacrée à la description du protocole d'élaboration des composites ainsi qu'à l'étude de l'influence des particules d'argent submicroniques sur les propriétés physico-chimiques du PEEK. La stabilité thermique, la structure physique et les propriétés électriques des composites PEEK/Ag seront analysées.

I. Élaboration des composites submicroniques

I.1. Matrice PEEK

Le polyétheréthercétone (PEEK) est un polymère thermoplastique thermostable de la famille des polyaryléthercétone (PAEK) dont l'unité constitutive est rappelée ci-dessous.

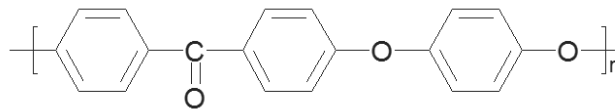


Figure 12-Unité constitutive du PEEK

Il s'agit d'un polymère de structure aromatique linéaire, qui lui confère des propriétés thermiques et mécaniques élevées. Il se situe dans la catégorie des polymères haute performance. Il est utilisé pour des applications aéronautiques et spatiales : composants hydrauliques pour kérosène, protections thermiques et mécaniques de câbles, équipements d'intérieur de cabines, et pièces structurales. Le grade utilisé se présente sous forme de poudre fine, il est fourni par Victrex. Ses caractéristiques usuelles sont reportées dans le Tableau 2 :

| Propriétés | Valeur |
|--|--------|
| Diamètre des particules d_{50} (μm) | 50 |
| Masse volumique ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ à 23°C) | 1,3 |
| Température de fusion ($^\circ\text{C}$) | 343 |

Tableau 2- Caractéristiques de la poudre PEEK (150 PF) d'après les données du fournisseur

I.2. Particules submicroniques d'argent

I.2.1. Particules submicroniques sphériques

Les particules d'argent sphériques (AgNP) de Sigma Aldrich (grade 576832) ont été sélectionnées pour cette étude. Elles se présentent sous forme pulvérulente et leur diamètre est inférieur à 100 nm.

I.2.2. Fils submicroniques

Les fils d'argent submicroniques (AgNWs) ont été réalisés par croissance cristalline en milieu polyol. Le protocole d'élaboration et la caractérisation des fils submicroniques sont détaillés dans la thèse de Luis Quiroga Cortes [72]. La robustesse du procédé permet d'atteindre des fils submicroniques d'argent purs, de haut facteur de forme, en grande quantité. Leur diamètre moyen est égal à 180 nm et leur longueur moyenne est égale à 40 μm . Le facteur de forme expérimental ($\xi = \frac{\text{Longueur}}{\text{Diamètre}}$) est d'environ 220. Les fils sont conditionnés en suspension dans l'éthanol.

Les images de microscopie électronique à balayage⁴ des particules submicroniques d'argent utilisées sont présentées sur la Figure 13 :

⁴ Les images de microscopie présentées dans cette étude ont été réalisées au Centre de Microcaractérisation Raymond Castaing sur un microscope électronique à balayage à émission de champ JSM-6700F en mode de détection des électrons rétrodiffusés avec une tension d'accélération de 10 kV. Les observations ont été réalisées sur des cryofractures d'échantillons cylindriques perpendiculairement à leur surface et sur les particules dispersées.

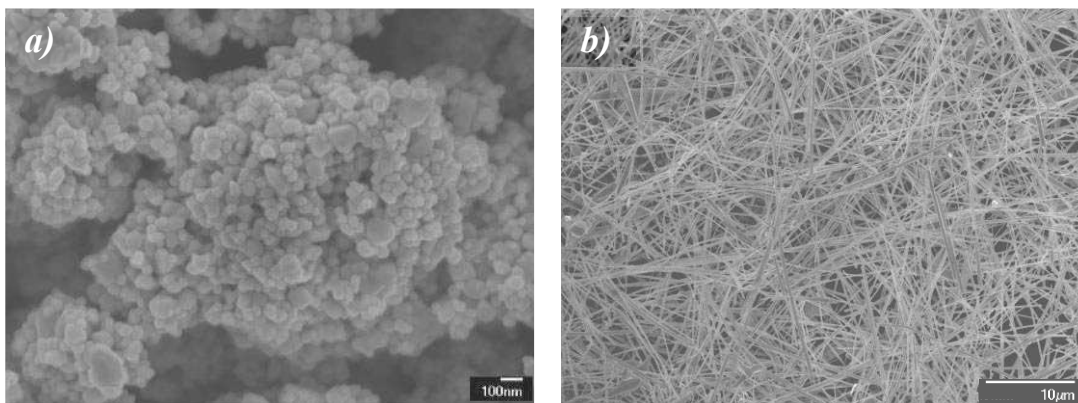


Figure 13-Images de microscopie électronique à balayage des particules submicroniques d'argent. a) Particules sphériques ; b) Fils.

I.3. Protocole d'élaboration des composites submicroniques PEEK/Ag

Le choix du protocole d'élaboration s'est porté sur l'homogénéisation en voie fondue. Afin de ne pas orienter les fils dans une direction préférentielle, le procédé de mise en forme par extrusion a été exclu. Le procédé de moulage sous pression lui a été préféré. Les composites PEEK/AgNP et PEEK/AgNWs ont été élaborés à iso-procédé dans un souci de cohérence.

La première étape de l'élaboration des composites PEEK/Ag est la pré-dispersion des particules d'argent dans l'éthanol. Les particules sphériques sont vigoureusement dispersées dans l'éthanol grâce à une canne à ultra-sons pendant une minute afin de casser la majorité des agrégats. Les fils submicroniques ayant tendance à s'enchevêtrer, ils ont bénéficié d'une dispersion plus douce : manuelle dans un premier temps puis par immersion du flacon les contenant dans un bain à ultra-sons pendant quelques secondes.

La poudre de PEEK est ensuite ajoutée à la suspension des particules dans l'éthanol. Le mélange est de nouveau dispersé dans le bain à ultra-sons. L'éthanol est évaporé dans un évaporateur rotatif et la poudre composite récupérée.

Cette poudre est mise en forme à 380°C pendant 15 minutes sous une pression d'environ 0,5 MPa⁵ et 10 MPa⁶. Pour les composites PEEK/AgNP, un film de composite est réalisé, puis découpé en granulés qui serviront de base à l'élaboration des échantillons cylindriques. Dans

⁵ Pour les échantillons de petite taille, destinés aux analyses DSC, SDD et Impulsion laser

⁶ Pour les échantillons de plus grande taille, destinés aux analyses par la méthode des plaques chaudes gardées

le cas des composites PEEK/AgNWs les échantillons sont mis en forme directement depuis l'état de poudre. Les différentes étapes de l'élaboration sont représentées sur la Figure 14 :

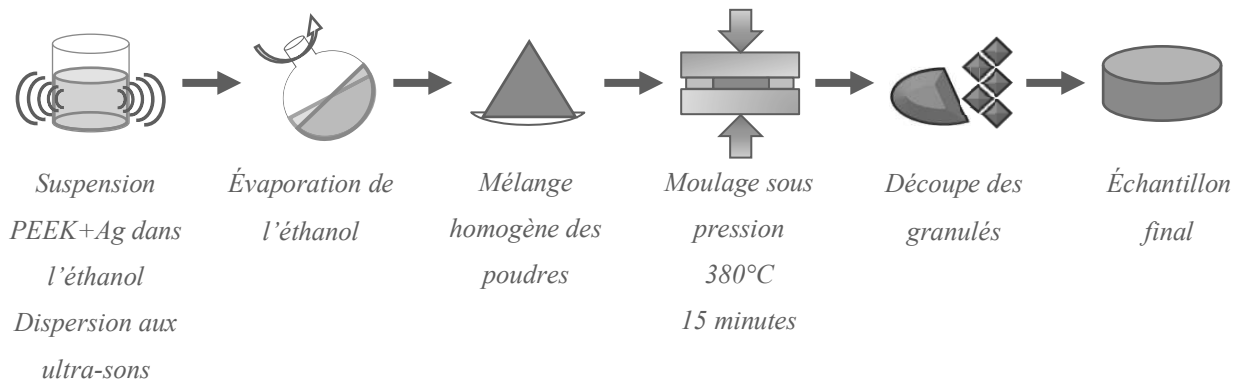


Figure 14-Schéma des différentes étapes de l'élaboration des composites PEEK/Ag.

I.4. Composition

Le taux volumique d'argent dans les composites estimé à partir de leur masse volumique et la correspondance entre taux volumique et taux massique sont présentés respectivement sur la Figure 15 et la Figure 16. Notons que le taux volumique est utilisé pour exprimer les conductivités électrique et thermique alors que la capacité calorifique est exprimée en fonction du taux massique. Les composites PEEK/AgNP ont été élaborés avec des taux volumiques d'argent de 1,3 %vol (9,5 %m) à 27,3 %vol (74,9%*m*) et les composites PEEK/AgNWs pour des taux volumiques de 0,5 %vol (4,3 %m) à 7,8 %vol (41,1 %m). Le détail des mesures de masse volumique et la détermination des taux volumiques / massiques sont reportés en annexes 2 et 3.

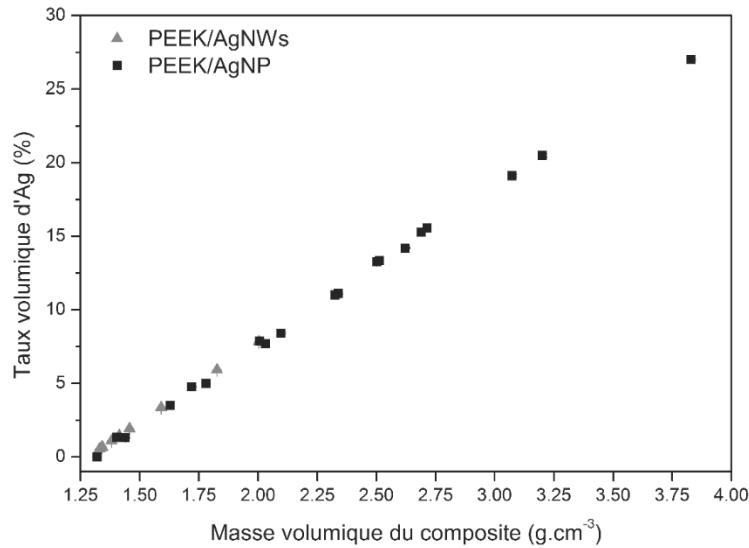


Figure 15-Taux volumique d'argent dans les composites PEEK/Ag estimé à partir de leur masse volumique.

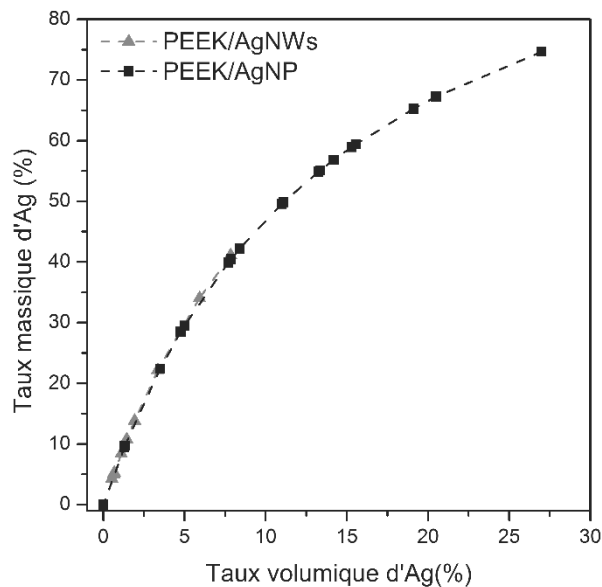


Figure 16-Correspondance entre taux volumique et taux massique d'argent pour les composites PEEK/Ag

I.5. Observation de la dispersion des particules d'argent dans le PEEK.

Les images de microscopie électronique à balayage des composites PEEK/Ag sont représentées sur la Figure 17. Les encarts *a)* et *b)* présentent respectivement les composites PEEK + 1,3 %vol AgNP et PEEK + 7,7 %vol AgNP, et les encarts *c)* et *d)*, respectivement les composites PEEK + 0,5 %vol AgNWs et PEEK + 1,9 %vol AgNWs. Les particules sont

dispersées de façon homogène et non orientées. Nous remarquerons que l'épaisseur totale de l'échantillon est visible sur les encarts *a)* et *b)*.

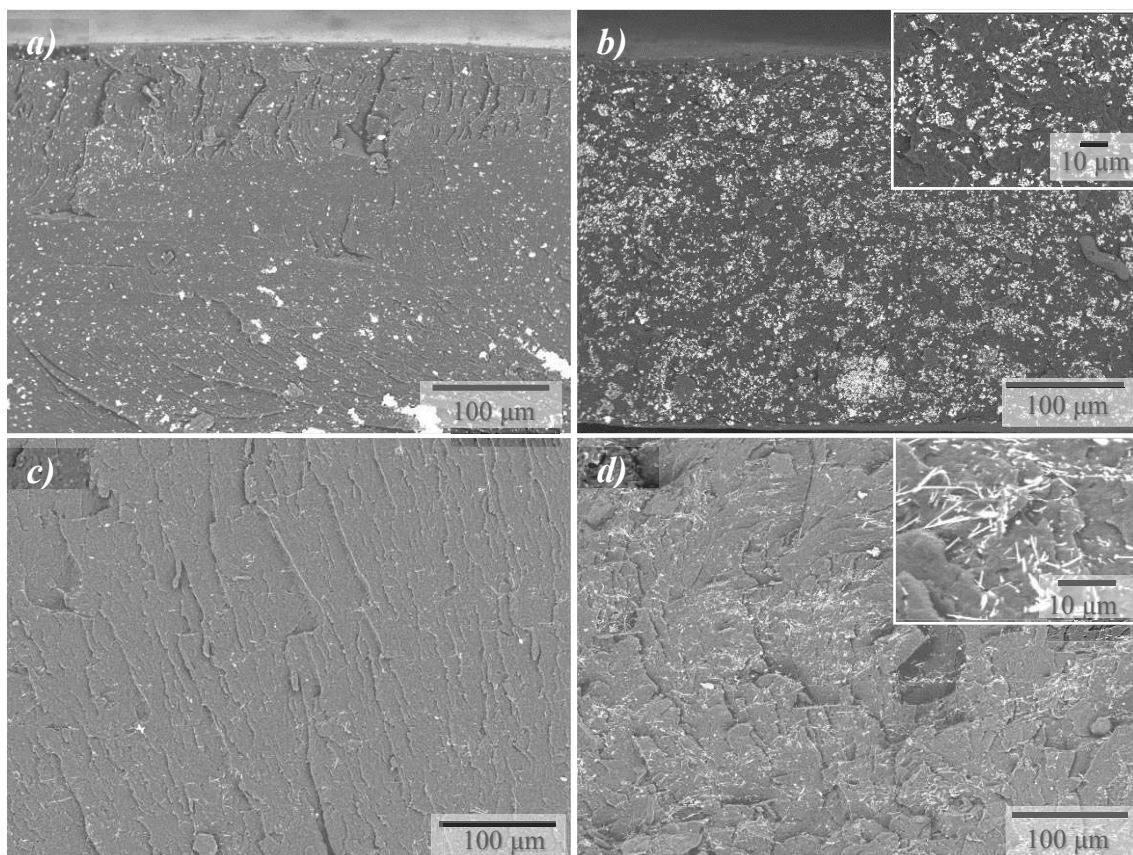


Figure 17-Images de microscopie électronique à balayage des composites PEEK/Ag :
a) PEEK+1,3 %vol AgNP, b) PEEK+7,7 %vol AgNP, c) PEEK+0,5 %vol AgNWs,
d) PEEK+1,9 %vol AgNWs.

La distribution des tailles d'agrégats d'AgNP dans les composites a été évaluée grâce à l'analyse des images de microscopie transformées en images binaires. Les agrégats d'un diamètre inférieur ou égal à 100 nm (correspondant aux particules individualisées) ont été exclus du comptage. Les distributions des diamètres des agrégats dans les composites PEEK + 1,3 %vol AgNP et PEEK + 7,7 %vol AgNP sont présentées sur la Figure 18. La taille des agrégats est statistiquement plus élevée pour le composite le plus chargé. Pour le composite PEEK + 1,3 %vol AgNP, 95 % des agrégats ont un diamètre inférieur à 1 µm. Dans le composite PEEK + 7,7 %vol AgNP, 95 % des agrégats ont un diamètre inférieur à 2,3 µm. La forme de la distribution suggère que les particules s'agrègent de façon équiprobable.

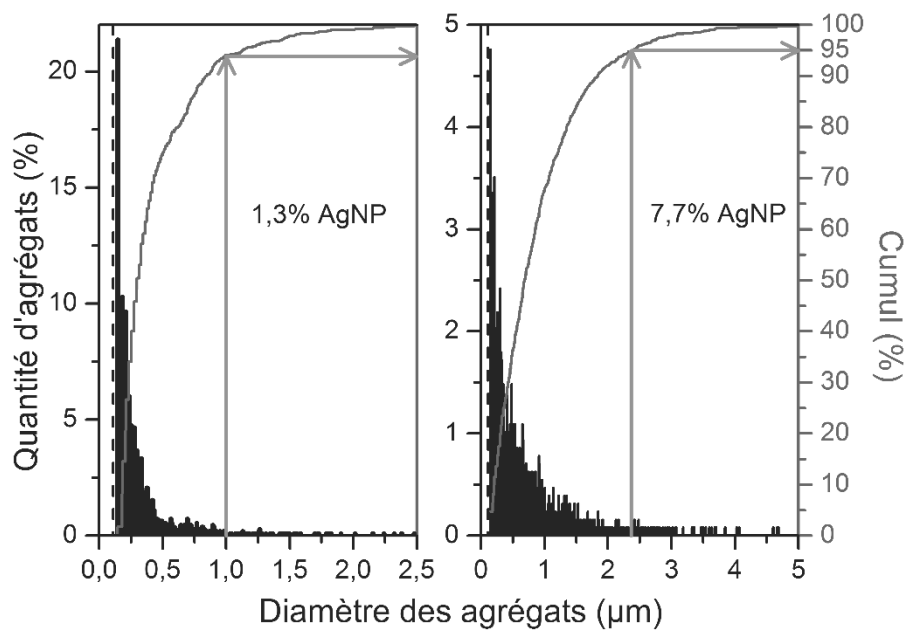


Figure 18-Distribution des diamètres des agrégats dans les composites PEEK+1,3%vol AgNP et PEEK+7,7%AgNP. Le trait pointillé correspond à la limite de comptage

II. Stabilité thermique des nanocomposites PEEK/Ag

II.1. Mécanismes de dégradation thermique du PEEK

Le PEEK se dégrade en deux étapes présentées sur la Figure 19. La première étape débute entre 550°C et 560°C et correspond à la scission homolytique aléatoire des chaînes. La deuxième étape débute entre 600°C et 650°C et correspond à l'oxydation du résidu graphitique formé lors de la première étape.

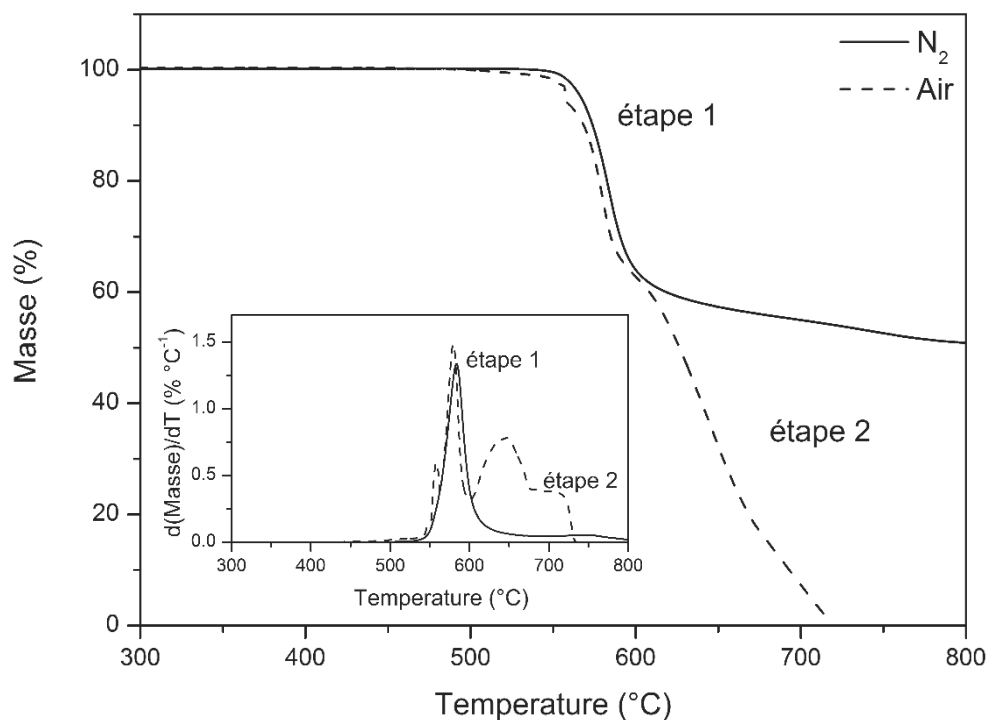


Figure 19-Thermogrammes d'analyse thermogravimétrique du PEEK sous atmosphère inerte (trait plein) et sous air sec (pointillés). Le signal dérivé est représenté dans l'insert.

La première étape est similaire sous atmosphère inerte (N_2) et sous flux d'air. Elle correspond à la rupture des liaisons C-C et C-O respectivement au niveau des fonctions cétone et éther (cf. Figure 12). Les produits volatils de cette étape de dégradation sont le CO, CO_2 , phénols et des éthers aromatiques [73], [74]. En atmosphère inerte, la majorité des produits de la dégradation est volatilisée lors de cette étape. À partir de 650°C, les composés non volatils subissent une graphitisation conduisant à la formation d'un résidu stable (environ 50 % de la masse initiale à 800°C). En présence d'oxygène, le résidu graphitique formé lors de la première étape s'oxyde jusqu'à dégradation totale. Les mécanismes d'oxydation de la deuxième étape sont complexes et donnent lieu à des pics multiples superposés observés sur les thermogrammes du signal dérivé (insert de la Figure 19)

II.2. Effet de la présence de particules d'argent

Les Figure 20 et Figure 21 représentent les thermogrammes des composites PEEK/Ag sous atmosphère inerte. L'introduction des particules d'argent induit une diminution de la température de dégradation du polymère (relative à l'étape 1). L'onset de la dégradation du PEEK seul sous atmosphère inerte a été déterminé à 559°C, celle du composite PEEK + 13 %vol AgNP à 533°C. La présence de charges thermiquement conductrices permet de favoriser la diffusion du flux de chaleur dans l'échantillon et a un effet similaire à la diminution de la vitesse de chauffe. À une vitesse de 1°C. min⁻¹, le PEEK commence à se dégrader vers 525°C [75].

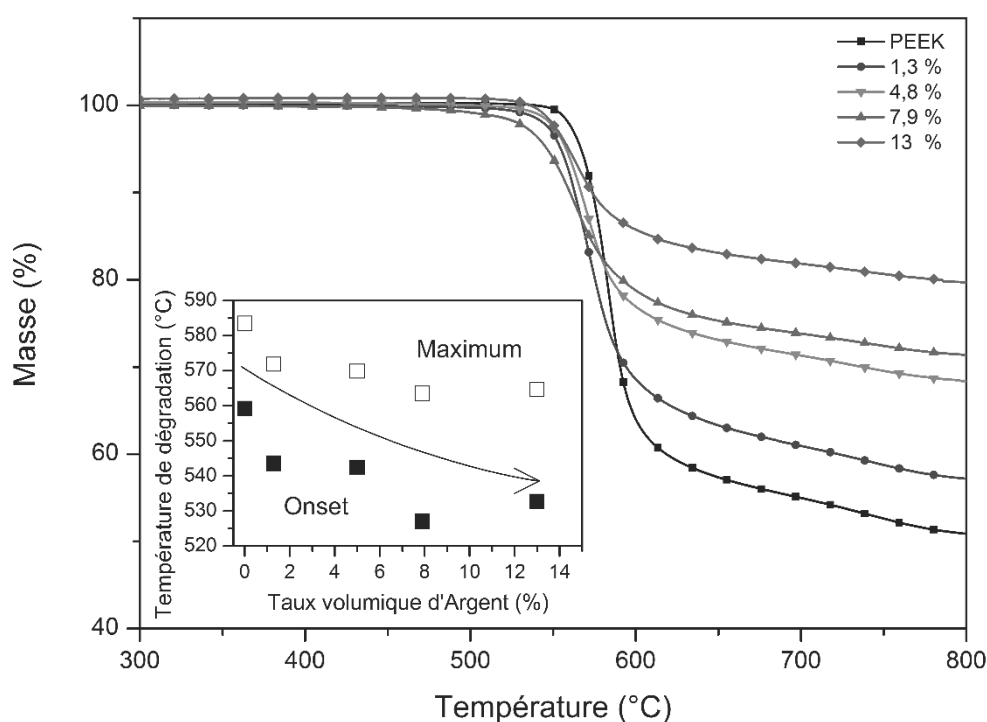


Figure 20-Thermogrammes d'analyse thermogravimétrique des composites PEEK/AgNP sous atmosphère inerte. L'insert représente l'évolution de la température de dégradation en fonction du taux volumique d'argent.

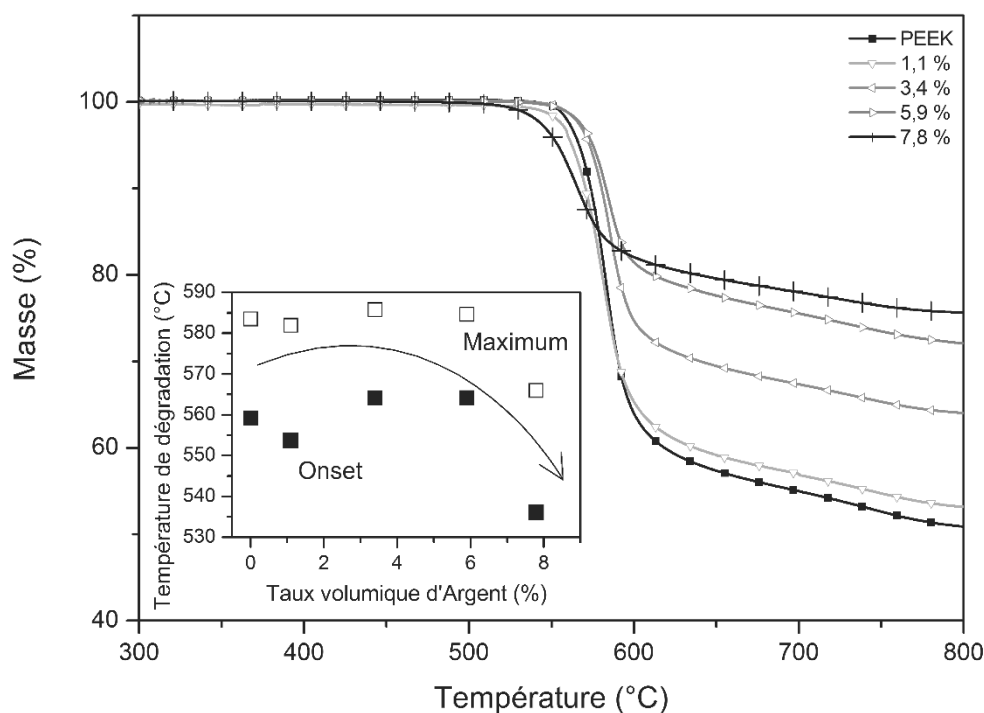


Figure 21-Thermogrammes d'analyse thermogravimétrique des composites PEEK/AgNWs sous atmosphère inerte. L'insert représente l'évolution de la température de dégradation en fonction du taux volumique d'argent.

Les Figure 22 et Figure 23 montrent que l'effet de l'introduction de particules d'argent est plus prononcé sous flux d'air. Cependant, la complexité des mécanismes d'oxydation, qui interviennent à plus basse température en présence des particules d'argent, rend difficile l'analyse quantitative des thermogrammes [76].

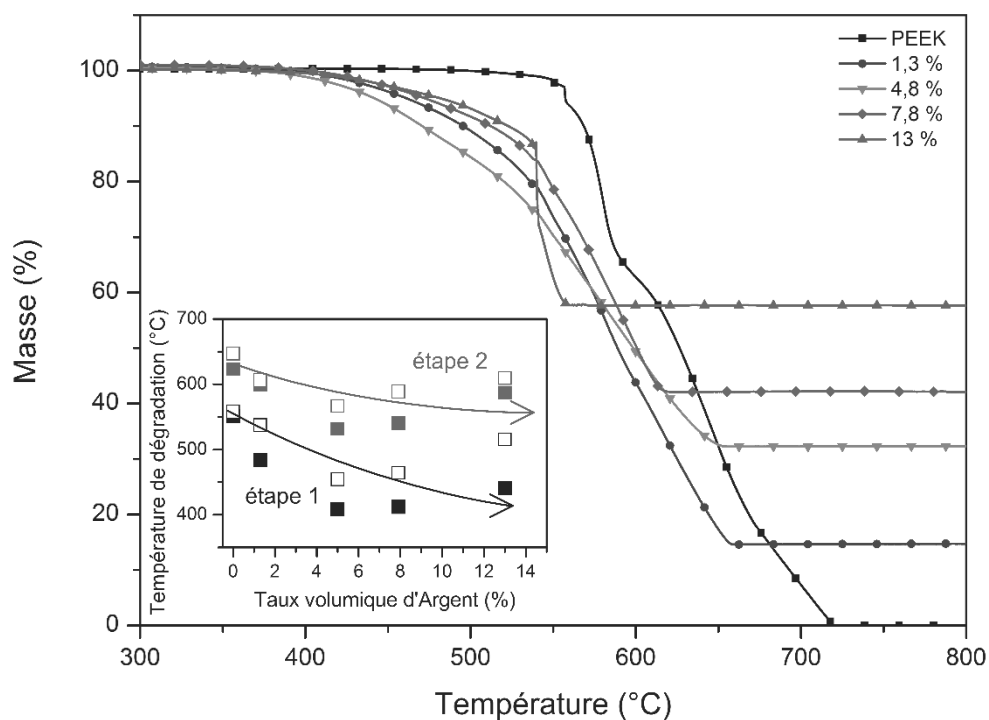


Figure 22-Thermogrammes d'analyse thermogravimétrique des composites PEEK/AgNP sous air sec. L'insert représente l'évolution des températures de dégradation en fonction du taux volumique d'argent.

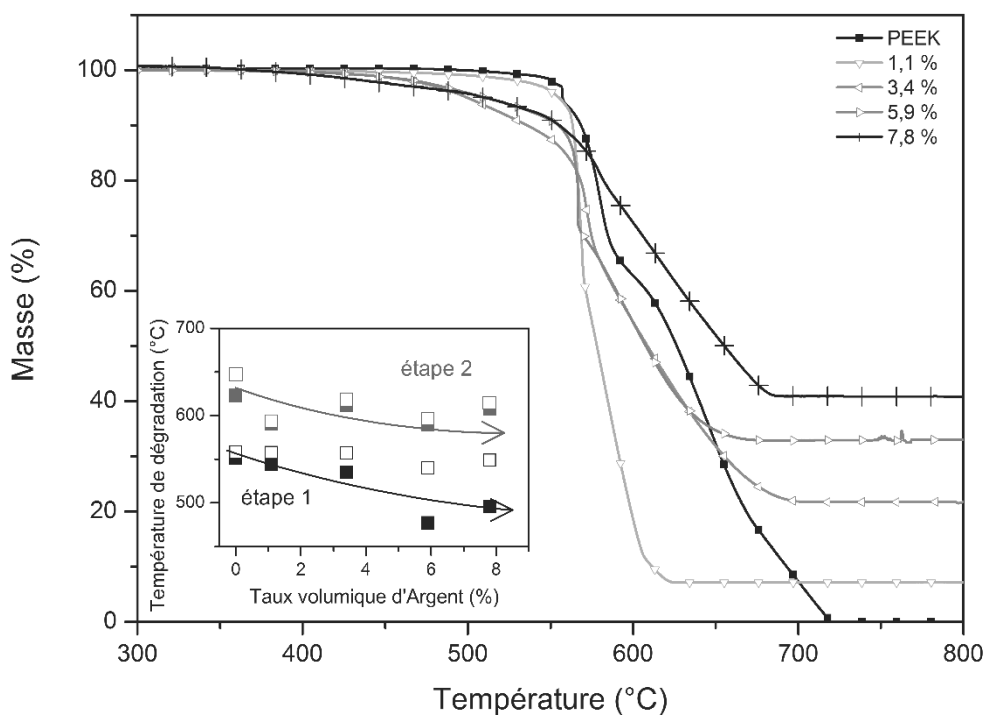


Figure 23-Thermogrammes d'analyse thermogravimétrique des composites PEEK/AgNWs sous air sec. L'insert représente l'évolution des températures de dégradation en fonction du taux volumique d'argent.

Les températures de dégradation correspondant aux étapes 1 et 2 sont globalement plus faibles pour les échantillons de PEEK chargés. Certains composites commencent à se dégrader à une température proche de la température de mise en œuvre. L'onset de la dégradation sous flux d'air du PEEK + 5 %vol AgNP se situe vers 408°C, celui du PEEK + 5,9 % vol AgNWs vers 477°C. Il a été montré que le PEEK conserve son intégrité pendant 15 minutes à 385°C sous un flux d'air [77] et commence à se dégrader au-delà. La cinétique de dégradation du PEEK semble affectée par la présence des particules d'argent, la pertinence du procédé d'élaboration choisi (plusieurs cycles de 15 minutes à 380°C) doit donc être discutée.

II.3. Discussion sur le procédé d'élaboration

Une étude de la cinétique de dégradation en isotherme à 380°C a permis d'évaluer la stabilité des composites lors de la mise en œuvre.

La perte de masse associée à la dégradation du PEEK et des composites PEEK + 1,1 %vol AgNWs et PEEK + 3,4 %vol AgNWs lors d'un maintien à 380°C sous atmosphère inerte est représentée sur la Figure 24. La dégradation du PEEK dans ces conditions est limitée à moins de 0,5 % sur les 90 minutes d'isotherme et n'est pas affectée par la présence des particules d'argent. Nous pouvons donc considérer que l'échantillon ne se dégrade pas après un maintien prolongé à 380°C sous atmosphère inerte.

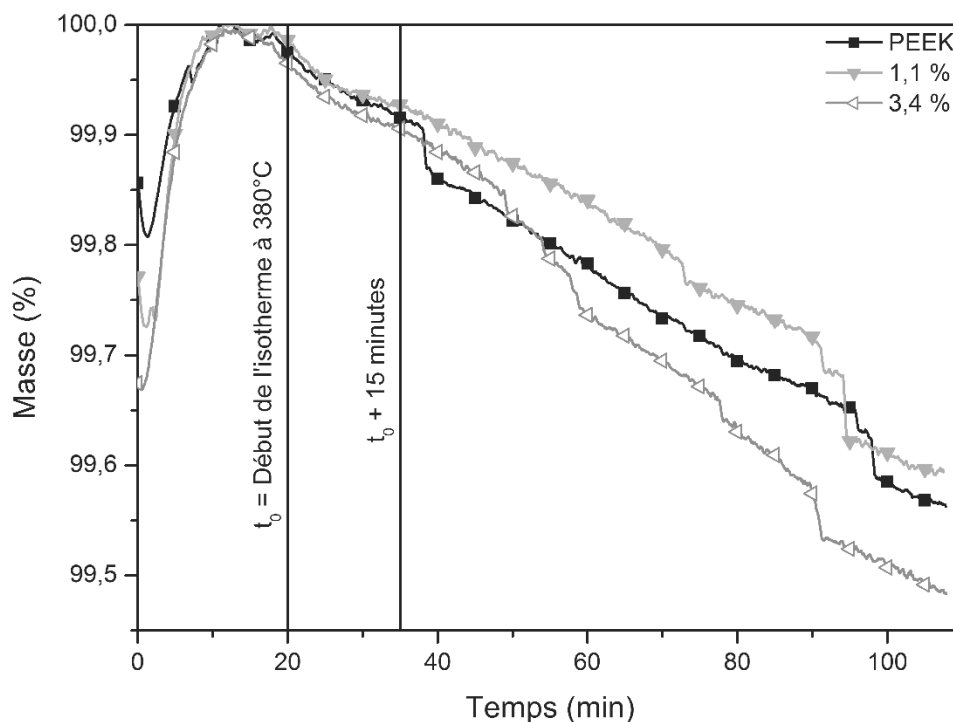


Figure 24-Perte de masse associée à la dégradation du PEEK et des composites PEEK+1,1 %vol AgNWs et PEEK+3,4 %vol AgNWs lors d'une isotherme à 380°C sous atmosphère inerte.

En revanche, un maintien prolongé du polymère à 380°C sous flux d'air est associé à une perte de masse significative en présence des particules d'argent. La Figure 25 témoigne de cet effet. Le composite PEEK + 3,4 %vol AgNWs commence à se dégrader dès le début de l'isotherme. Au bout de 15 minutes, la dégradation du PEEK est associée à une perte de masse de 0,13 %, celle du composite PEEK + 3,4 %vol AgNWs à une perte de masse de 3,2 %.

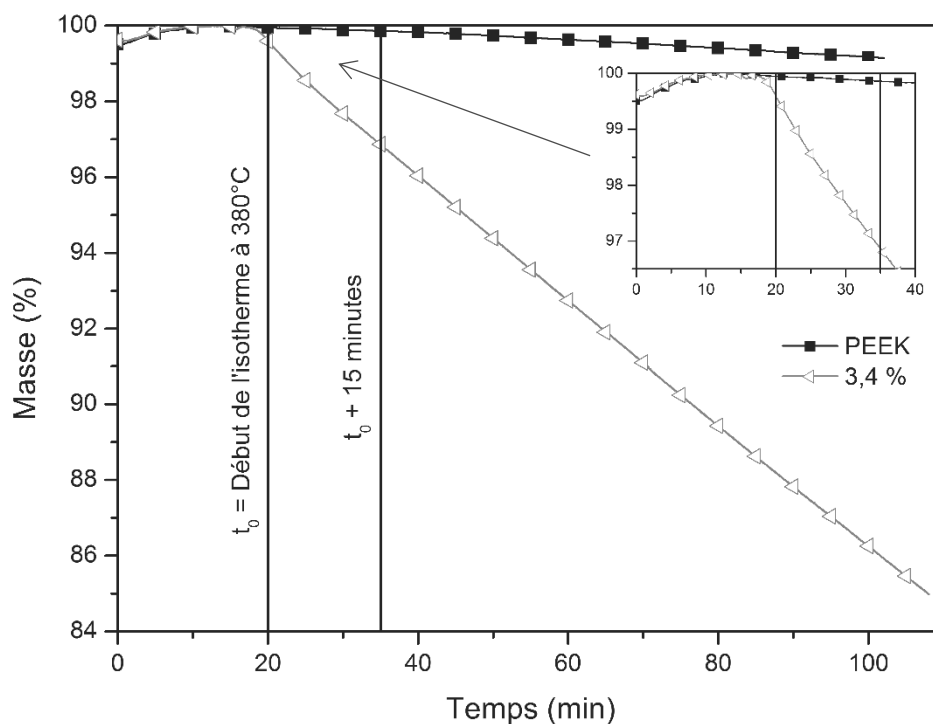


Figure 25-Perte de masse associée à la dégradation du PEEK et du composite PEEK+3,4 %vol AgNWs lors d'une isotherme à 380°C sous flux d'air sec.

Il a été montré que le vieillissement chimique du PEEK à l'état fondu provoque la ramification des fragments de chaînes inhibant partiellement la cristallisation au refroidissement [78]. En présence d'oxygène, ce processus est accéléré et couplé aux réactions d'oxydation. Il est accompagné de la volatilisation des produits de dégradation. De telles modifications de la structure physique du polymère ont un impact important sur ses propriétés thermiques et mécaniques. Il est donc nécessaire de maîtriser les étapes de mise en œuvre des composites (temps, température) afin de ne pas altérer la structure physique du PEEK. Le maintien du composite à 380°C sous flux d'air continu est un cas critique, il met en évidence la sensibilité du polymère en présence d'oxygène. Les conditions de mise en œuvre réelles sont moins drastiques puisque nous supposons que la quantité d'air à l'intérieur du moule est faible à l'état initial et diminue lors de la compression. En pratique, de telles pertes de masse n'ont pas été observées lors de la mise en œuvre des composites.

III. Structure physique du PEEK et des composites PEEK/Ag

III.1. Structure physique du PEEK

Le PEEK est un polymère semi-cristallin dont la structure physique peut être caractérisée à partir du thermogramme ACD présenté sur la Figure 26. La phase amorphe du PEEK est caractérisée par une transition vitreuse observée à 147,8°C, avec un saut de capacité calorifique de 0,16 J. g⁻¹. K⁻¹. Le pic endothermique associé à la fusion des cristallites présente un épaulement. Plusieurs hypothèses ont été formulées quant à son origine [79]. La première, propose que deux morphologies de cristallites se forment au refroidissement : la composante haute température correspond aux cristallites stables, la composante basse température du pic étant attribuée à la fusion des cristallites moins cohésifs ou plus petits [80]. La seconde hypothèse postule que l'épaulement est le résultat de la compétition de la fusion/réorganisation des cristallites initialement formés au refroidissement [81]. Enfin, certains auteurs suggèrent la coexistence de ces deux mécanismes, la prépondérance de l'un par rapport à l'autre étant liée à la masse molaire moyenne du PEEK [82]. La température de fusion, déterminée au maximum du pic principal est 343,2°C, l'enthalpie associée est 47,6 J. g⁻¹. La cristallinité du PEEK est ainsi de 36,6 %.

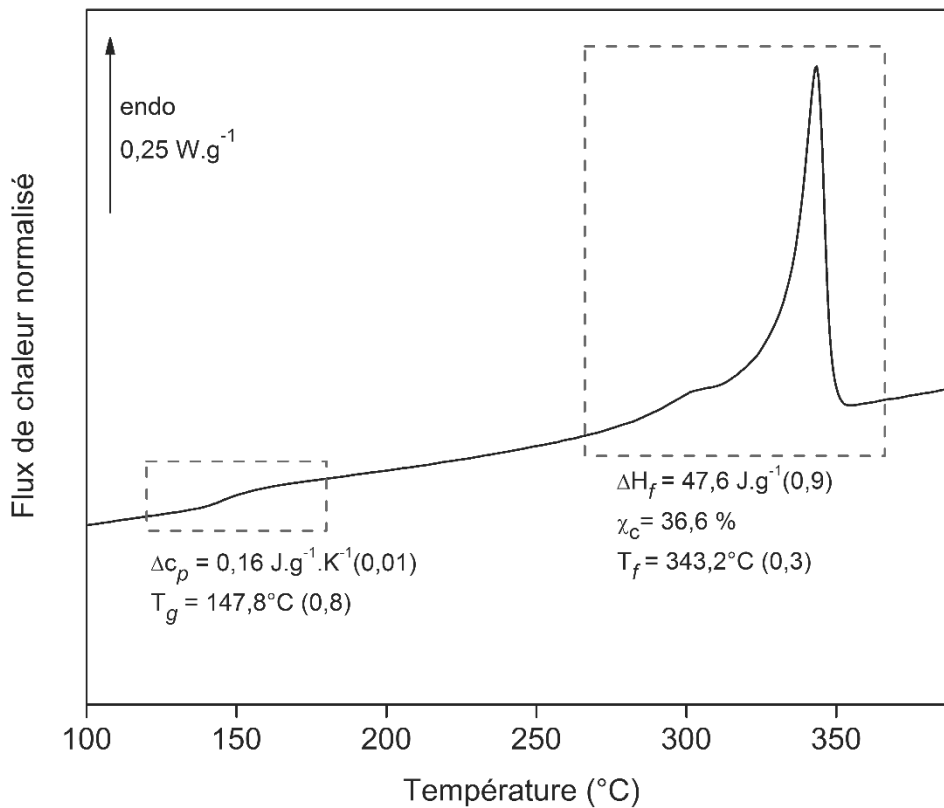


Figure 26- Thermogramme d'analyse calorimétrique diatherme du PEEK

III.2. Évolution de la structure physique du PEEK au cours de la mesure

Les mesures de capacité calorifique, de diffusivité thermique et de conductivité thermique au-delà de la température de transition vitreuse, ont été effectuées sur des isothermes de 20 à 30 minutes susceptibles de faire évoluer la structure physique du PEEK. L'influence des différents recuits sur la structure physique du PEEK a été analysée.

Les conditions de mesures ont été simulées par analyse calorimétrique diatherme. Deux échantillons de PEEK ont été étudiés : un échantillon trempé et un échantillon refroidi librement. Le taux de cristallinité initial de l'échantillon trempé est de 10 %, celui de l'échantillon non trempé est de 36 %. Les échantillons ont subi un recuit à 180°C, 220°C, 250°C ou 300°C pendant 30 minutes. Le thermogramme est ensuite enregistré lors de la chauffe à $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. Les résultats sont présentés sur la Figure 27 dans le cas de l'échantillon trempé, et sur la Figure 28 pour l'échantillon non trempé.

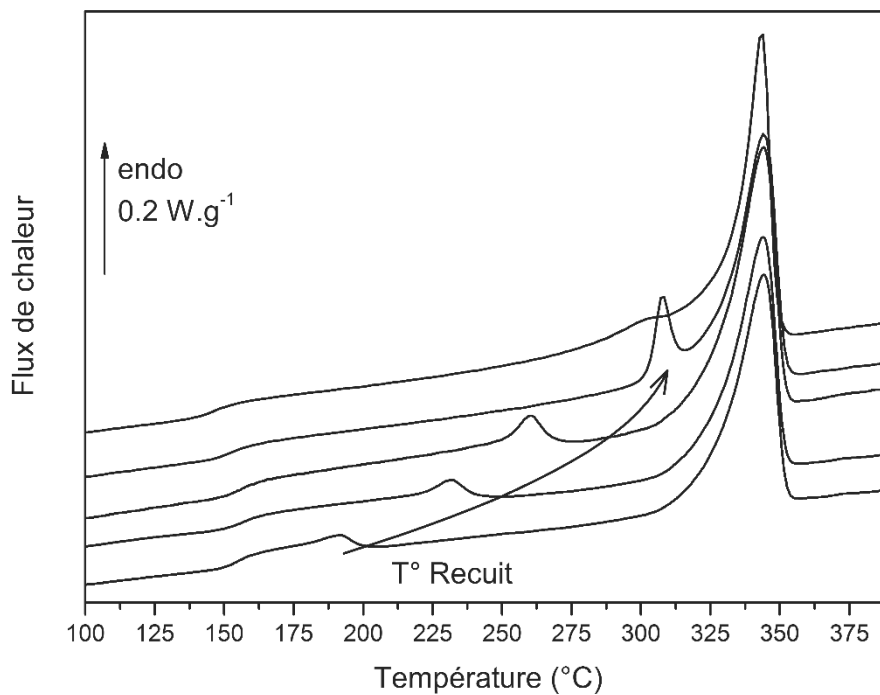


Figure 27-Thermogrammes d'analyse calorimétrique diatherme après recuit à 180°C, 220°C, 250°C et 300°C du PEEK trempé

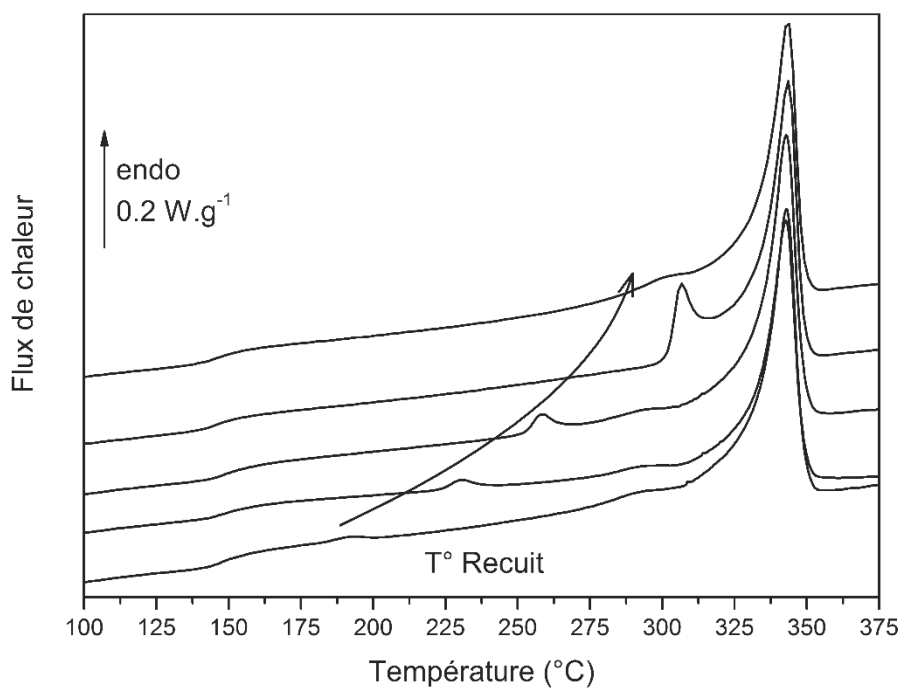


Figure 28-Thermogrammes d'analyse calorimétrique diatherme après recuit à 180°C, 220°C, 250°C et 300°C du PEEK non trempé.

Au-delà de la transition vitreuse, deux événements endothermiques sont observés. Un premier pic endothermique apparaît quelques degrés au-dessus de la température de recuit. Son intensité augmente avec la température de recuit. Cet événement endothermique est attribué à la réorganisation de la population de cristaux moins cohésifs développés pendant le recuit [66], [83]. Le second pic endothermique correspond à la fusion de la population majoritaire des cristaux les plus cohésifs. Sa position ne varie pas avec la température de recuit. Dans le cas de l'échantillon trempé, l'épaulement à la base du pic de fusion n'est pas observé. Les taux de cristallinité initiaux et leur évolution sont reportés sur la Figure 29.

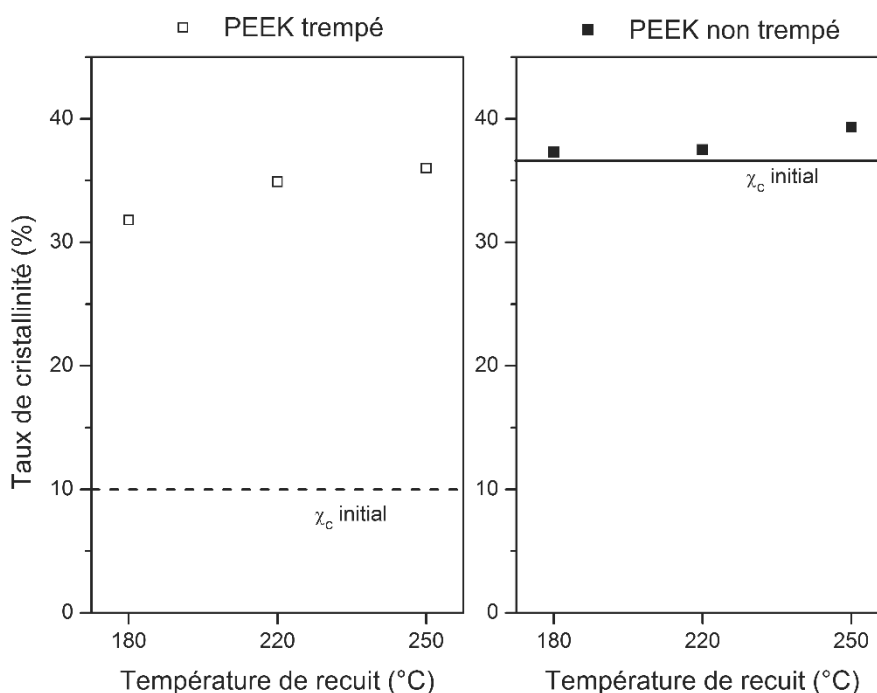


Figure 29-Evolution du taux de cristallinité en fonction de la température de recuit pour le PEEK trempé (à gauche) et non trempé (à droite)

Le taux de cristallinité des échantillons recuits augmente légèrement avec la température de recuit. Le taux de cristallinité de l'échantillon trempé après recuit à 250°C est $\chi_{c,250^{\circ}\text{C}} = 36\%$, celui de l'échantillon non trempé est $\chi_{c,250^{\circ}\text{C}} = 39\%$.

Lors du premier cycle de mesures au-delà de T_g , la structure physique du PEEK évolue. Cette évolution se manifeste par une réorganisation de la phase cristalline et une légère augmentation du taux de cristallinité. La structure physique n'évolue plus au cours des cycles de mesures suivants. En effet, le thermogramme d'un échantillon ayant subi jusqu'à dix cycles de mesures est identique à celui obtenu après le premier.

III.3. Composites PEEK/AgNP

La structure physique du PEEK en présence de particules d'argent sphériques a été étudiée pour des taux de particules de 1,3 %vol à 15,5 %vol. La Figure 30 présente les thermogrammes du PEEK et des composites PEEK/AgNP. L'évolution des paramètres associés à la structure physique du PEEK avec le taux de particules est présentée dans la Figure 31.

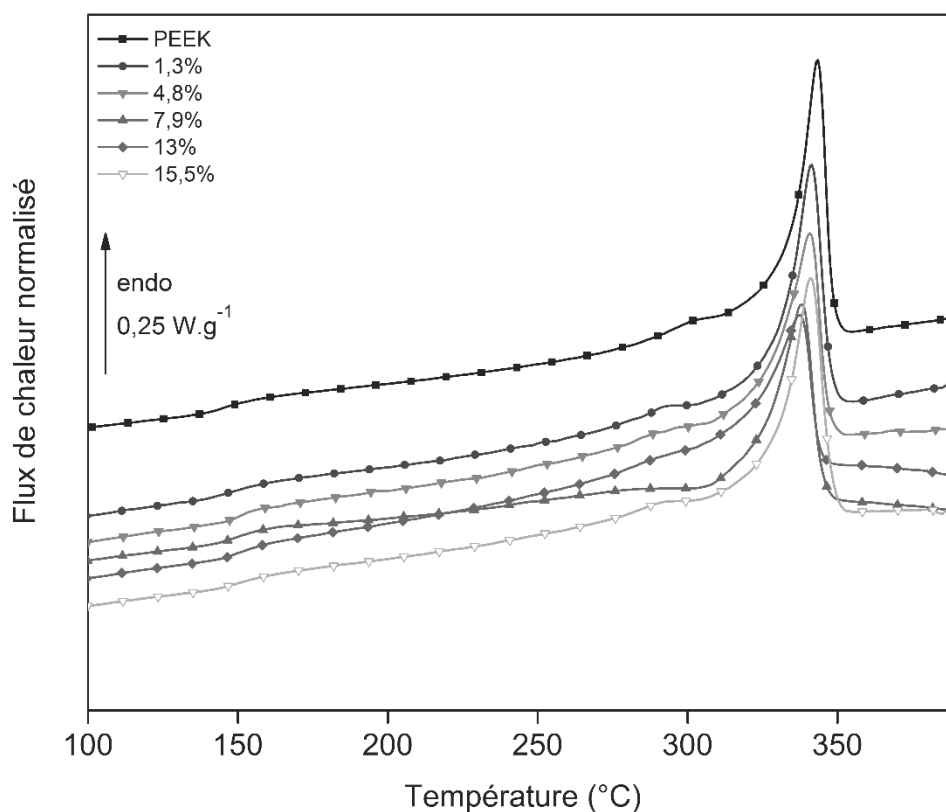


Figure 30-Thermogrammes d'analyse calorimétrique diatherme du PEEK et des composites PEEK/AgNP

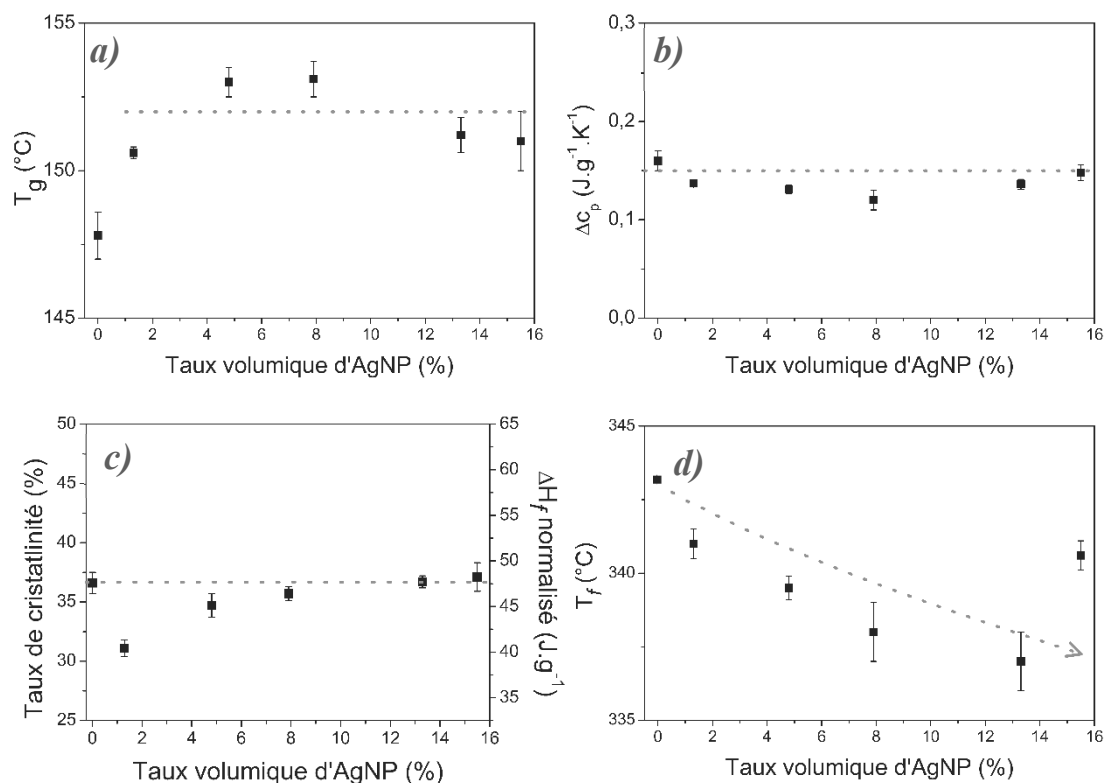


Figure 31-Évolution de la structure physique du PEEK en fonction du taux d'AgNP : a) température de transition vitreuse ; b) saut de capacité calorifique ; c) taux de cristallinité et enthalpie de fusion ; d) température de fusion

L'encart a) de la Figure 31 met en évidence l'effet de l'introduction des particules sphériques d'argent sur la température de transition vitreuse. Celle-ci augmente d'environ 5°C en présence des particules et reste constante lorsque la quantité de particules augmente. Une légère diminution est ensuite observée pour les composites les plus chargés. Les plus petits agrégats et les particules individualisées semblent davantage contribuer à l'augmentation de T_g . En effet, l'augmentation du taux volumique d'AgNP favorise la formation d'agrégats plus gros. En revanche, le saut de capacité calorifique reste stable, comme représenté dans l'encart b).

Concernant la phase cristalline, nous pouvons remarquer que le taux de cristallinité est identique pour le PEEK et pour les composites PEEK/AgNP. L'encart c) de la Figure 31 montre que le taux de cristallinité dans les composites PEEK/AgNP se situe autour de 35%. Cependant, la morphologie de la phase cristalline est modifiée. L'encart d) de la Figure 31 représente la diminution de la température de fusion avec l'augmentation de la quantité de particules. Le maximum du pic principal et l'épaule apparaissent à des températures plus basses.

III.4. Composites PEEK/AgNWs

L'évolution de la structure physique du PEEK a été étudiée pour des taux volumiques de fils d'argent submicroniques de 0,5 %vol à 5,9 %vol. Nous observons sur la Figure 32 que la structure physique du PEEK n'évolue pas en présence de fils submicroniques. La température et le saut de capacité calorifique associés à la transition vitreuse sont constants (encarts *a*) et *b*). Les paramètres caractéristiques de la phase cristalline sont également inchangés (encarts *c*) et *d*). Le taux de cristallinité se situe autour de 35%, la position et la forme du pic de fusion ne sont pas modifiées. Les thermogrammes d'analyse calorimétrique diatherme du PEEK et des composites PEEK/AgNWs sont reportés en annexe 4.

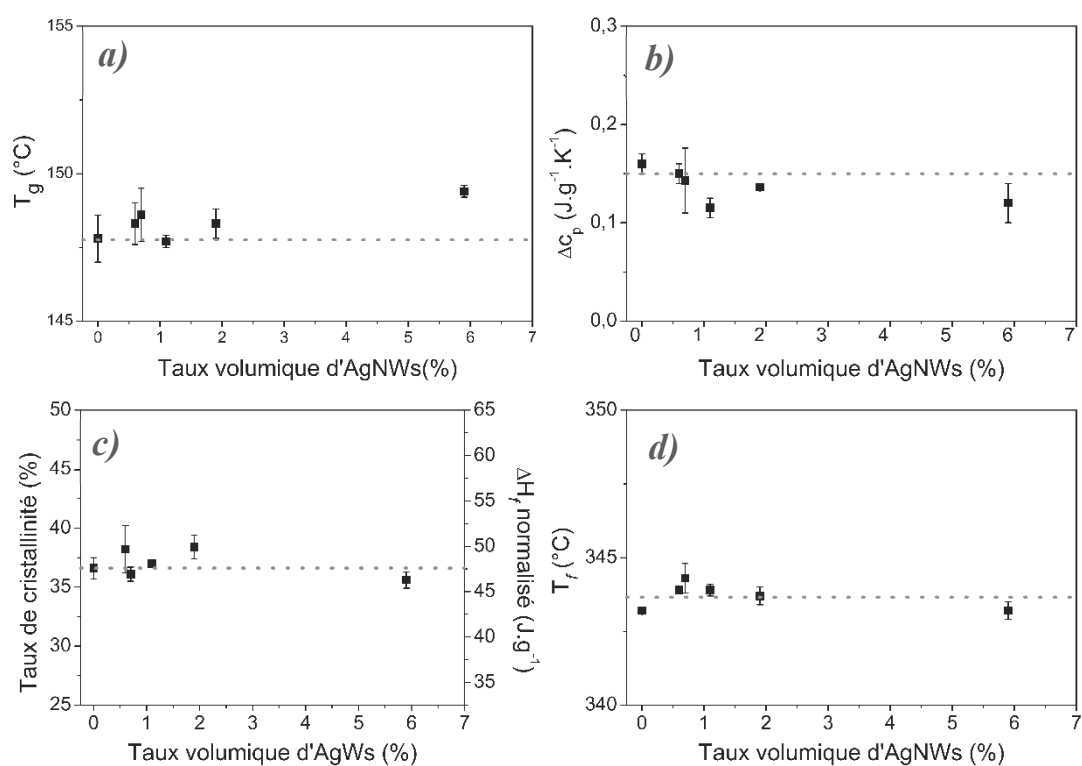


Figure 32-Évolution de la structure physique du PEEK en fonction du taux d'AgNWs : a) température de transition vitreuse ; b) saut de capacité calorifique ; c) taux de cristallinité et enthalpie de fusion ; d) température de fusion

III.5. Discussion sur la structure physique du PEEK en présence de particules sphériques ou de fils submicroniques

Les particules sphériques et les fils submicroniques d'argent impactent différemment la structure physique du PEEK. Pour des taux volumiques comparables, les particules sphériques modifient les interactions physiques qui conditionnent les phases amorphe et cristalline, alors que les fils submicroniques n'ont pas d'influence. Les interactions entre le PEEK et les particules d'argent sont conditionnées par la taille, la forme des particules ainsi que par la nature des interfaces entre particules et matrice. En plus du facteur de forme, particules sphériques et fils submicroniques diffèrent en d'autres points : la distribution des tailles, la dispersion dans la matrice et l'état de surface.

III.5.1. Phase amorphe

La température de transition vitreuse du PEEK évolue en présence des particules d'argent sphériques alors qu'elle reste constante en présence des fils submicroniques. L'augmentation de la température de transition vitreuse résulte de la diminution de la mobilité des chaînes de polymère. Dans le cas des composites PEEK/AgNP, l'évolution de T_g peut être expliquée par l'apparition d'une phase amorphe contrainte par les particules [84], [85]. En périphérie des particules, la mobilité des séquences de chaîne est réduite.

Dans le cas des composites PEEK/AgNP, ce mécanisme est plausible à cause de la présence de particules nanométriques individualisées (la Figure 13 *a*) montre une grande diversité des tailles en deçà de 100 nm). L'évolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de particules est cohérente avec la présence d'une phase amorphe contrainte. Un comportement similaire a été rapporté par Diez-Pascual et al. [86] dans des composites PEEK/NTC. La transition vitreuse⁷ du PEEK est observée à plus haute température (quelques degrés) en présence des NTC. Les auteurs associent ce phénomène à la restriction de la mobilité des séquences de chaînes à proximité des nanotubes.

⁷ Dans les travaux de Diez-Pascual, l'effet des NTC sur la transition vitreuse est étudié par corrélation avec l'évolution de la relaxation α en spectroscopie mécanique dynamique.

L'apparition d'une phase amorphe contrainte nécessite une distance inter-particulaire faible et des particules à surface spécifique élevée⁸[87] (effet de confinement). Ces conditions sont réalisées dans le cas de particules de taille nanométrique. Cet effet n'est pas observé dans les composites PEEK/AgNWs car les fils submicroniques ont un diamètre de l'ordre de 200 nm.

III.5.2. Phase cristalline

Le taux de cristallinité du PEEK ne varie pas dans les composites PEEK/AgNP et PEEK/AgNWs. Les particules d'argent ne constituent pas de nouveaux sites de nucléation. Cependant, dans le cas des composites PEEK/AgNP, la température de fusion diminue lorsque le taux de particules augmente. Les cristaux formés à proximité des particules sphériques sont moins cohésifs ou plus petits, conséquence de la mobilité réduite des chaînes.

Cette hypothèse est corroborée par l'évolution de la température de cristallisation au refroidissement représentée dans la Figure 33.

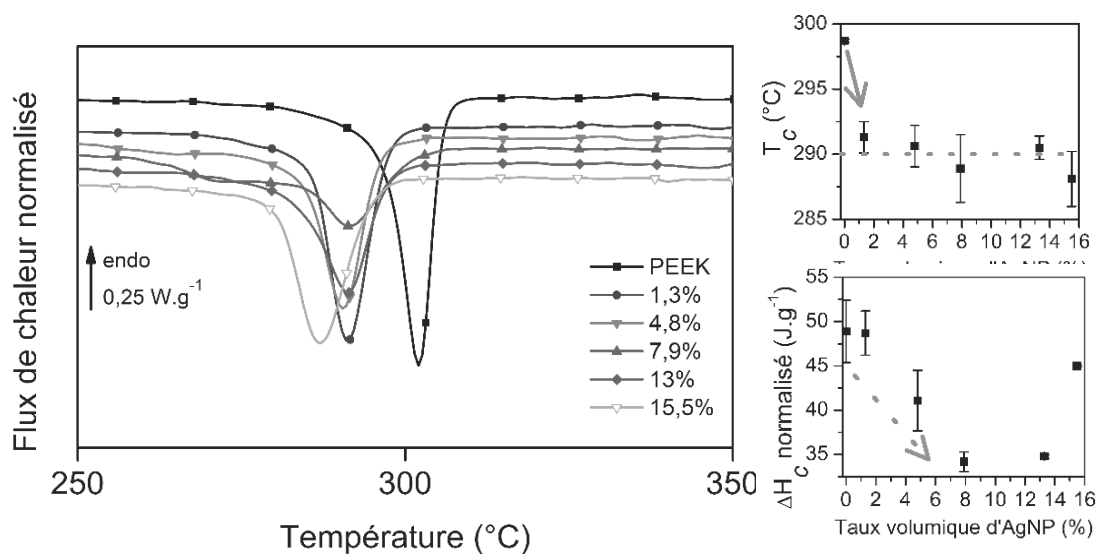


Figure 33- Thermogrammes d'analyse calorimétrique diatherme au refroidissement des composites PEEK/Ag. Évolution de la température et de l'enthalpie de cristallisation des composites PEEK/AgNP

La température de cristallisation des composites PEEK/AgNP est inférieure de 8°C à celle du PEEK. La quantité de cristaux formés lors du refroidissement diminue lorsque le taux

⁸ La surface spécifique des fils submicroniques est de 2 m². g⁻¹, cette valeur est au minimum trois fois inférieure à celle des particules sphériques individualisées (6 m². g⁻¹ pour un diamètre de 100 nm, 12 m². g⁻¹ pour un diamètre de 50 nm)

de particules augmente, comme en témoigne la diminution de l'enthalpie de cristallisation. Les particules sphériques ralentissent la cinétique de cristallisation en limitant la mobilité et la diffusion des chaînes à l'état fondu. Lors de la chauffe, l'énergie apportée au système permet la réorganisation de la phase cristalline. Les composites ont le même taux de cristallinité que le PEEK avec des cristaux probablement plus petits et moins cohésifs. Le même comportement a été observé dans des composites PEEK/NTC [86] et PEEK/nanofibres de carbone [88] et a été attribué aux interactions PEEK/particules à l'échelle nanométrique.

La température et l'enthalpie de cristallisation du PEEK dans les composites PEEK/AgNWs sont strictement identiques à celles du PEEK seul. Les fils submicroniques d'argent ne limitent donc pas la mobilité moléculaire du PEEK à l'état fondu.

IV. Conduction électrique dans les nanocomposites PEEK/Ag

IV.1. Percolation électrique

La Figure 34 représente l'évolution de la conductivité statique des composites en fonction du taux volumique d'argent. Une transition d'un matériau isolant à un matériau conducteur est observée pour les composites PEEK/AgNWs et pour les composites PEEK/AgNP. Ce comportement est caractéristique du phénomène de percolation électrique [89]–[91].

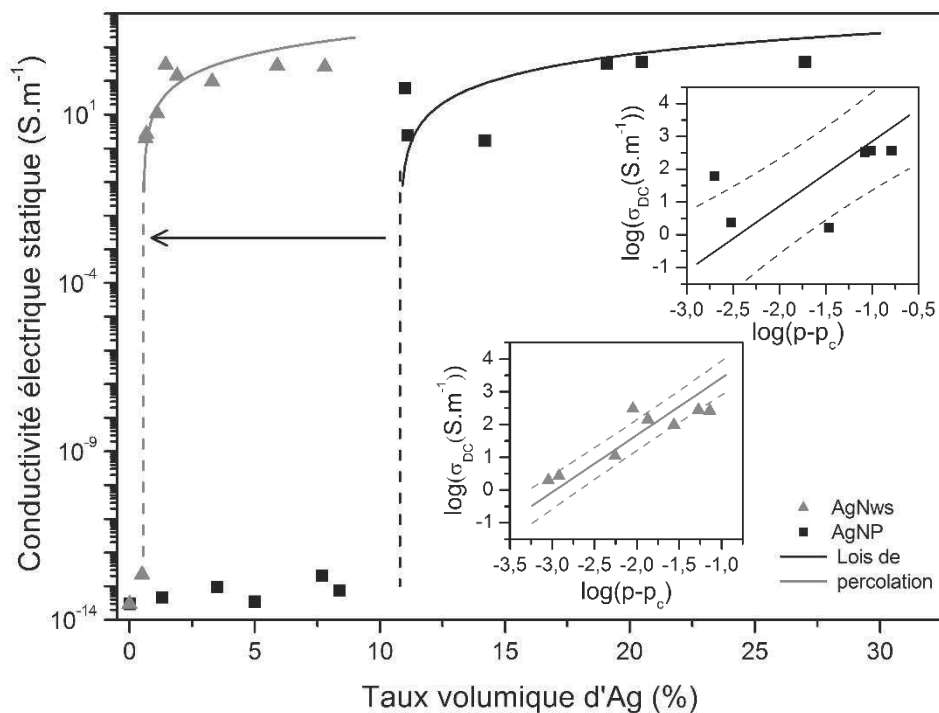


Figure 34- Évolution de la conductivité électrique statique avec le taux volumique d'argent des composites PEEK/AgNP (■) et des composites PEEK/AgNWs (▲).

La transition isolant/conducteur a lieu pour un taux volumique d'argent correspondant au seuil de percolation électrique. La conductivité des composites au-delà de ce seuil est décrite par une loi de puissance de la forme :

$$\sigma_{DC} = \sigma_0(p - p_c)^t$$

94

Dans cette équation, σ_0 correspond à la conductivité électrique du réseau de particules d'argent, p est la fraction volumique de particules et p_c leur fraction volumique au seuil de percolation. L'exposant t représente la dimensionnalité du système. Ces paramètres ont été déterminés à partir de la régression linéaire des courbes $\log(\sigma_{DC})$ en fonction de $\log(p-p_c)$ représentées dans les inserts de la Figure 34. Ils sont reportés dans le Tableau 3 :

| Paramètres de la loi de percolation | PEEK/AgNP | PEEK/AgNWs |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|
| p_c | 10,8 | 0,55 |
| σ_0 (S.m ⁻¹) | 6,7 10 ⁴ | 1,4 10 ⁵ |
| t | 2,0 | 1,7 |
| R^2 | 0,32 | 0,81 |

Tableau 3- Paramètres de la loi de percolation pour les composites PEEK/AgNP et PEEK/AgNWs

La Figure 34 et le Tableau 3 montrent que la percolation électrique se manifeste pour un taux de particules inférieur dans le cas des composites PEEK/AgNWs par rapport aux composites PEEK/AgNP. Le seuil de percolation pour les composites PEEK/AgNWs se situe vers 0,55% alors que celui des composites PEEK/AgNP se situe autour de 10,8%. La conductivité électrique des particules d'argent compressées a été mesurée, elle est de 10⁵ S.m⁻¹, *i. e.* du même ordre de grandeur que σ_0 pour les composites. Dans le cas d'une dispersion de particules conductrices dans les trois dimensions, l'exposant t doit être compris entre 1,6 et 2,0. Pour les composites, le meilleur ajustement des données expérimentales donne des valeurs de t comprises dans cette gamme.

La conductivité électrique maximale développée au-delà du seuil de percolation est d'environ 300 S.m⁻¹. Un niveau de conductivité électrique de l'ordre 100 S.m⁻¹ est classique pour les composites à matrice polymère chargés avec des particules submicroniques d'argent [92]–[94].

IV.2. Interprétation des paramètres de la loi de percolation

La comparaison entre les paramètres de la loi de percolation déterminés expérimentalement et la théorie permet de caractériser l'état de dispersion des particules submicroniques dans le PEEK.

Le développement d'un réseau percolant dans une matrice continue dépend du facteur de forme des particules dispersées. Dans le cas de particules conductrices dispersées dans une

matrice isolante, la percolation électrique correspond à l'état de dispersion pour lequel la distance entre particules permet le transport des charges électriques. Cet état de dispersion critique est atteint pour une fraction volumique de particules d'autant plus faible que leur facteur de forme est élevé.

Dans le cas de particules sphériques, le seuil de percolation théorique se situe entre 14 % et 16 % [95]. Le seuil de percolation expérimental obtenu pour les composites PEEK/AgNP est inférieur (10,8 %). Cette différence est corrélée à la formation de chapelets de particules (« grappes » [96]) dont le facteur de forme apparent est supérieur à 1. L'agrégation des particules, dans le cas des sphères, conduit à la diminution du seuil de percolation électrique. Des composites à matrice P(VDF-TrFE) chargés avec les mêmes particules présentent également un seuil de percolation autour de 10 % [97].

L'approche du volume exclu développée par Balberg [98], [99] permet de lier de façon théorique le facteur de forme des particules et le seuil de percolation. Dans le cas de particules à facteur de forme élevé, orientées de façon aléatoire, nous pouvons écrire la relation suivante :

$$\xi \cdot p_c \cong 0,7 \quad 95$$

Le développement analytique conduisant à cette relation est détaillé en annexe 5. L'application de l'équation 95 aux composites PEEK/AgNWs permet de comparer le facteur de forme expérimental (déterminé par comptage statistique) et le seuil de percolation expérimental aux valeurs théoriques. Cette comparaison est présentée sur la Figure 35.

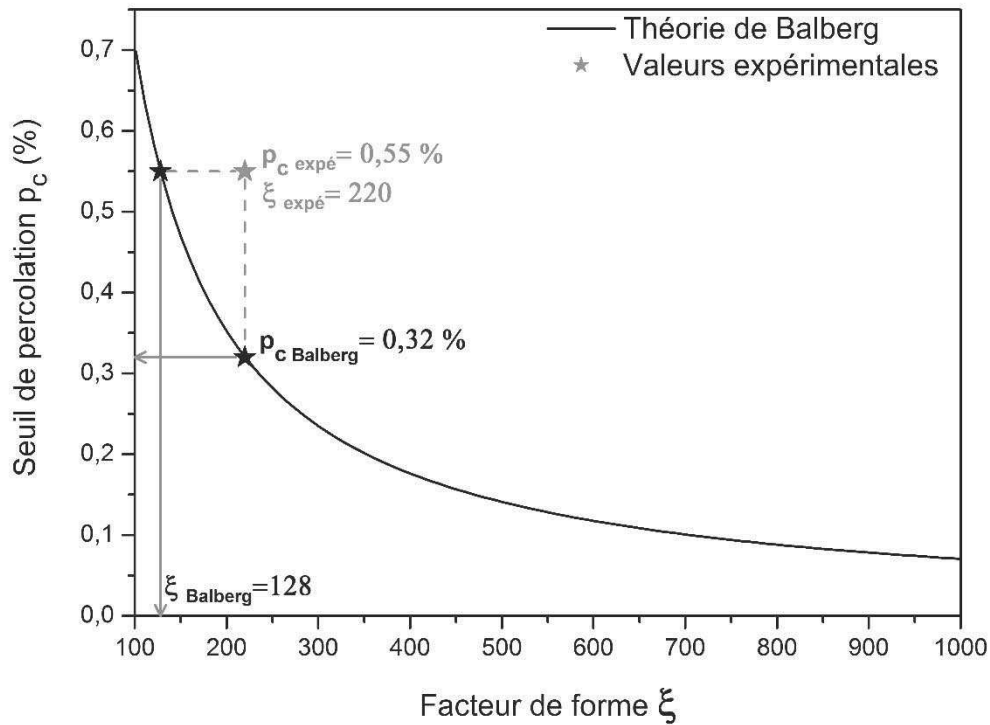


Figure 35-Comparaison du facteur de forme et du seuil de percolation expérimentaux à la théorie du volume exclu de Balberg (équation 95).

Nous déduisons du seuil de percolation expérimental ($p_{c \text{ expé}} = 0,55 \%$), un facteur de forme théorique $\xi_{\text{Balberg}} = 128$, inférieur au facteur de forme expérimental ($\xi_{\text{expé}} = 220$). Réciproquement, le facteur de forme expérimental correspond à un seuil de percolation théorique $p_{c \text{ Balberg}} = 0,32 \%$, inférieur au seuil de percolation expérimental. Cette différence implique que l'état de dispersion réel des fils submicroniques dans le PEEK est différent de celui prévu par Balberg pour un facteur de forme donné.

Une fois dispersés dans le PEEK, le facteur de forme apparent des fils peut être inférieur, du fait de leur agrégation. En effet, pour des particules à haut facteur de forme, le facteur de forme d'un agrégat est probablement inférieur à celui de la particule individualisée. Philipse et al. [100] ont adapté le formalisme de Balberg dans le cas d'agrégats de n bâtonnets alignés parallèlement et proposent la relation suivante :

$$\xi \cdot p_c = 0,7 \sqrt{n} \quad 96$$

Dans notre cas, un seuil de percolation de 0,55 % et un facteur de forme de 220 correspondraient à la formation d'agrégats de seulement 3 fils. De façon uniquement qualitative, ceci indique qu'une très légère déviation du modèle des bâtonnets parfaitement dispersés peut expliquer les valeurs expérimentales obtenues. De plus, le modèle de Balberg tel qu'il est présenté, rend compte d'une orientation aléatoire des bâtonnets. L'orientation locale des fils en faisceaux conduit à l'augmentation du volume exclu moyen et du seuil de percolation [98]. Le seuil de percolation théorique ($p_{c \text{ Balberg}} = 0,32 \%$) constitue donc une limite basse et correspond au cas de fils parfaitement individualisés et aléatoirement orientés dans le PEEK.

La valeur du seuil de percolation dépend de la morphologie de la phase dispersée, qui peut être différente de celle des particules individualisées. L'agrégation, ou la déformation des particules a pour effet de modifier le facteur de forme « apparent ». Contrairement au cas des particules sphériques, l'agrégation ou la déformation des fils conduit à un facteur de forme apparent plus faible. Dans le cas des composites PEEK/AgNP et PEEK/AgNWs, la position du seuil de percolation expérimental par rapport au seuil théorique est cohérente avec une faible agrégation des particules. La dispersion des particules d'argent submicroniques peut être considérée comme homogène. Compte-tenu de l'incertitude sur l'ajustement de la loi de percolation avec les points expérimentaux, en particulier pour les composites PEEK/AgNP, l'interprétation du sens physique des paramètres σ_0 et t est moins pertinente. Néanmoins, le paramètre σ_0 est une bonne estimation de la conductivité électrique du réseau de particules conductrices au-delà du seuil de percolation, et le paramètre t se situe dans la gamme théorique correspondant aux dispersions 3D. Enfin, la conductivité électrique maximale développée au-delà du seuil de percolation est trois décades inférieures à la conductivité électrique des particules compressées. Même pour les composites très chargés, la manifestation d'agrégats de particules en contact direct n'est pas observée.

Chapitre 4 - Transfert thermique dans les composites submicroniques PEEK/Ag

Cette partie étudie les paramètres physiques associés à la conduction thermique dans le PEEK et les composites submicroniques PEEK/Ag. La capacité calorifique, la conductivité thermique et la diffusivité thermique ont été analysées en fonction du taux de particules d'argent et de la température. Cette approche initie une discussion sur les mécanismes de conduction thermique dans les composites PEEK/Ag de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique.

I. Étude des paramètres de conduction thermique dans la matrice PEEK

I.1. Capacité calorifique

La capacité calorifique massique du PEEK a été déterminée par ACD modulée. Son évolution en fonction de la température est présentée sur la Figure 36. La capacité calorifique du PEEK augmente de façon linéaire avec la température sur les plages de température étudiées⁹ : 25-80°C et 180-250°C. En dessous de la température de transition vitreuse, la capacité calorifique expérimentale a été ajustée par l'équation suivante :

$$c_{p,T < T_g} = 2,5 \cdot 10^{-3} T + 1,006 \quad 97$$

Au-dessus de la température de transition vitreuse elle est ajustée par l'équation 98 :

$$c_{p,T > T_g} = 2,8 \cdot 10^{-3} T + 1,165 \quad 98$$

En extrapolant ces équations à $T_g = 147,8^\circ\text{C}$, nous obtenons un saut de capacité calorifique lors de la transition vitreuse de $0,20 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Cette valeur est en adéquation avec le saut déterminé par analyse calorimétrique diatherme non modulée, en mode balayage ($\Delta c_p = 0,16 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

⁹ La méthode d'analyse calorimétrique diatherme modulée en température mode quasi-isotherme doit être employée sur une gamme de température éloignée de tout évènement thermique.

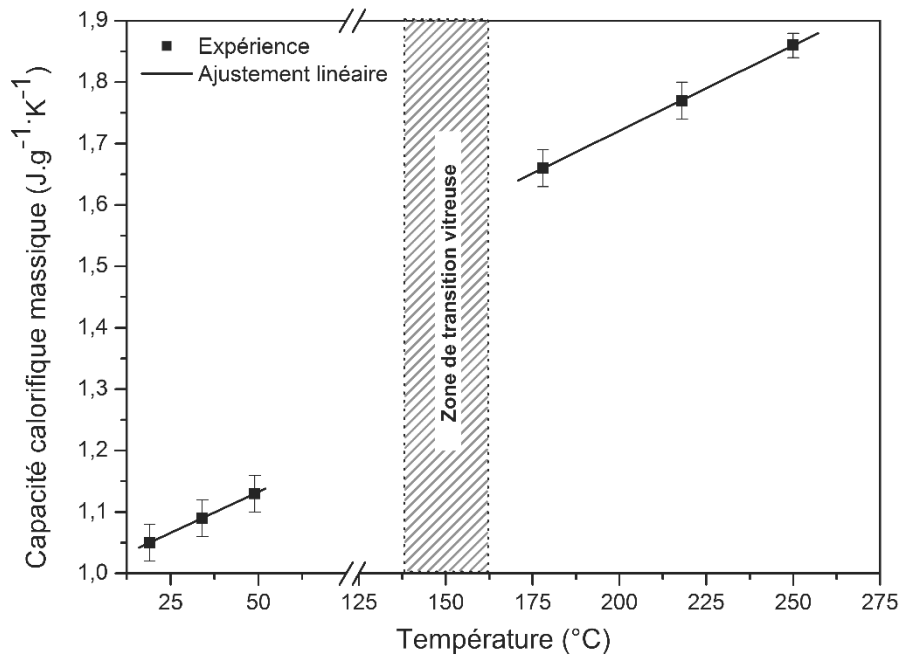


Figure 36-Évolution de la capacité calorifique massique du PEEK avec la température

La Figure 37 présente la comparaison des valeurs de capacité calorifique massique du PEEK déterminées en mode quasi-isotherme et en rampe à $3^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Les deux méthodes donnent des résultats identiques. La méthode quasi-isotherme permet de déterminer de façon précise l'évolution de la capacité calorifique massique sur des plages de températures éloignées de tout évènement thermique. L'ajustement linéaire des données expérimentales est une bonne estimation de l'amplitude des variations de la capacité calorifique avec la température. Il est important de noter que la variation de capacité calorifique observée sur la Figure 37 pendant la fusion provient de la superposition de la transition endothermique et de l'augmentation sous-jacente de la capacité calorifique (ligne de base). La capacité calorifique mesurée en ACD modulée est une capacité calorifique apparente (cf. Chapitre 2, III.1).

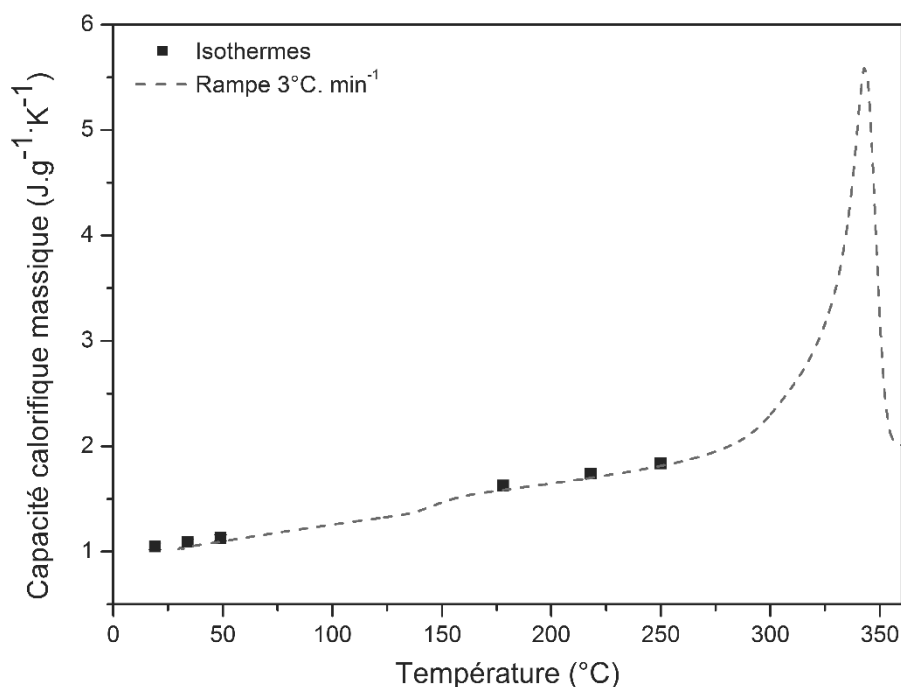


Figure 37-Évolution de la capacité calorifique massique du PEEK avec la température, comparaison de la méthode quasi-isotherme et de la méthode en rampe à 3°C.min⁻¹ après refroidissement à 10°C.min⁻¹

La détermination de la capacité calorifique du PEEK a fait l'objet de plusieurs travaux de Cheng et al.[83], [101]–[103]. La capacité calorifique massique totale du PEEK a été liée à l'addition des contributions vibrationnelles de chaque groupement d'atomes en deçà de la température de transition vitreuse. L'unité constitutive du PEEK est constituée de trois groupements phénylène, deux groupements éther et un groupement carbonyle. À 27°C, la capacité calorifique calculée à partir de leur contribution vibrationnelle est égale à 1,123 J. g⁻¹. K⁻¹. Cette valeur est très proche de la valeur donnée par l'équation 97, $c_p = 1,073$ J. g⁻¹. K⁻¹. D'autres auteurs rapportent une valeur similaire. Kemmish et al.[104] ont déterminé la capacité calorifique massique du PEEK et donnent la valeur de 1,085 J. g⁻¹. K⁻¹ à 27°C. Au-delà de la transition vitreuse, la capacité calorifique dépend du taux de cristallinité et des conditions de cristallisation du polymère, la comparaison des valeurs obtenues expérimentalement avec la littérature est moins pertinente.

La capacité calorifique du PEEK augmente avec la température sur toute la gamme étudiée. En deçà de la température de transition vitreuse, la capacité calorifique du PEEK est associée à la mobilité de faible amplitude de la macromolécule. La transition vitreuse est caractérisée par un saut de capacité calorifique. À T_g la disruption des liaisons physiques dans la phase amorphe, entraîne la délocalisation de la mobilité. Au-delà de la transition vitreuse, la

capacité calorifique du PEEK est associée à l'ensemble des mobilités accessibles (localisées et délocalisées).

I.2. Conductivité thermique

La Figure 38 présente l'évolution de la conductivité thermique du PEEK, déterminée par la méthode des plaques chaudes gardées, en fonction de la température. La gamme de température étudiée est 25°C à 240°C. Trois zones se distinguent : la conductivité thermique augmente de 25°C à 80°C, présente un plateau de 80°C à 170°C, puis augmente de nouveau jusqu'à 240°C. Les mesures ont été réalisées sur un échantillon ayant subi un recuit de 30 minutes à 250°C.

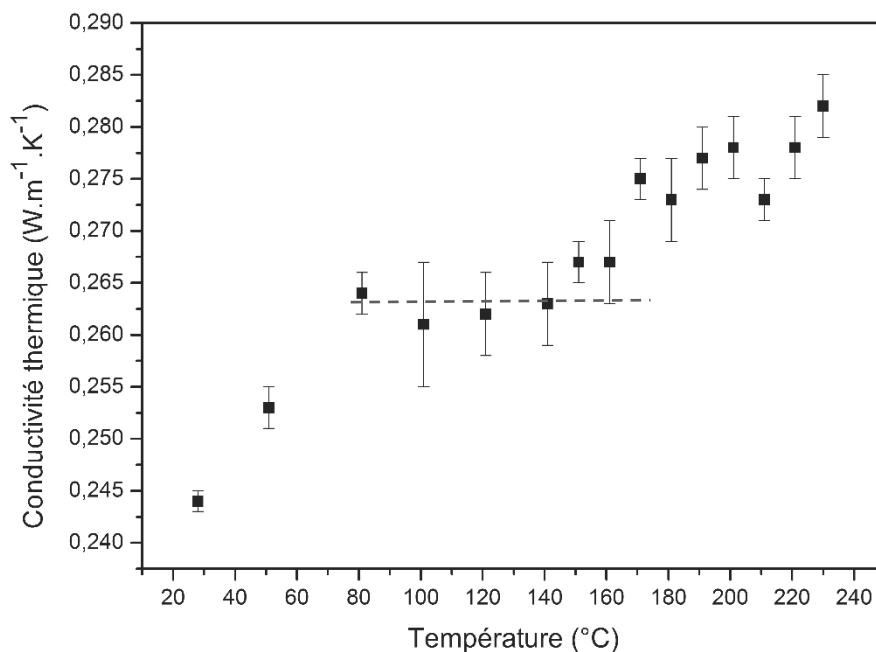


Figure 38-Évolution de la conductivité thermique du PEEK avec la température

Nous observons une discontinuité au voisinage de T_g , marquée par un large plateau. La conductivité thermique du PEEK déterminée à 25°C est $\lambda_{PEEK} = 0,243 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Cette valeur est cohérente avec la littérature. Díez-Pascual et al. [105] déterminent la conductivité thermique du PEEK à 20°C à environ $0,2 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, Choy et al. [17] donnent la valeur de $0,259 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 22°C. Pour ces deux exemples, la conductivité thermique du PEEK a été déduite de la détermination de la diffusivité thermique par impulsion laser. Les auteurs rapportent une augmentation monotone et quasi-linéaire de la conductivité thermique avec la température en deçà de la température de transition vitreuse. Les comportements au voisinage et au-delà de la température de transition vitreuse sont peu étudiés. Dans leur travaux, Choy et

al. ont observé une discontinuité de la conductivité thermique du PEEK au voisinage de la température de transition vitreuse, avec une rupture de la pente ; *i.e.* au-delà de T_g , la conductivité thermique décroît lorsque la température augmente.

I.3. Diffusivité thermique

La diffusivité thermique du PEEK en fonction de la température est présentée sur la Figure 39. Elle a été déterminée par la méthode d'impulsion laser de 25°C à 250°C, sur un échantillon recuit 30 minutes à 250°C. La diffusivité thermique du PEEK diminue de façon monotone lorsque la température augmente. Aucun changement de comportement n'a été identifié lors du passage de la transition vitreuse. La diffusivité thermique du PEEK à 25°C est mesurée à $\alpha_{PEEK} = 0,192 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est en accord avec les travaux de Choy et al. qui avancent une diffusivité thermique à 22°C de $0,180 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

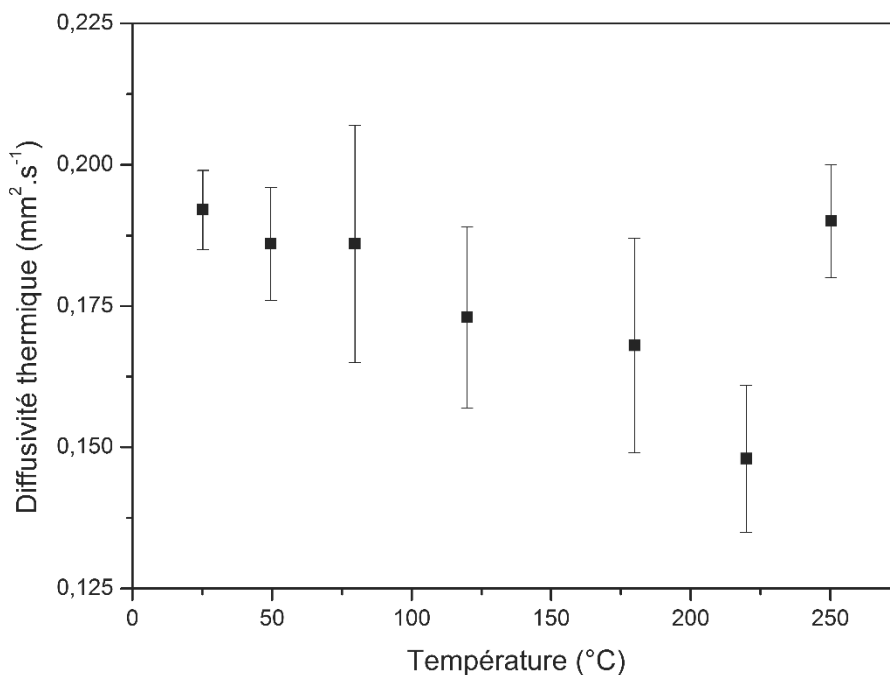


Figure 39-Évolution de la diffusivité thermique du PEEK avec la température

La Figure 40 représente l'incrément de température $\delta(t)/\delta_{max}$ en face arrière de l'échantillon, en fonction du temps réduit t/t_c pour les isothermes 25°C, 50°C, 80°C, 120°C, 180°C, 220°C et 250°C. L'origine temporelle des courbes correspond à l'instant t_0 de l'impulsion laser. L'allure des courbes montre que l'augmentation de la température est associée à une augmentation des pertes radiatives Y et à une diminution du temps réduit à mi-hauteur $t_{1/2}/t_c$.

L'évolution de la diffusivité thermique avec la température est liée à celle du libre parcours moyen des phonons. Dans les polymères en deçà de la température de transition vitreuse, le libre parcours moyen des phonons est fortement limité. Il est considéré comme constant par rapport à son évolution dans un cristal. La diminution de la diffusivité thermique du PEEK lorsque la température augmente est liée à une légère diminution du libre parcours moyen des phonons.

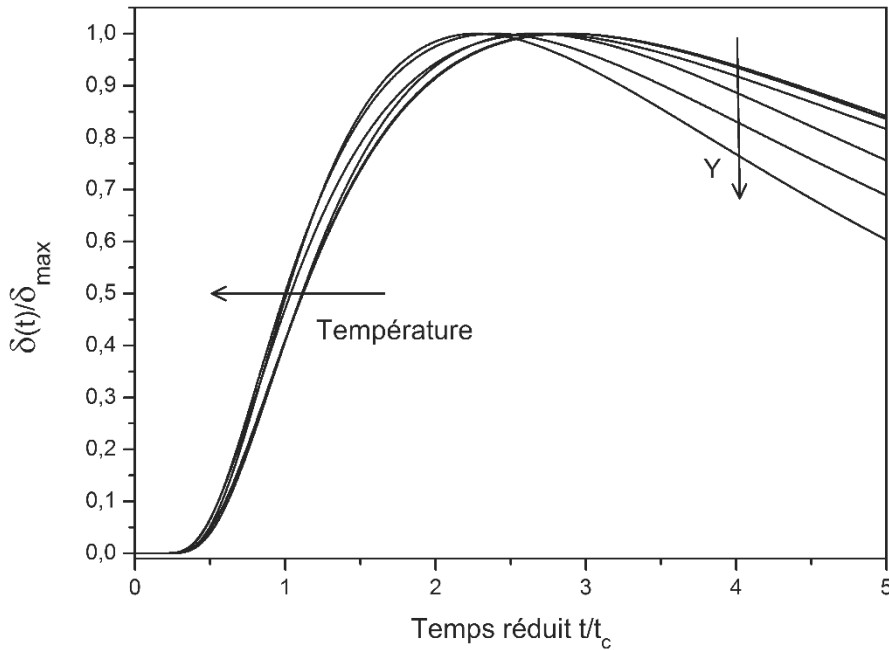


Figure 40-Évolution de l'incrément de température en face arrière en fonction du temps réduit pour le PEEK à 25°C, 50°C, 80°C, 120°C, 180°C, 220°C et 250°C. Y fait référence aux pertes radiatives

II. Étude des paramètres de conduction thermique dans les composites submicroniques PEEK/Ag

II.1. Composites PEEK/AgNP

II.1.1. Capacité calorifique

L'évolution de la capacité calorifique massique des composites PEEK/AgNP a été analysée en fonction du taux massique de particules. La Figure 41, présente les résultats à 20°C.

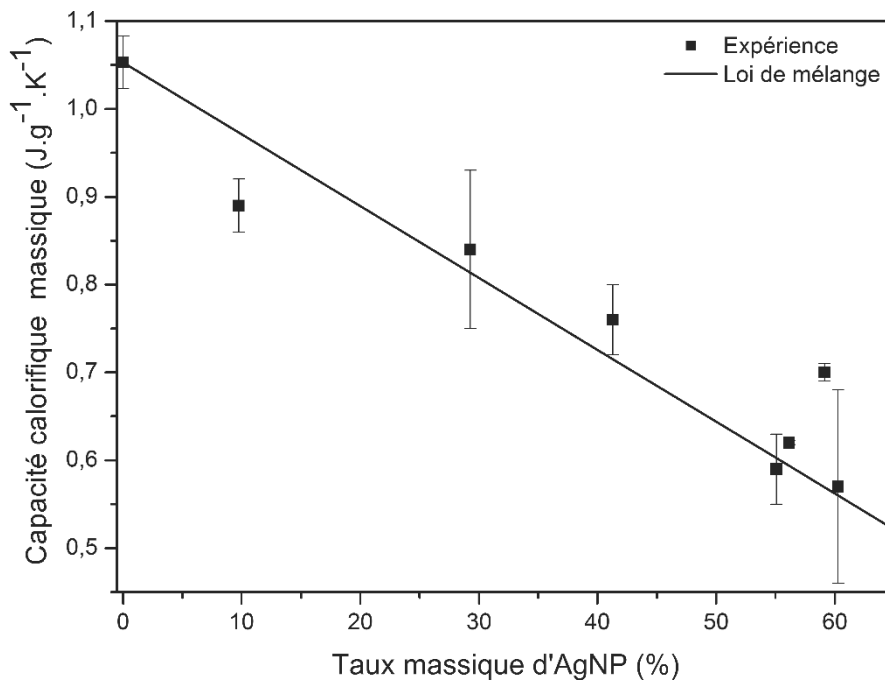


Figure 41-Évolution de la capacité calorifique massique des composites PEEK/AgNP en fonction du taux massique d'AgNP à 20°C

La capacité calorifique massique décroît lorsque la quantité de particules augmente. L'évolution de c_p suit la loi de mélange suivante :

$$c_{p,composites} = (1 - w)c_{p,PEEK} + wc_{p,Ag} \quad 99$$

Dans l'équation 99, w est la fraction massique de particules d'argent, $c_{p,PEEK} = 1,05 \text{ J. g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $c_{p,Ag} = 0,23 \text{ J. g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. L'effet des particules d'argent est additif, l'introduction d'une phase dispersée de capacité calorifique inférieure à celle de la matrice contribue à diminuer la capacité calorifique du composite. Il n'y a aucun couplage entre le polymère et les particules du point de vue de leur capacité à stocker l'énergie thermique.

L'évolution linéaire de c_p suivant l'équation 99 indique également que la quantité de particules dans les composites a été correctement estimée par les mesures de masses volumiques.

II.1.2. Conductivité thermique

La conductivité thermique des composites PEEK/AgNP a été déterminée par ACD modulée à 20°C, les résultats sont présentés sur la Figure 42. Les données expérimentales sont bien ajustées par le modèle de Maxwell avec un facteur de forme égal à 1 (trait plein). Par cette méthode et en considérant la bonne adéquation avec le modèle de Maxwell, les particules sphériques apparaissent individualisées et sans interactions entre elles. La contribution de l'amas percolant n'est pas mise en évidence.

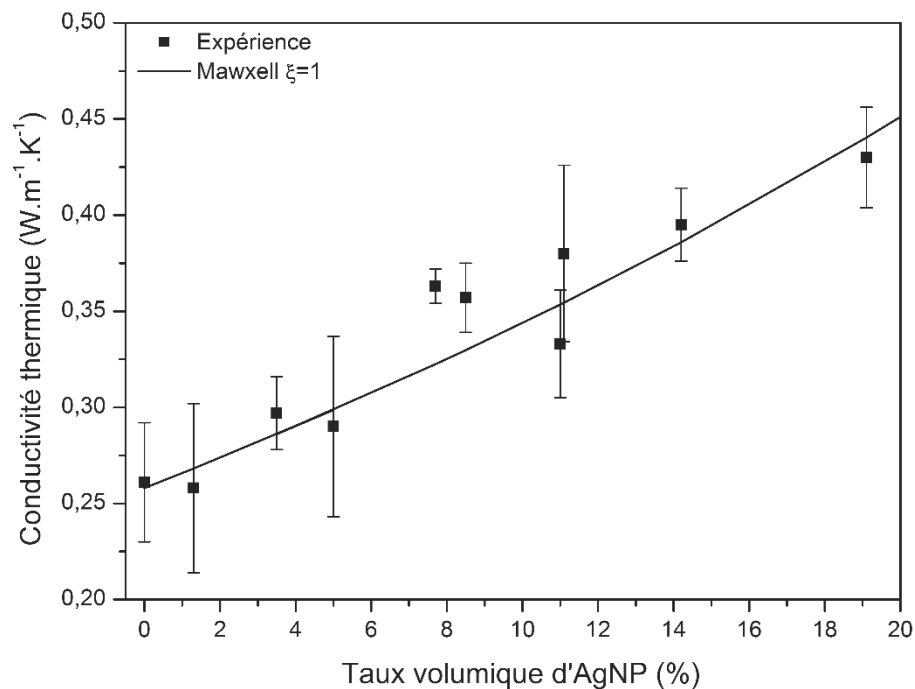


Figure 42-Évolution de la conductivité thermique des composites PEEK/AgNP en fonction du taux volumique d'AgNP à 20°C déterminé par ACD modulée.

La Figure 43 présente la conductivité thermique des composites PEEK/AgNP, déterminée par la méthode des plaques chaudes gardées à 25°C. Cette méthode fait apparaître une composante supplémentaire à la conductivité thermique. L'évolution de la conductivité thermique avec le taux de charges est différente de celle observée par ACD modulée.

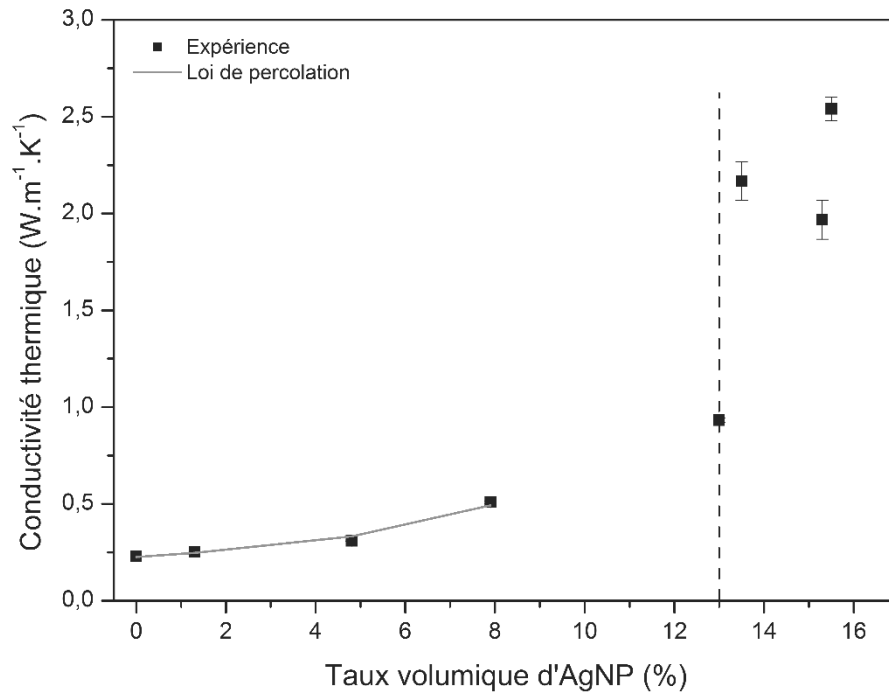


Figure 43-Évolution de la conductivité thermique des composites PEEK/AgNP en fonction du taux volumique d'AgNP à 25°C déterminée par la méthode des plaques chaudes gardées

La conductivité thermique des composites augmente plus fortement avec le taux de particules d'argent. La conductivité thermique du PEEK est $\lambda_{PEEK} = 0,243 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, celle du composite chargé à 13 %vol AgNP est $\lambda_{13\%AgNP} = 0,93 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La Figure 43 met en évidence une discontinuité de la conductivité thermique autour de 13 %vol AgNP. La conductivité thermique des composites plus chargés est supérieure, elle se situe autour de $2,2 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Cette rupture peut être attribuée à une évolution de l'état de dispersion des particules dans la matrice vers une répartition matrice/amas hétérogène. L'analyse de la dispersion des particules sphériques dans le PEEK par microscopie électronique à balayage a permis de confirmer l'évolution de la morphologie pour les taux de charges au-delà de 13 %vol. À titre d'exemple, la Figure 44 représente un composite chargé avec 13,5 %vol d'AgNP.

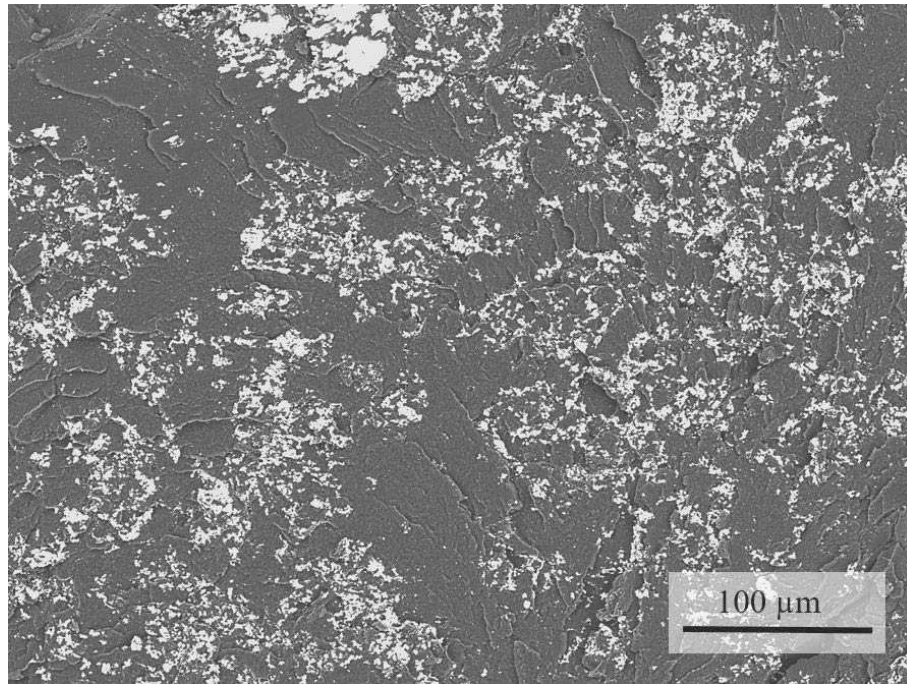


Figure 44-Image MEB du composite PEEK chargé avec 13,5 %vol AgNP

L'hétérogénéité du composite se caractérise par la présence de régions pauvres en particules et des amas denses de particules. La percolation des particules dans la matrice ne se manifeste par une rupture dans l'évolution de la conductivité thermique que lorsque la densification de l'amas infini entraîne un changement de connectivité. Dans notre cas à partir de 13 %vol d'AgNP.

La conductivité thermique en deçà de 13 %vol AgNP peut être ajustée par une loi de percolation adaptée au cas où la conductivité de la matrice est non négligeable comparée à la conductivité des particules [106]. Cette loi est représentée par la courbe en trait plein sur la Figure 43. Pour les fractions volumiques très inférieures au seuil de percolation ($p \ll p_c$), la loi de percolation s'écrit :

$$\lambda = \lambda_D(p_c - p)^{-q} \quad 100$$

Dans l'équation 100, λ_D représente la conductivité thermique du « réseau isolant » constitué par la matrice en deçà du seuil de percolation. La fraction volumique de particules est désignée par p et sa valeur au seuil de percolation par p_c . L'exposant q ($q > 0$) est un exposant critique lié à l'exposant universel t par la relation suivante :

$$q = t \left(\frac{1}{s} - 1 \right) \quad 101$$

Avec s défini par

$$\lambda(p_c) = \lambda_0 \left(\frac{\lambda_D}{\lambda_0} \right)^s \quad 102$$

Dans l'équation 102, λ_0 représente la conductivité thermique du réseau conducteur au-delà du seuil de percolation. L'ajustement de la conductivité thermique en deçà du seuil de percolation par cette loi est reporté sur la Figure 45 et les paramètres associés dans le Tableau 4 :

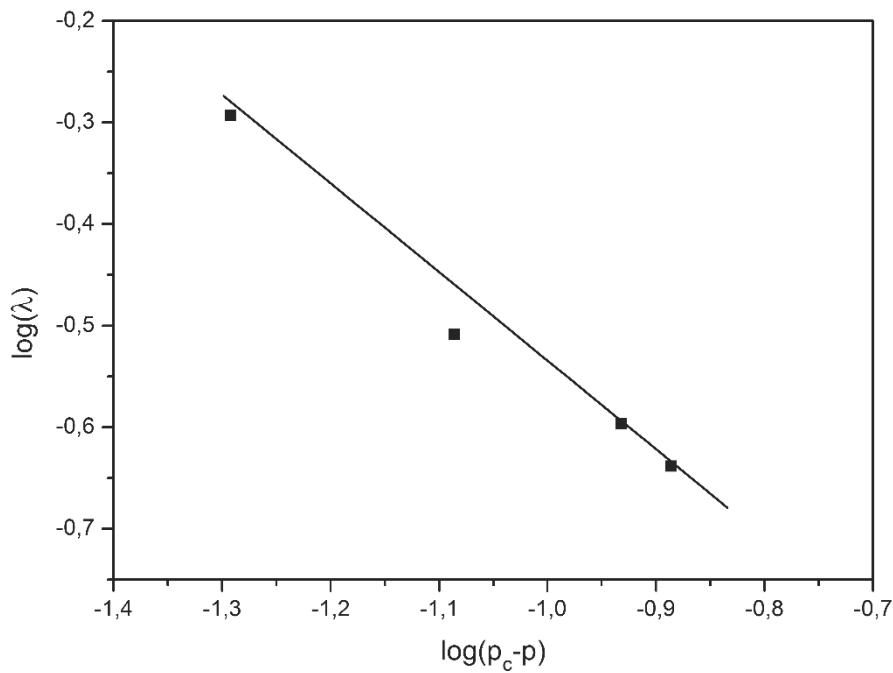


Figure 45-Comportement critique de la conductivité thermique des composites PEEK/AgNP en deçà du seuil de percolation

| Paramètres de la loi de percolation thermique | PEEK/AgNP |
|---|-----------|
| p_c (%) | 13 |
| λ_D ($W.m^{-1}. K^{-1}$) | 0,04 |
| q | 0.83 |
| s (avec $t = 1,6$) | 0.66 |
| λ_0 ($W.m^{-1}. K^{-1}$) | 372 |
| R^2 | 0,98 |

Tableau 4-Paramètres de la loi de percolation thermique en deçà du seuil de percolation pour les composites PEEK/AgNP

D'après les travaux d'Efros et Shklovskii, dans le cas d'une dispersion 3D : $q \approx 1$ et $s \approx 0,62$ pour t égal à 1,6. Les valeurs obtenues expérimentalement sont en bon accord avec la théorie. Le paramètre λ_D est inférieur à la conductivité thermique du PEEK et le paramètre λ_0 est légèrement inférieur à la conductivité thermique de l'argent. Le rapport $\lambda_D/\lambda_0 = 10^{-4}$ est du même ordre de grandeur que le rapport $\lambda_{PEEK}/\lambda_{Ag} = 5 \cdot 10^{-4}$. Il est représentatif du saut de conductivité thermique entre la matrice et les charges. Ce saut est faible comparé au saut des conductivités électriques. De ce fait, l'évolution de la conductivité thermique au voisinage du seuil de percolation est progressive [107]. D'après ce modèle, la fraction $(1-p)$ de liens conducteurs (de conductivité thermique λ_0) est remplacée par des liens de conductivité inférieure mais non nulle (de conductivité thermique λ_D).

L'adéquation des valeurs expérimentales avec une loi de percolation en deçà du seuil de percolation témoigne de la formation d'un chemin conducteur continu dans la matrice. Afin de confirmer la création de cette entité, les valeurs expérimentales de la conductivité thermique des composites ont été ajustées par le modèle de Maxwell-Garnett pour des facteurs de forme croissants. La Figure 46 montre la comparaison des valeurs expérimentales avec le modèle de Maxwell-Garnett pour des facteurs de forme de 1, 10 et 13.

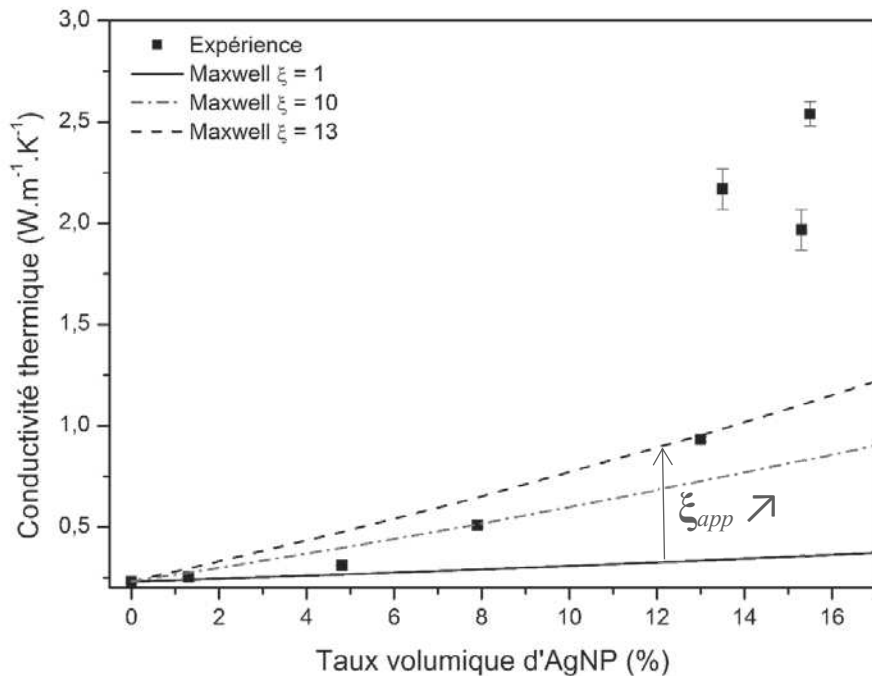


Figure 46-Ajustement des valeurs expérimentales de la conductivité thermique des composites PEEK/AgNP à 25°C avec le modèle de Maxwell pour différents facteurs de forme

Lorsque le taux de charges augmente, le modèle de Maxwell pour $\xi = 1$ sous-estime les valeurs expérimentales. Ce comportement suggère que les particules sphériques forment des agrégats de facteur de forme apparent supérieur à 1. En effet, l'ajustement au-delà de 5 %vol AgNP est cohérent avec la formation d'agrégats de facteurs de forme croissants : entre 10 et 13. Cette évolution montre que le facteur de forme des agrégats augmente avec le taux de particules, et témoigne de la croissance de chemins conducteurs vers la création d'un amas infini.

II.1.3. Diffusivité thermique

La diffusivité thermique des composites PEEK/AgNP a été déterminée par la méthode d'impulsion laser de 25°C à 250°C. La Figure 47 présente son évolution en fonction du taux volumique d'AgNP. La diffusivité thermique des composites PEEK/AgNP est d'autant plus élevée que le taux volumique d'AgNP est élevé. La diffusivité thermique du PEEK est $\alpha_{PEEK} = 0,192 \text{ mm. s}^{-1}$, celle du composite chargé avec 13,5 %vol est $\alpha_{13,5\%AgNWs} = 1,839 \text{ mm. s}^{-1}$. L'insert de la Figure 47, représente l'évolution de l'incrément de température en face arrière de l'échantillon en fonction du temps réduit. Lorsque le taux volumique de particules augmente, le temps réduit de demi-montée $t_{1/2}/t_c$ augmente. Dans le

même temps, les pertes radiatives diminuent. Plus le signal est transmis rapidement à travers l'échantillon, moins les pertes radiatives ont d'importance.

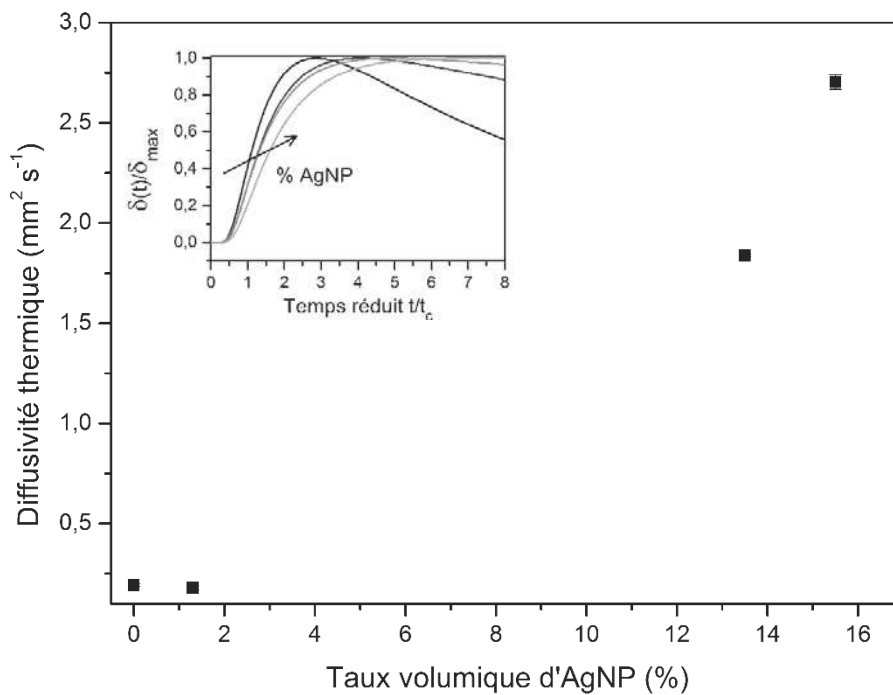


Figure 47-Évolution de la diffusivité thermique des composites PEEK/AgNP en fonction du taux volumique d'AgNP à 25°C

II.2. Composites PEEK/AgNWs

II.2.1. Capacité calorifique

La Figure 48 présente l'évolution de la capacité calorifique massique des composites PEEK/AgNWs en fonction du taux massique d'AgNWs à 20°C. Elle décroît de façon linéaire en suivant la loi de mélange. Le facteur de forme des particules ne modifie pas l'évolution de c_p , celui-ci dépend uniquement de la fraction massique de chaque constituant et de leur capacité calorifique.

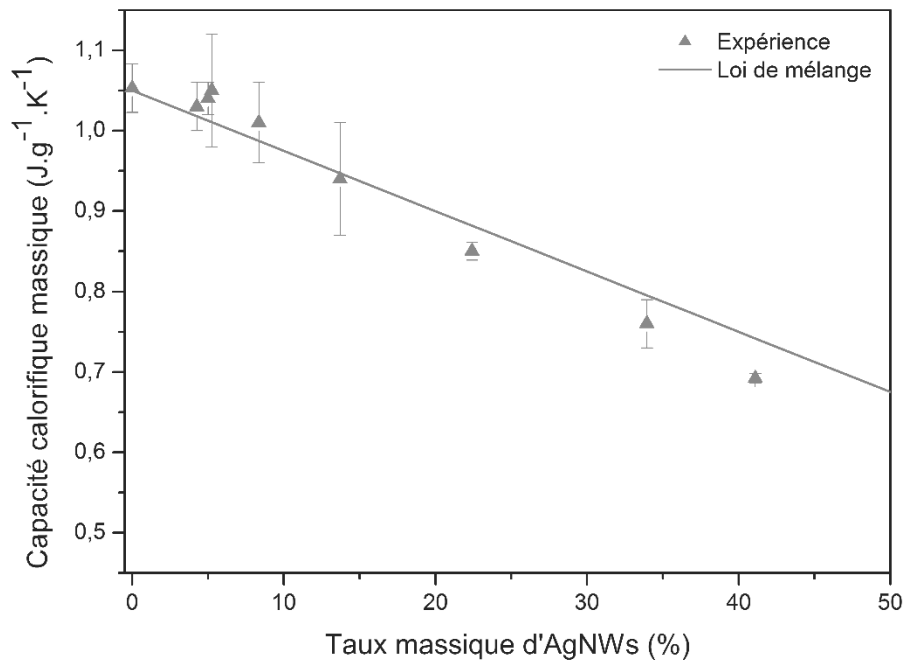


Figure 48-Évolution de la capacité calorifique massique des composites PEEK/AgNWs en fonction du taux massique d'AgNWs à 20°C

II.2.2. Conductivité thermique

Tout comme pour les composites PEEK/AgNP, la conductivité thermique des composites PEEK/AgNWs a été déterminée par ACD modulée et par la méthode des plaques chaudes gardées. La conductivité thermique des composites PEEK/AgNWs déterminée par ACD modulée est présentée sur la Figure 49. Les données expérimentales sont bien ajustées par le modèle de Maxwell pour un facteur de forme égal à 1 (trait plein). L'influence du facteur de forme n'est pas mise en évidence par cette méthode.

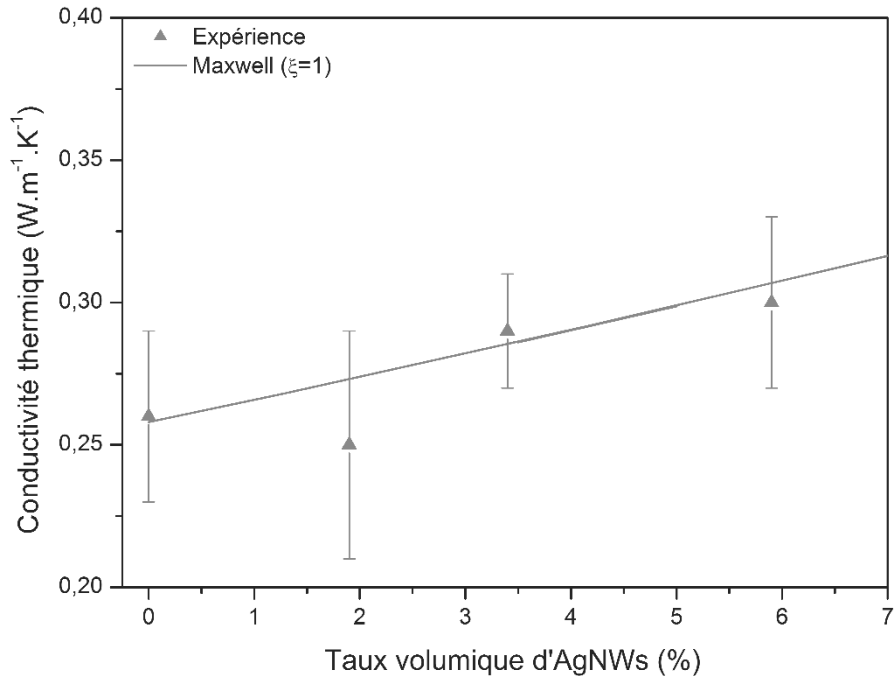


Figure 49-Évolution de la conductivité thermique des composites PEEK/AgNWs en fonction du taux volumique d'AgNWs à 20°C déterminée par ACD modulée.

La conductivité thermique des composites PEEK/AgNWs à 25°C, déterminée par la méthode des plaques chaudes gardées, est représentée sur la Figure 50.

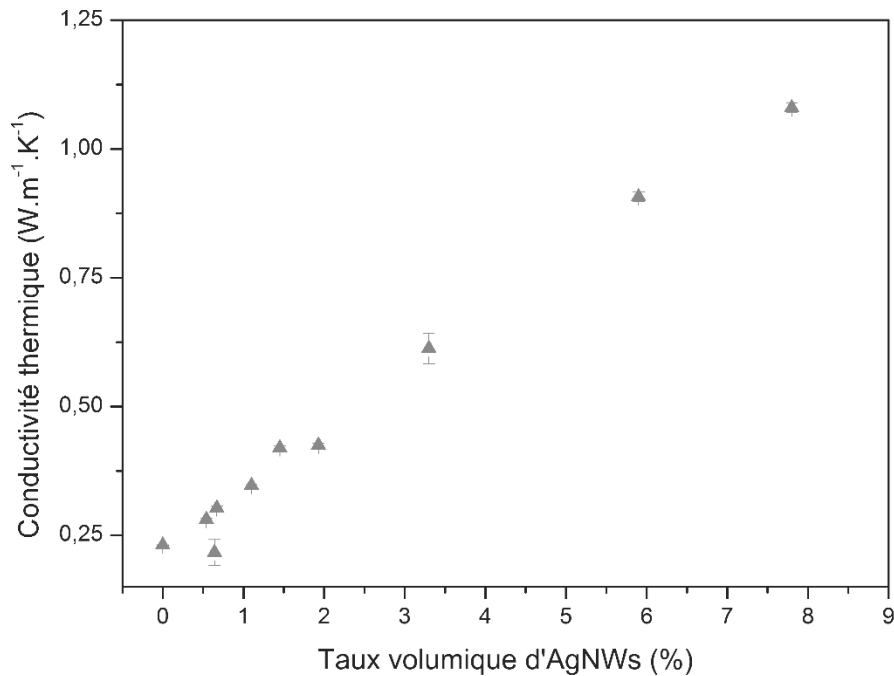


Figure 50-Évolution de la conductivité thermique des composites PEEK/AgNWs en fonction du taux volumique d'AgNWs à 25°C déterminée par la méthode des plaques chaudes gardées

La méthode des plaques chaudes gardées permet de mettre en évidence une évolution de la conductivité thermique différente de celle des composites PEEK/AgNP. L'augmentation de la conductivité thermique des composites PEEK/AgNWs est monotone. L'introduction de fils submicroniques d'argent dans le PEEK, entraîne une augmentation significative de la conductivité thermique. Le composite chargé avec 7,8 % d'AgNWs présente une conductivité thermique plus de quatre fois supérieure à celle du PEEK : $\lambda_{7,8\%AgNWs} = 1,08 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

La conductivité thermique des composites PEEK/AgNWS a été comparée aux modèles de Maxwell-Garnett, Hatta-Taya et Nan. Ces modèles ont été calculés pour un facteur de forme de 128. Cette valeur correspond au facteur de forme calculé à partir du modèle de Balberg pour un seuil de percolation électrique expérimental égal à 0,55 %. La comparaison de ces modèles avec la conductivité thermique expérimentale des composite PEEK/AgNWs est reportée sur la Figure 51.

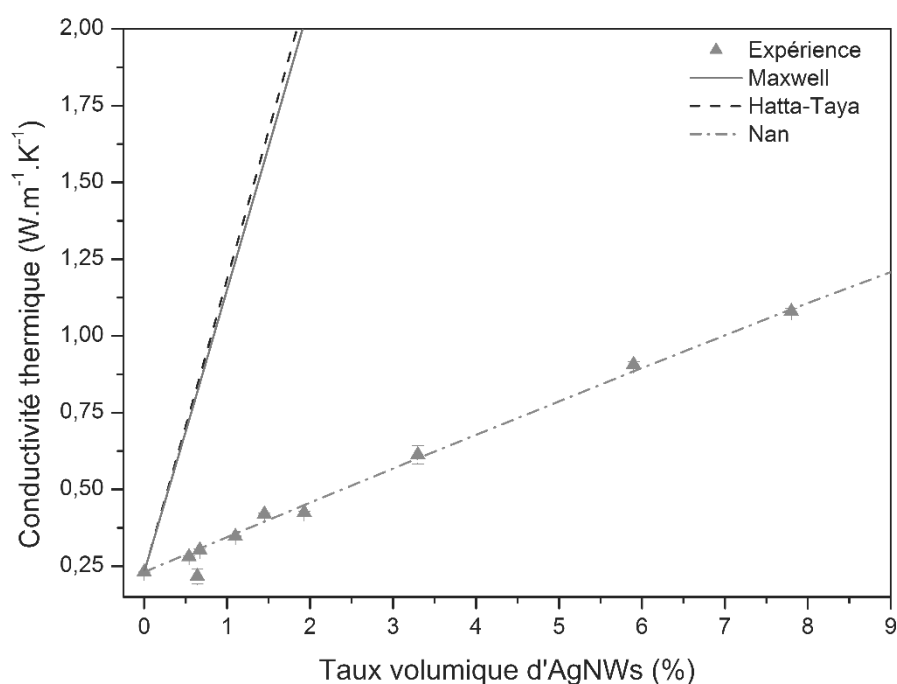


Figure 51-Ajustement des valeurs expérimentales de la conductivité thermique des composites PEEK/AgNWs à 25°C avec les modèles de Maxwell, Hatta-Taya et Nan

Les modèles de Maxwell-Garnett et de Hatta-Taya sont proches et très largement supérieurs aux valeurs expérimentales. Le modèle de Nan prévoit l'introduction d'une résistance thermique à l'interface PEEK/particules. Cette modélisation conduit à un bon

ajustement des données expérimentales pour une résistance thermique d'interface $R_{Bd} = 3,6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$. Cette valeur est à comparer avec la valeur de $10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$ obtenue dans le cas de composites polymères/NTC [31]. La résistance thermique d'interface est significative dans les composites PEEK/AgNWs et apparaît comme étant le facteur limitant l'augmentation de la conductivité thermique. Le bon ajustement des valeurs expérimentales avec le modèle de Nan confirme l'impact favorable de particules à haut facteur de forme sur la conductivité thermique à l'échelle macroscopique ainsi que l'importance de la notion de résistance thermique d'interface.

II.2.3. Diffusivité thermique

L'évolution de la diffusivité thermique des composites PEEK/AgNWs en fonction du taux volumique d'AgNWs a été analysée, les résultats à 25°C sont présentés sur la Figure 52. La diffusivité thermique augmente avec le taux de fils submicroniques dans les mêmes proportions que la conductivité thermique. À titre d'exemple, la diffusivité thermique du composite chargé avec 3,4 %vol AgNWs à 25°C est $\alpha_{3,4\%AgNWs} = 0,478 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

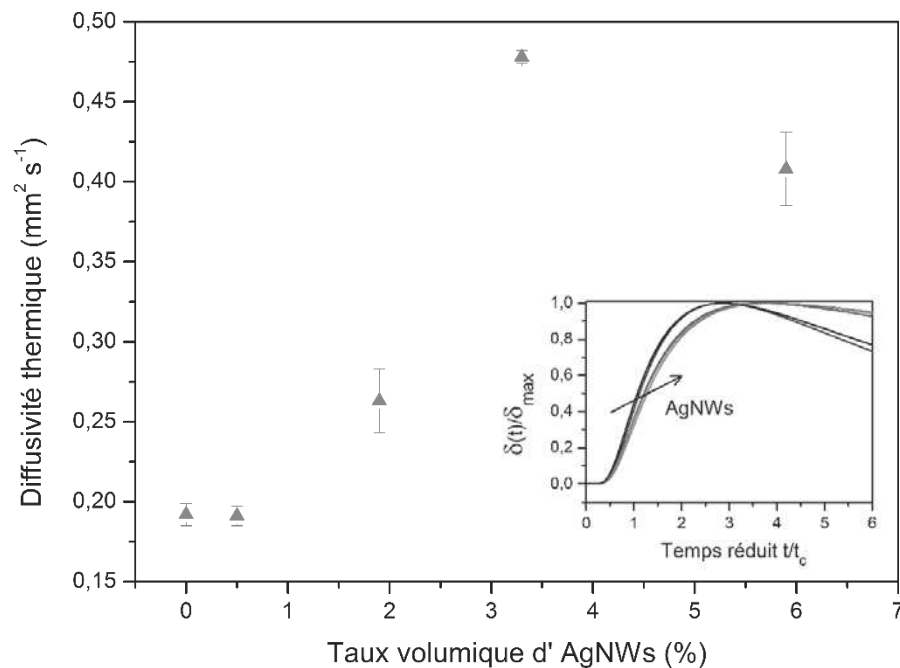


Figure 52-Évolution de la diffusivité thermique des composites PEEK/AgNWs en fonction du taux volumique d'AgNWs à 25°C

III. Discussions

III.1. Étude comparative des méthodes utilisées

La Figure 53 présente les résultats obtenus en ACD modulée (symboles vides) et par la méthode des plaques chaudes gardées (symboles pleins) pour les composites PEEK/AgNP et PEEK/AgNWs. Les valeurs de conductivité thermique obtenues par ACD modulée suivent toutes le modèle de Maxwell pour un facteur de forme égal à 1. Par cette méthode il est impossible de mettre en évidence l'influence de la morphologie de la phase dispersée. Ni l'influence du facteur de forme des particules, ni l'influence de la formation de chemins conducteurs thermiques ne peuvent être identifiés. Les échantillons sont vus comme des composites homogènes, chargés avec des particules sphériques n'interagissant pas entre elles. Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ce comportement.

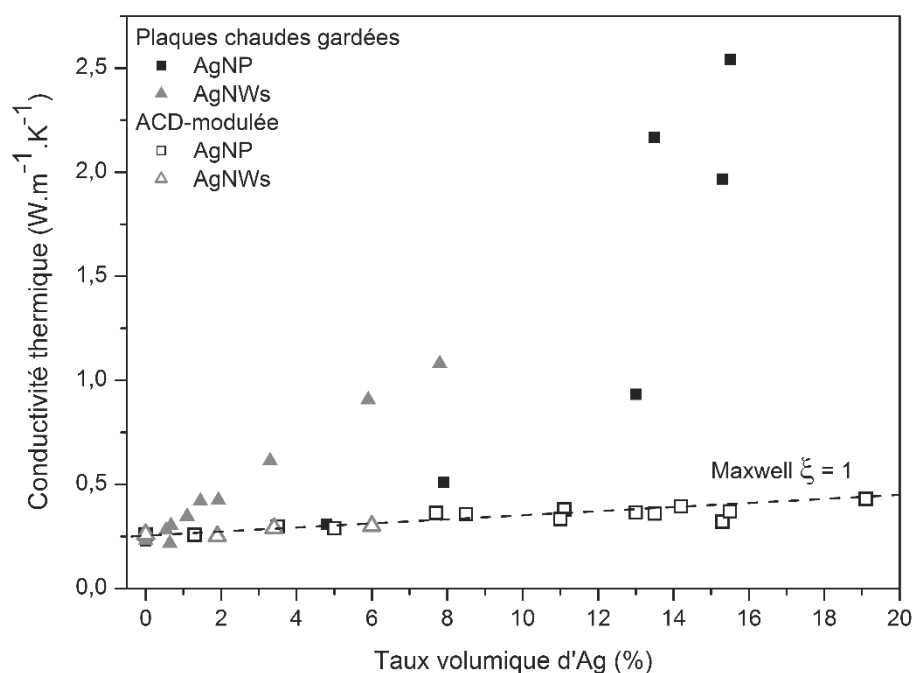


Figure 53-Comparaison de la conductivité thermique des composites déterminée par ACD modulée (\square AgNP, \triangle AgNWs) et par la méthode des plaques chaudes gardées (\blacksquare AgNP, \blacktriangle AgNWs)

La première hypothèse envisage une dépendance fréquentielle de la conductivité thermique déterminée par ACD modulée. La capacité calorifique apparente mesurée C_{app} est la même, pour un même taux de charges, entre les composites chargés avec des particules sphériques et les composites chargés avec des fils submicroniques. Le rapport entre la capacité calorifique apparente et la capacité calorifique C_{app}/C_p est égal à la fraction de l'échantillon

répondant en phase avec la modulation. Cette dernière est la même pour les composites PEEK/AgNP et PEEK/AgNWs pour la fréquence de modulation étudiée. Dans l'équation 82, la conductivité thermique dépend de la fréquence de modulation par le terme $C_{app}^2(\omega) \cdot \omega$. Les variations de $C_{app}^2(\omega)$ ne sont pas connues. Une mesure de conductivité thermique pour $\omega = 4\pi \cdot 10^{-2} \text{ rad. s}^{-1}$ (période de 50 secondes) a été réalisée sur l'échantillon chargé avec 5,9 %AgNWs et comparée à la mesure réalisée à pour $\omega = 2\pi \cdot 10^{-2} \text{ rad. s}^{-1}$ (période de 100 secondes). Les résultats sont présentés dans le Tableau 5 :

| | P = 50 s | P = 100 s |
|--|-----------------|------------------|
| $\omega (10^{-2} \text{ rad. s}^{-1})$ | 4π | 2π |
| $C_{app}(\omega)$ | 0,39 (0,02) | 0,48 (0,02) |
| $\lambda(\omega)$ | 0,52 (0,03) | 0,31 (0,02) |

Tableau 5-Valeurs de capacité calorifique apparente et de conductivité thermique du composite PEEK + 5,9 % AgNWs déterminé par ACD modulée pour deux fréquences différentes.

D'après ces résultats, la capacité calorifique apparente est plus faible pour une fréquence de modulation plus élevée. Par contre, la conductivité thermique déterminée par l'équation 82 est plus élevée lorsque la fréquence est plus élevée. Il est possible que l'évolution de la conductivité thermique avec la fréquence soit différente pour les composites PEEK/AgNP et PEEK/AgNWs, en particulier à plus haute fréquence. L'influence de la morphologie de la phase dispersée pourrait se manifester à une fréquence plus élevée que celle étudiée ($2\pi \cdot 10^{-2} \text{ rad. s}^{-1}$), c'est-à-dire pour des conditions expérimentales éloignées de celles préconisées pour respecter le régime établi. De par son concept, la méthode par ACD modulée isole les mécanismes indépendants du flux thermique. Cette méthode met en valeur la réponse thermique à une sollicitation locale, la contribution de l'amas macroscopique n'est pas observée. Cette constatation est appuyée par la bonne adéquation des valeurs expérimentales avec le modèle de Maxwell, qui décrit un système de particules individualisées et sans interaction.

Les résultats obtenus en ACD modulée peuvent également provenir du fait que les hypothèses de mesures adoptées ne sont pas valides dans le cas d'échantillons chargés ou conducteurs. La méthode ACD modulée est adaptée à la détermination de la conductivité thermique d'échantillons isolants. Elle a été employée avec succès pour déterminer la conductivité thermique de verres et polymères non chargés [108]. Les hypothèses de mesure de cette méthode impliquent une diffusivité thermique faible, notamment pour simplifier la résolution de l'équation de la chaleur (voir Chapitre 2, III.1.3). Les conditions aux limites

établies sont valides, si et seulement si l'épaisseur totale de l'échantillon peut être considérée comme infinie devant l'épaisseur de l'échantillon répondant en phase avec la sollicitation. Cette condition implique que le flux de chaleur traversant la phase opposée à la base soit nul ($x = e ; (dQ/dt)_{x=e} = 0$). Ces hypothèses semblent à la limite de leur validité pour les échantillons de PEEK chargés. La méthode de détermination de la conductivité thermique par ACD modulée est indirecte, elle nécessite de connaître la capacité calorifique massique et la masse volumique de l'échantillon.

Concernant la méthode des plaques chaudes gardées, les hypothèses de mesures sont moins restrictives. Le choix de la géométrie de l'échantillon (épaisseur et diamètre) permet de se conformer aux conditions optimales. L'objet de la mesure est une différence de température, dont la précision est conditionnée par l'amplitude du gradient appliqué. Il doit être supérieur à 5°C de part et d'autre de l'échantillon. Nous nous sommes placés dans une configuration (choix de l'épaisseur de l'échantillon) telle que ce gradient soit toujours supérieur à 10°C. Le gradient thermique imposé à l'échantillon est maintenu constant au cours de la mesure.

La conductivité thermique du PEEK et des composites a pu être déterminée par trois méthodes différentes : la méthode directe et stationnaire des plaques chaudes gardées, la méthode indirecte par analyse calorimétrique modulée, et la méthode indirecte par impulsion laser. La Figure 54 compare les valeurs de conductivité thermique déterminées par la méthode des plaques chaudes gardées (symboles pleins) et les valeurs de conductivité thermique calculées à partir des mesures de diffusivité thermique selon l'équation 103 (symboles barrés). Les valeurs obtenues par ACD modulée sont représentées par l'équation de Maxwell (trait plein). Les valeurs obtenues par la méthode des plaques chaudes gardées et par impulsion laser sont en bonne adéquation pour les faibles taux de charges. La réponse thermique des composites pour des échelles de sollicitation différentes est la même lorsqu'ils sont peu chargés. L'écart entre les valeurs calculées et mesurées s'accroît lorsque le taux de charges augmente. Les valeurs obtenues par ACD modulée sont toujours inférieures aux valeurs obtenues par les autres méthodes.

Pour des forts taux de charges, la dispersion des particules dans la matrice est très hétérogène. Dans le cas des plaques chaudes gardées, la totalité de la surface de l'échantillon est sollicitée de façon homogène (environ 20 cm²). Dans le cas de la méthode par impulsion laser, l'échantillon n'est sollicité que sur la surface d'incidence du laser (environ 78 mm²).

Lorsque la dispersion des particules est hétérogène, les propriétés thermiques des composites varient en fonction de la position de la mesure et du volume auquel elle s'applique.

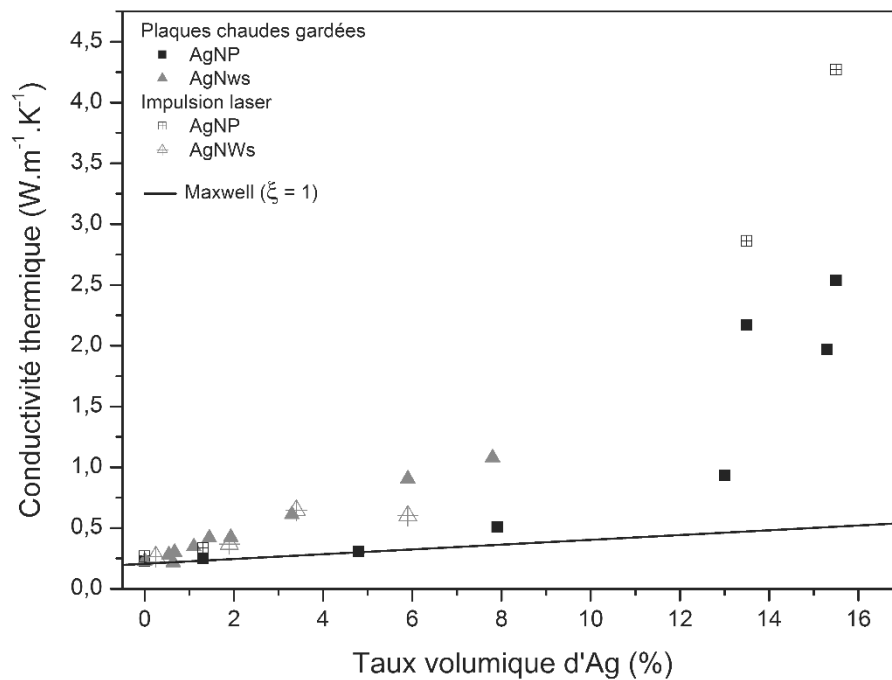


Figure 54-Comparaison de la conductivité thermique des composites déterminée par la méthode des plaques chaudes gardées et par la méthode par impulsion laser à 25°C

III.2. Mécanismes de conduction thermique dans le PEEK

La conductivité thermique, la capacité calorifique et la diffusivité thermique sont liées à l'échelle microscopique et macroscopique par les relations suivantes :

$$\text{Échelle macroscopique}^{10} : \lambda = \alpha \rho c_p \quad 103$$

$$\text{Échelle microscopique}^{11} : \lambda = \frac{1}{3} \ell v C_v \quad 104$$

Au travers de ces relations, la conductivité thermique présente une composante capacitive représentée par ρc_p et C_v ainsi qu'une partie diffusive représentée par α et ℓv . Dans la matrice, l'évolution de ces composantes en fonction de la température est caractéristique de la

¹⁰ λ est la conductivité thermique, α la diffusivité thermique, ρ la masse volumique et c_p la capacité calorifique massique.

¹¹ ℓ est le libre parcours moyen des phonons, v leur vitesse et C_v leur capacité calorifique à volume constant.

structure et de la mobilité moléculaire du PEEK. Dans les composites PEEK/Ag, l'analyse de l'évolution de ces composantes permet d'identifier la contribution des particules d'argent aux mécanismes de conduction thermique.

En confrontant la dépendance en température des composantes capacitive et diffusive (Figure 36 et Figure 39), il apparaît que l'évolution de la conductivité thermique du PEEK avec T est associée à celle de la capacité calorifique en deçà et au-delà de la transition vitreuse. La diminution du libre parcours moyen des phonons ne compense pas l'augmentation de la capacité calorifique. Une discontinuité de la conductivité thermique du PEEK est observée dans la région de T_g , comme présenté dans la Figure 38

Pour la plupart des polymères amorphes et semi-cristallins, la transition vitreuse marque une rupture dans l'évolution de la conductivité thermique. En considérant que la conductivité thermique dans la phase cristalline n'est pas influencée par la transition vitreuse, cette rupture trouve son origine dans l'évolution de la structure de la phase amorphe. La présence d'un plateau au voisinage de T_g suggère l'apparition d'un mécanisme résistif compensant partiellement l'augmentation de la capacité calorifique. D'après Dashora et al. [11], [12] l'évolution de la conductivité thermique d'un polymère proche de la transition vitreuse a été attribué à deux mécanismes en compétition au sein de la phase amorphe. D'une part, l'augmentation du volume libre contribue à diminuer la densité de défauts et à augmenter la capacité calorifique. D'autre part elle est à l'origine de la diffusion des phonons sur la structure et les sites vacants. Pour la majorité des polymères, le second mécanisme est dominant au-delà de T_g . La conductivité thermique décroît lorsque la température augmente. D'autres auteurs [9], [10], [109], associent ce comportement à la diminution de la masse volumique (donc à l'augmentation des distances intra et inter macromolécules) lorsque la température augmente. Plus marginalement, la conductivité thermique de certains polymères, augmente avec la température au-delà de T_g . C'est notamment le cas pour les copolymères styrène-acrylonitrile, le terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène et le polystyrène [11]. Le point commun de ces systèmes est la faiblesse des interactions inter-chaînes. Dans ce cas, l'augmentation de la mobilité moléculaire et la réorganisation des chaînes sont les mécanismes dominants. Le PEEK semble présenter un comportement intermédiaire. La discontinuité dans la région de T_g est marquée par un large plateau. À plus haute température, la conductivité thermique augmente de nouveau avec la température.

III.3. Influence de la structure physique de la matrice PEEK

III.3.1. Influence de la structure physique du PEEK sur sa capacité calorifique

L'évolution de la capacité calorifique massique du PEEK en fonction de la température, pour un échantillon trempé et non trempé est reportée sur la Figure 55. Les valeurs obtenues lors du premier cycle de mesure ainsi que celles obtenues lors des cycles suivants apparaissent sur cette figure.

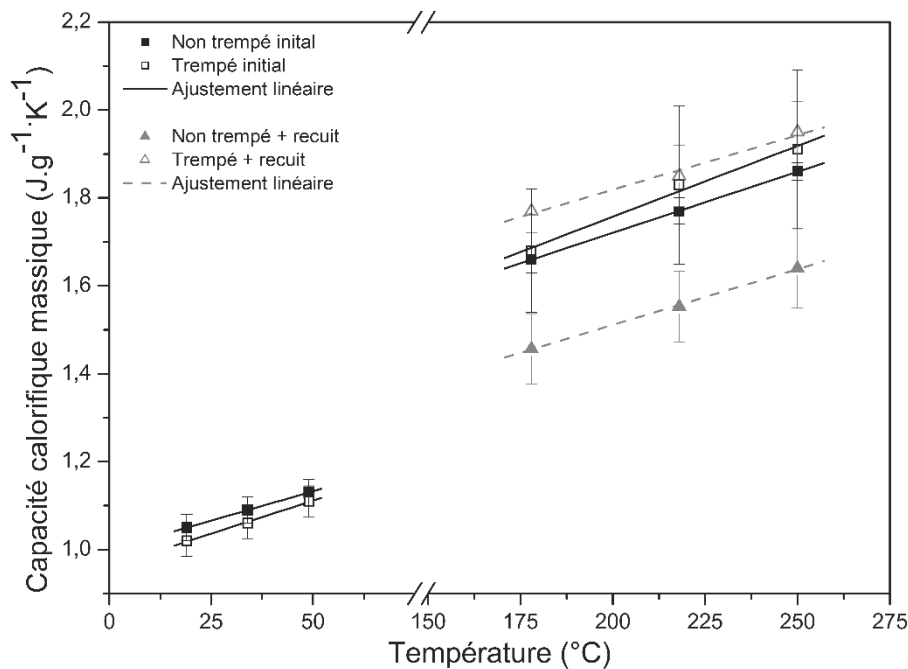


Figure 55-Évolution de la capacité calorifique massique du PEEK trempé et non trempé en fonction de la température.

En deçà de la transition vitreuse, la comparaison entre la capacité calorifique d'un échantillon de PEEK trempé ($\chi_{c,initial} = 10\%$) et d'un échantillon non trempé ($\chi_{c,initial} = 36\%$) a permis d'étudier l'influence du taux de cristallinité. La capacité calorifique du PEEK trempé et non trempé est similaire, le taux de cristallinité a peu d'influence. Cette faible différence est liée à la diminution de la mobilité des chaînes dans l'état vitreux. La capacité calorifique de la phase amorphe vitreuse est du même ordre de grandeur que la capacité calorifique de la phase cristalline.

Au-delà de la transition vitreuse, la différence de comportement entre l'échantillon trempé et non trempé est plus marquée. L'influence d'un recuit de 20 minutes a été analysée en comparant les valeurs obtenues au cours du premier cycle de mesure et les valeurs obtenues lors des cycles suivants. Au cours du premier cycle de mesure, le taux de cristallinité des

échantillons évolue d'après la Figure 29. Après recuit, le taux de cristallinité de l'échantillon trempé est de 36 %, celui de l'échantillon non trempé de 39 %. La capacité calorifique de l'échantillon trempé est toujours supérieure à celle de l'échantillon non trempé. Cette tendance indique que la mobilité moléculaire dans la phase amorphe est davantage favorisée lorsque la majorité des cristaux se forment lors de la cristallisation froide, par rapport à une cristallisation depuis l'état fondu. Le recuit a un effet contraire selon que l'échantillon ait été trempé ou non. La réorganisation de la phase cristalline au cours du recuit exacerbe son influence sur la capacité calorifique. Dans le cas de l'échantillon trempé, le recuit conduit à une capacité calorifique supérieure, signe d'une mobilité moléculaire améliorée. Au contraire, dans le cas de l'échantillon non trempé, le recuit entraîne une capacité calorifique nettement plus faible et semble contraindre la mobilité des chaînes. Le taux de cristallinité en lui-même semble jouer un rôle mineur puisqu'il est du même ordre de grandeur entre l'échantillon trempé/recuit et l'échantillon non trempé/non recuit. La différence de comportement entre l'échantillon trempé et non trempé est liée aux différentes morphologies cristallines. La structure physique du PEEK trempé (recuit ou non) implique une mobilité des chaînes au-delà de T_g supérieure à celle du PEEK non trempé, *a fortiori* si ce dernier a subi un recuit.

La Figure 56 représente l'évolution de la capacité calorifique massique du PEEK déterminée lors d'une rampe à $3^{\circ}\text{C. min}^{-1}$ et en isothermes (1^{ers} cycles). Cette analyse confirme les résultats obtenus lors des mesures isothermes. En deçà de la transition vitreuse, la capacité calorifique du PEEK trempé est légèrement supérieure à celle du PEEK non trempé. Au-delà de la transition vitreuse et de la cristallisation froide, la capacité calorifique du PEEK trempé est supérieure à celle du PEEK non trempé. Les valeurs déterminées en rampe et en isotherme se superposent.

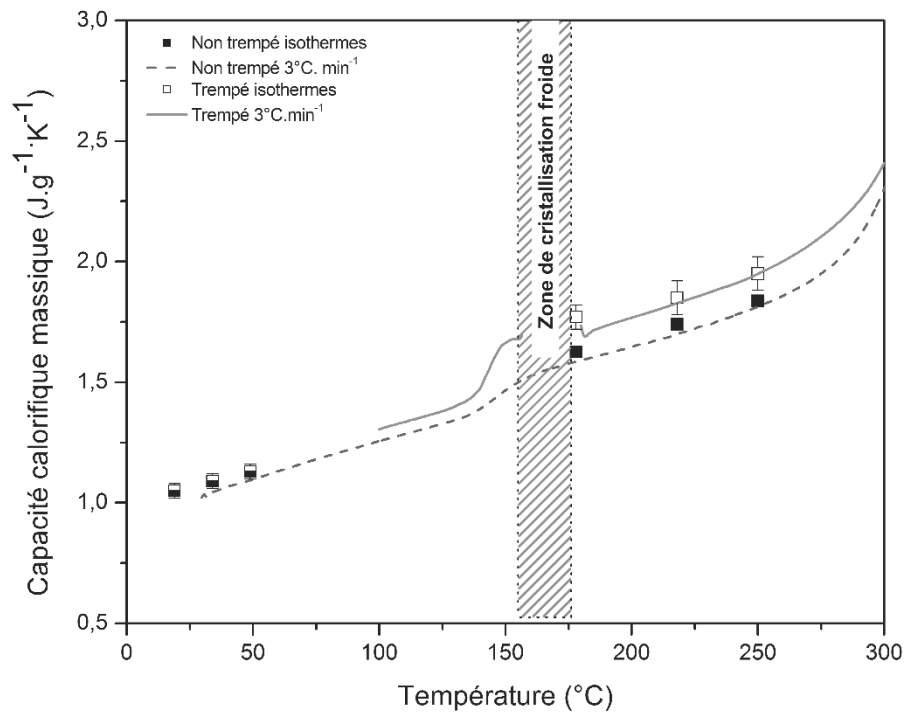


Figure 56-Évolution de la capacité calorifique massique du PEEK trempé et non trempé avec la température, comparaison de la méthode quasi-isotherme et de la méthode en rampe à $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Une analyse similaire réalisée sur les composites n'a pas permis d'identifier l'influence de l'évolution de la structure physique au cours des cycles de mesures sur la capacité calorifique.

III.3.2. Influence de la structure physique du PEEK sur sa conductivité thermique

L'évolution de la conductivité thermique du PEEK en fonction de la température, pour un échantillon trempé et non trempé est reportée sur la Figure 57. Les valeurs obtenues lors du premier cycle de mesure ainsi que celles obtenues lors des cycles suivants apparaissent sur cette figure.

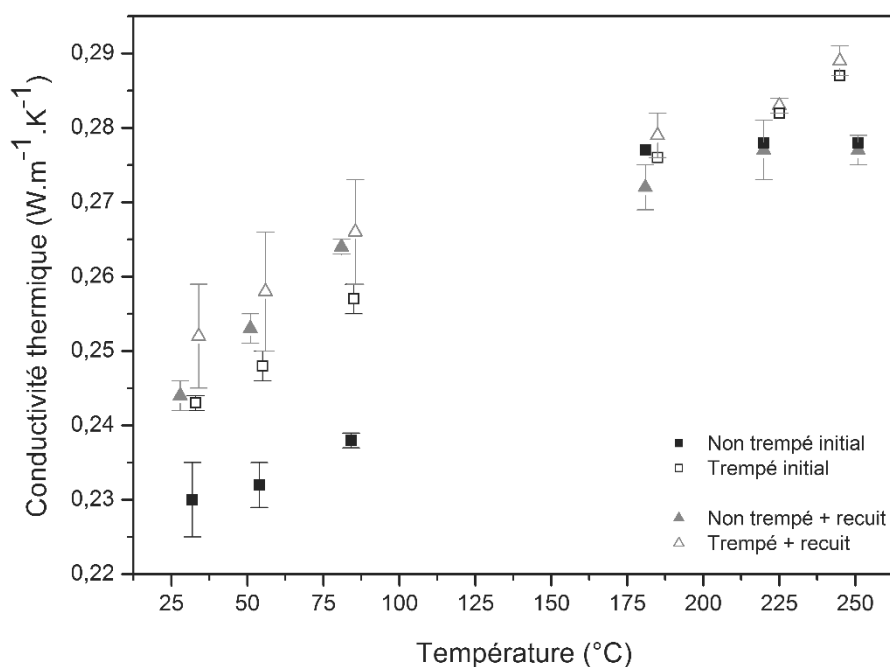


Figure 57-Évolution de la conductivité thermique du PEEK trempé et non trempé en fonction de la température.

En deçà de la transition vitreuse, l'échantillon à l'état initial non trempé présente une conductivité thermique spécifiquement faible. Le recuit contribue à augmenter et stabiliser la conductivité thermique quelle que soit l'histoire thermique initiale de l'échantillon. La conductivité thermique des échantillons trempé et non trempé est supérieure après recuit. Cette tendance est associée à l'augmentation de la cristallinité. Dans le cas de l'échantillon non trempé, nous pouvons supposer que le recuit a contribué à homogénéiser la phase cristalline. Il est en effet surprenant qu'avant recuit, la conductivité thermique de l'échantillon non trempé ($\chi_c = 36\%$) soit inférieure à celle de l'échantillon trempé. Ceci peut s'expliquer par une cristallisation hétérogène lors du refroidissement. L'influence de l'histoire thermique sur la conductivité thermique du PEEK à l'état vitreux semble être pilotée par la phase cristalline : elle est favorisée par un taux de cristallinité élevé et des cristallites de taille homogène.

Au-delà de T_g , l'évolution de la conductivité thermique suit celle de la capacité calorifique. La conductivité thermique de l'échantillon trempé est toujours supérieure à celle de l'échantillon non trempé, et l'écart est légèrement amplifié après recuit. L'influence de l'histoire thermique sur la conductivité thermique du PEEK au-delà de T_g , est liée aux modifications qu'elle implique dans la phase amorphe : la conductivité thermique est d'autant plus importante que la mobilité des chaînes est importante.

III.4. Effet de l'introduction de particules submicroniques

III.4.1. Influence sur la capacité calorifique

La Figure 58 présente la capacité calorifique des composites PEEK/AgNP en fonction de la température. Le trait plein représente la capacité calorifique des particules d'argent compressées. Pour tous les composites, la capacité calorifique augmente avec la température. L'effet de l'introduction des particules d'argent se manifeste par la diminution de sa dépendance en température. Les composites ont un comportement intermédiaire entre le PEEK et les particules d'argent. La Figure 59 présente de façon similaire le cas des composites PEEK/AgNWs.

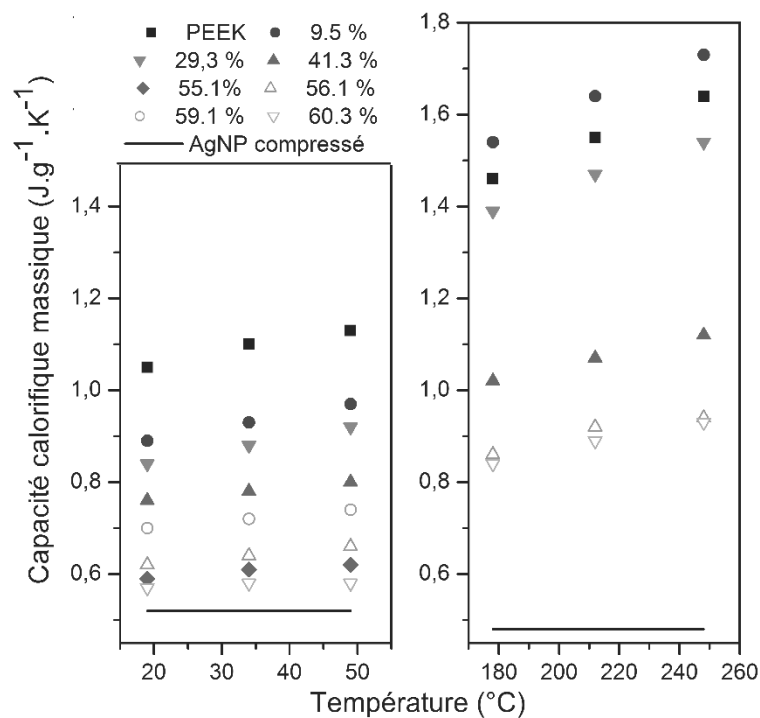


Figure 58-Évolution de la capacité calorifique massique des composites PEEK/AgNP en fonction de la température

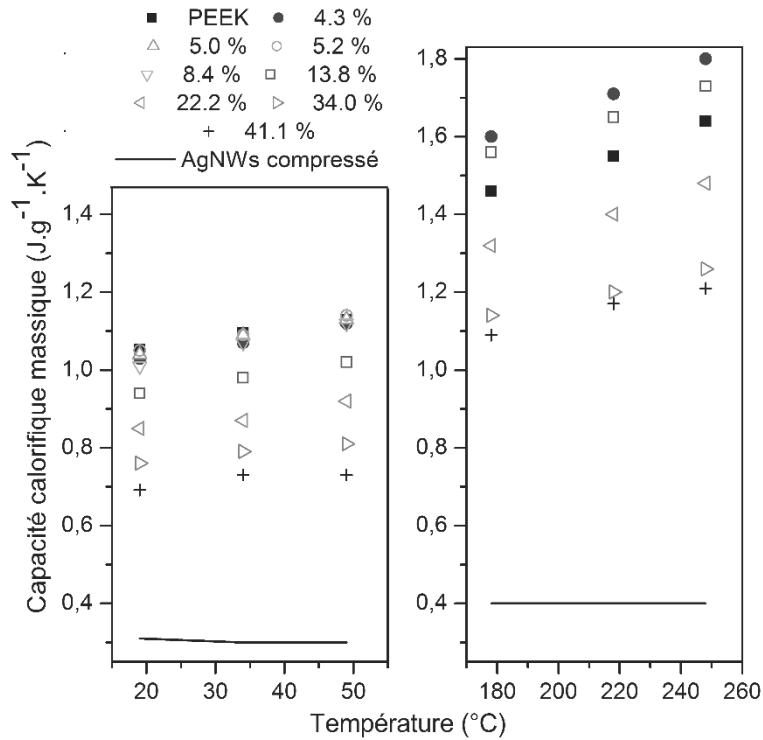


Figure 59-Évolution de la capacité calorifique massique des composites PEEK/AgNWs en fonction de la température

L'évolution de la capacité calorifique avec la température a été ajustée par une fonction linéaire pour chaque composite pour $T < T_g$ et $T > T_g$. La pente de l'ajustement est reportée sur la Figure 60 en fonction du taux massique de particules d'argent. Elle décroît lorsque le taux massique augmente avec la même ampleur en deçà et au-delà de la transition vitreuse. L'évolution de la capacité calorifique des composites avec le taux de particules est additif, il en est de même pour son évolution avec la température. La capacité calorifique de l'argent peut être considérée comme constante sur la gamme de température étudiée. En dispersant des particules d'argent dans le PEEK, la dépendance en température de la capacité calorifique des composites décroît. De plus, l'effet de l'introduction de particules d'argent est de même ampleur dans le cas des fils submicroniques et des particules sphériques.

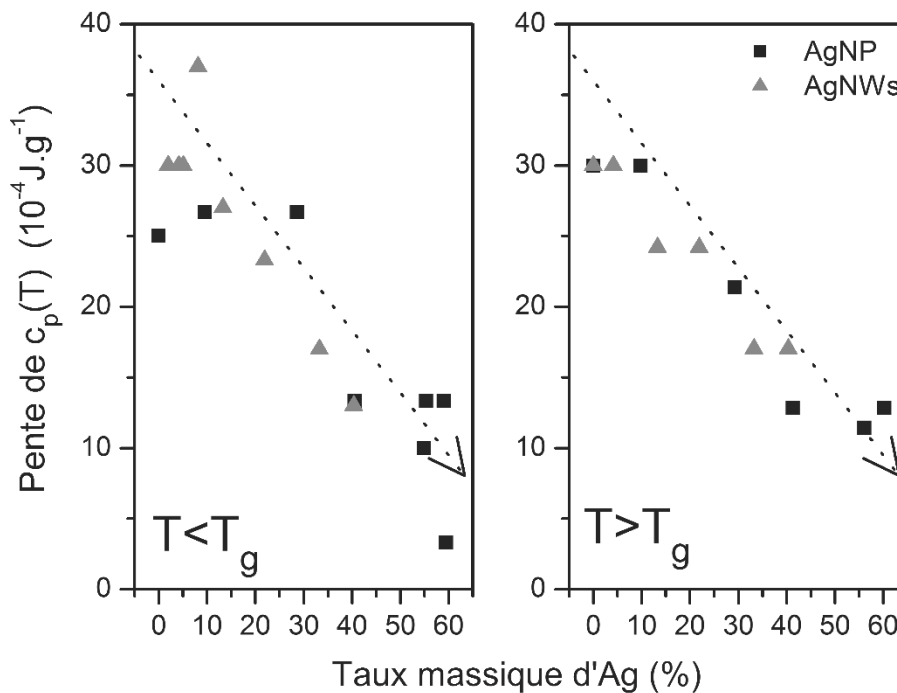


Figure 60-Évolution de la pente de $c_p=f(T)$ en fonction du taux massique d'argent pour $T < T_g$ à gauche et $T > T_g$ à droite

III.4.2. Influence sur la diffusivité thermique

L'influence des particules d'argent sur les mécanismes de nature diffusive a été étudiée au travers de l'évolution de la diffusivité thermique des composites avec la température. La diffusivité thermique des composites étudiés décroît lorsque la température augmente, comme présenté sur la Figure 61 pour les composites PEEK/AgNP et la Figure 62 pour les composites PEEK/AgNWs. Nous remarquerons que cette décroissance est nettement plus marquée pour les composites que pour le PEEK. La diffusivité thermique du PEEK décroît très légèrement avec la température, témoignage de la forte limitation du libre parcours moyen des phonons. La diffusivité thermique des composites diminue plus franchement lorsque la température augmente. Le libre parcours moyen des phonons dans les composites est d'autant plus amorti que la quantité de particules est élevée. Ce comportement reflète l'incidence des interfaces PEEK/particules sur la propagation des phonons. Le rôle limitant des résistances thermiques d'interfaces est mis en évidence dans les composites PEEK/AgNP. Dans le cas des composites PEEK/AgNWs, ce comportement confirme l'interprétation donnée par le modèle de Nan.

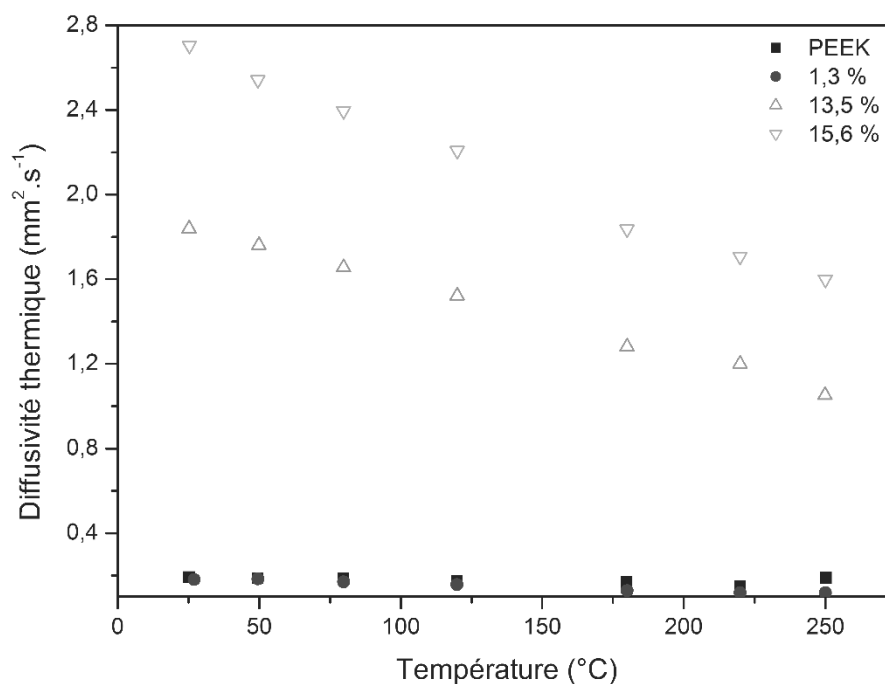


Figure 61-Évolution de la diffusivité thermique des composites PEEK/AgNP en fonction de la température

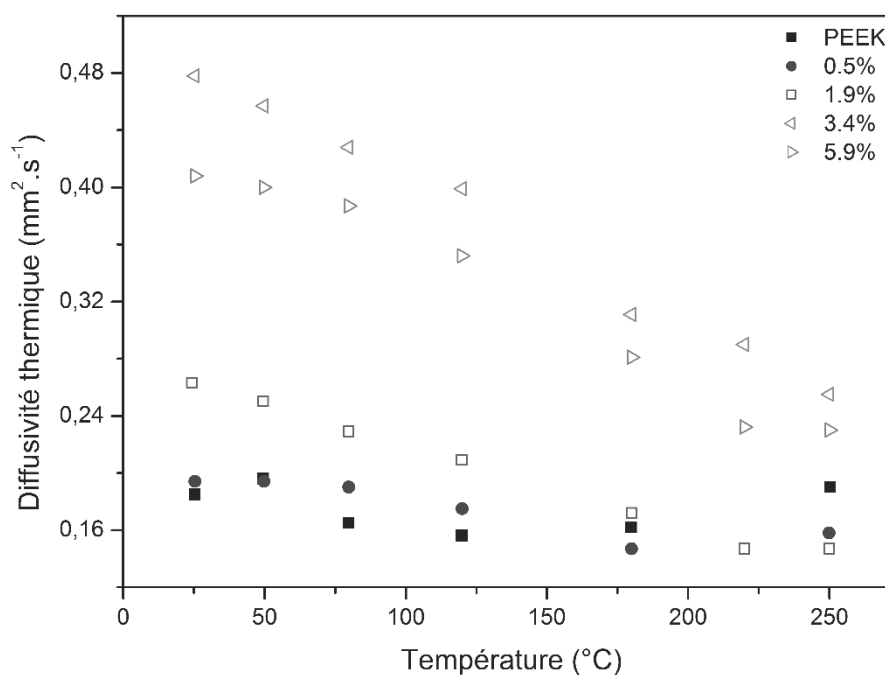


Figure 62-Évolution de la diffusivité thermique des composites PEEK/AgNWs en fonction de la température

L'évolution de la diffusivité thermique avec la température peut s'ajuster avec une fonction exponentielle de la forme :

$$\alpha(T) = \alpha_0 e^{\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad 105$$

Les paramètres α_0 et E sont déterminés en reportant l'évolution de la diffusivité thermique sur un diagramme d'Arrhenius. La Figure 63 correspond aux composites PEEK/AgNP et la Figure 64 aux composites PEEK/AgNWs. Cette représentation met en évidence un changement de comportement au passage de la transition vitreuse. Elle est associée à une évolution du paramètre E . E est supérieur pour $T > T_g$. Il peut être assimilée à une énergie d'activation des mécanismes limitant la propagation des phonons. Ce comportement conforte l'hypothèse de l'apparition, au-delà de T_g , d'un mécanisme de diffusion des phonons supplémentaire, également mis en évidence par le plateau de conductivité thermique sur la Figure 38

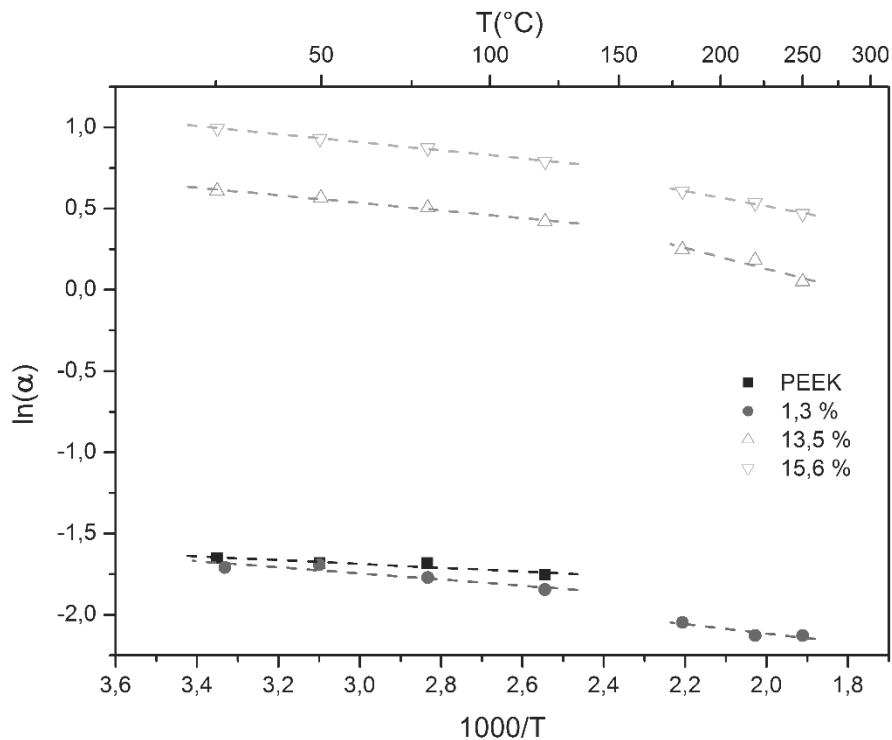


Figure 63-Diagramme d'Arrhenius de la diffusivité thermique en fonction de la température des composites PEEK/AgNP

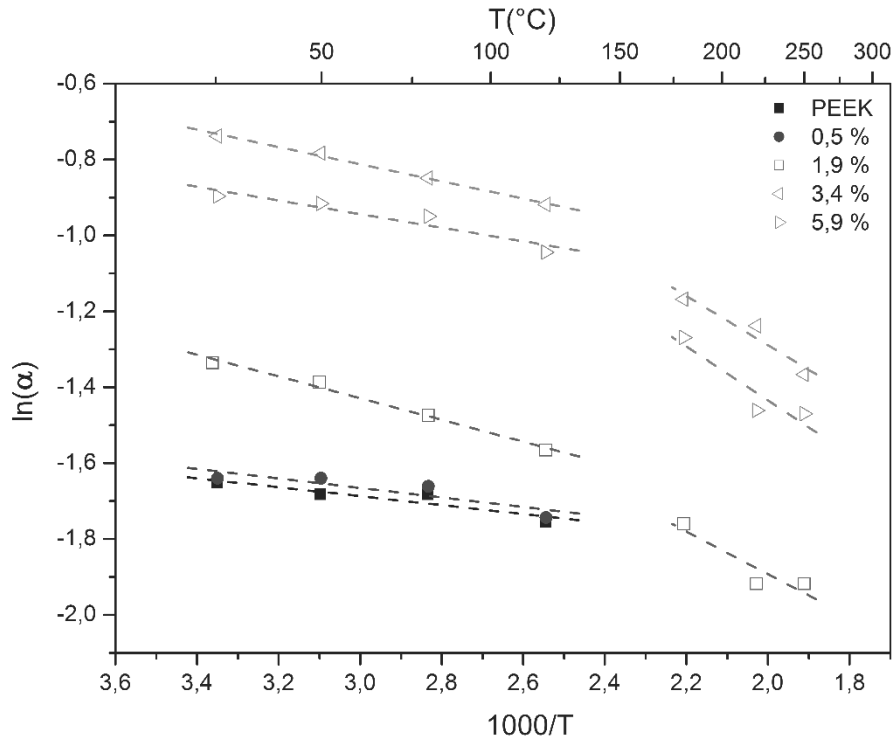


Figure 64-Diagramme d'Arrhenius de la diffusivité thermique des composites PEEK/AgNWs

III.4.3. Influence sur la conductivité thermique

L'effet de l'introduction de particules d'argent sur l'évolution de la conductivité thermique avec la température est présenté sur la Figure 65 pour les composites PEEK/AgNP et sur la Figure 66 pour les composites PEEK/AgNWs. La conductivité thermique augmente légèrement avec la température pour les composites chargés jusqu'à 13 %vol. L'augmentation de la conductivité thermique avec la température est pilotée par l'augmentation de la capacité calorifique. L'augmentation de la diffusion des phonons aux interfaces PEEK/particules et sur les défauts de la structure, ne suffit pas à compenser l'augmentation de la capacité calorifique. Lorsque la quantité de particules augmente, la dépendance en température de la capacité calorifique diminue et celle de la diffusivité thermique augmente. Ces deux phénomènes sont la manifestation de la présence des particules d'argent. Ils se compensent à l'échelle macroscopique puisque la dépendance en température de la conductivité thermique ne dépend pas de la quantité de particules. Cette observation est valable uniquement dans le cas des composites homogènes. En effet, dans le cas des composites pour lesquels une dispersion hétérogène des particules a été observée (changement de connectivité pour des taux d'AgNP >13 %vol), l'évolution de la conductivité thermique n'est pas monotone. À titre d'exemple, la conductivité thermique du composite chargé avec 15,6 %AgNP semble diminuer

en deçà de la température de transition vitreuse, puis augmenter légèrement au-delà. Il est probable que dans ces composites, la contribution des mécanismes résistifs aux interfaces PEEK/particules dominant lorsque l'augmentation de la capacité calorifique ne suffit pas à les compenser. Ce comportement est à mettre en perspective avec la discontinuité de l'évolution de λ et de α en fonction du taux de particules observée pour ces taux de charges.

La dépendance positive de la conductivité thermique des composites homogènes avec la température indique que les mécanismes de transport thermique sont dominés par la matrice polymère. Si l'introduction de particules conductrices participe à l'augmentation de la conductivité thermique à une température donnée, elle ne modifie pas la nature des mécanismes régissant le transfert thermique d'un point de vue macroscopique. Ces derniers sont caractéristiques des solides désordonnés.

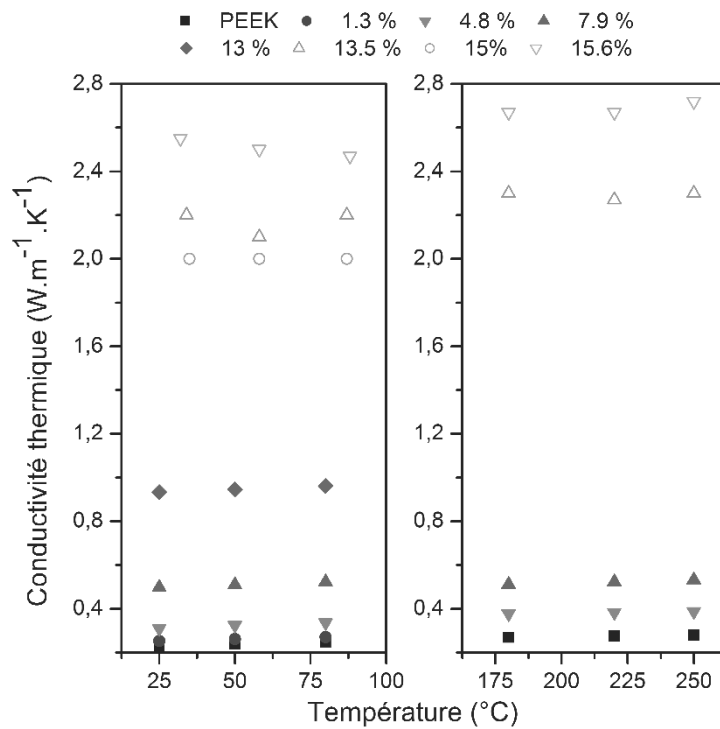


Figure 65-Évolution de la conductivité thermique des composites PEEK/AgNP en fonction de la température

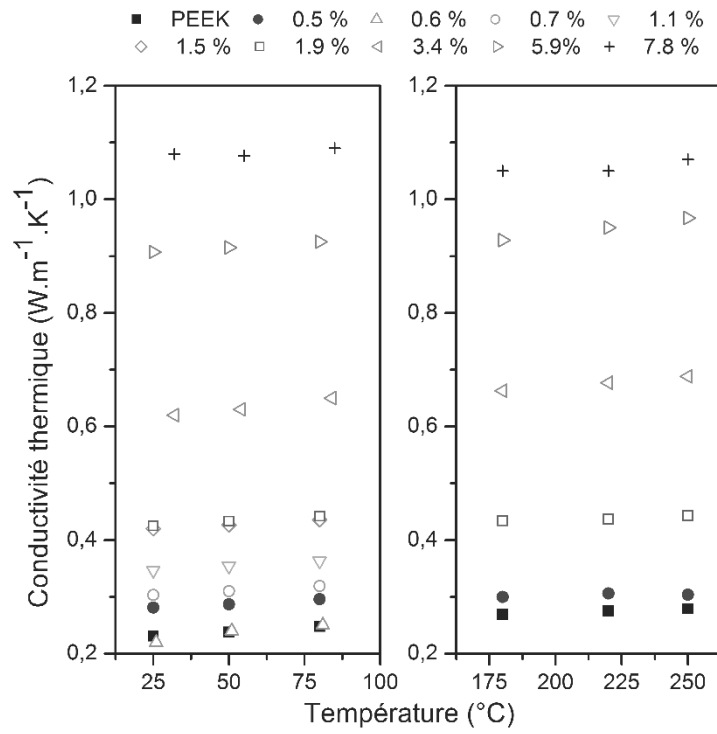


Figure 66-Évolution de la conductivité thermique des composites PEEK/AgNWs en fonction de la température

III.5. Influence du facteur de forme des particules submicroniques d'argent

L'influence du facteur de forme est mise en évidence lorsqu'un réseau conducteur thermique se forme. Dans le cas de la composante capacitive du transfert thermique, la morphologie de la phase dispersée n'a pas d'incidence. L'évolution de la capacité calorifique ne dépend que de la quantité de particules d'argent. La Figure 67 illustre cette observation : la capacité calorifique des composites PEEK/AgNP et PEEK/AgNWs suit une loi de mélange.

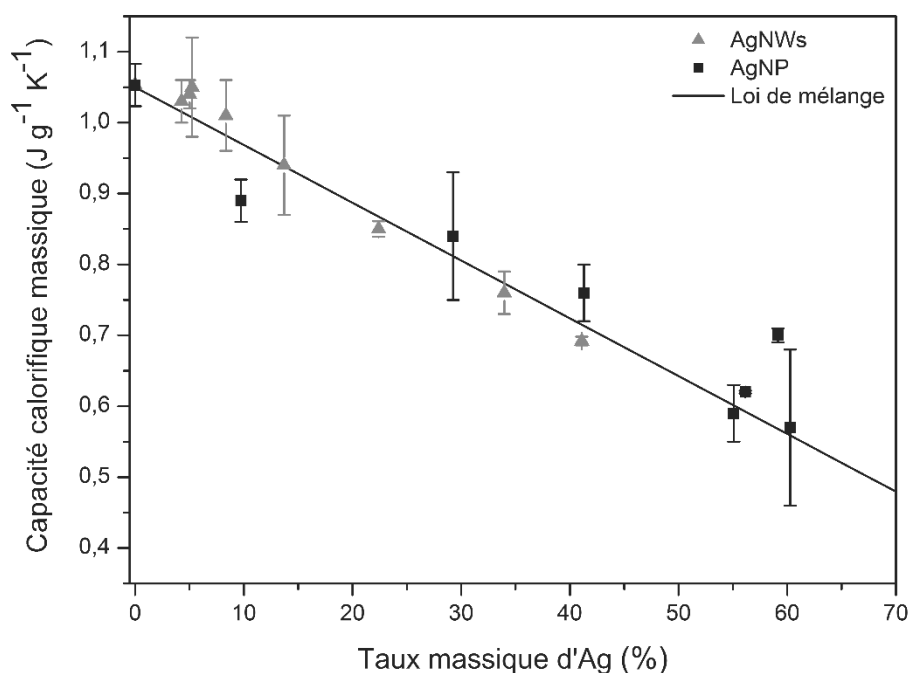


Figure 67-Évolution des capacités calorifiques spécifiques des composites PEEK/AgNP (■) et PEEK/AgNWs (▲) en fonction du taux massique d'argent à 20°C

Par contre, la composante diffusive, gouvernée par la propagation des phonons, est impactée par la formation de chemins conducteurs thermiques et par la présence d'interfaces polymère/particules. Lorsque nous considérons l'évolution de la conductivité thermique avec le taux de particules, le facteur dominant est le libre parcours moyen des phonons. Celui-ci est favorisé à l'échelle locale par la présence des particules. À l'échelle macroscopique, le libre parcours moyen des phonons est favorisé par la densification des chemins conducteurs dans l'amas infini. L'influence du facteur de forme des particules se manifeste par son impact sur la formation et la densification de l'amas percolant. L'influence du facteur de forme sur la conductivité thermique est montrée sur la Figure 68 (flèche à 8%vol).

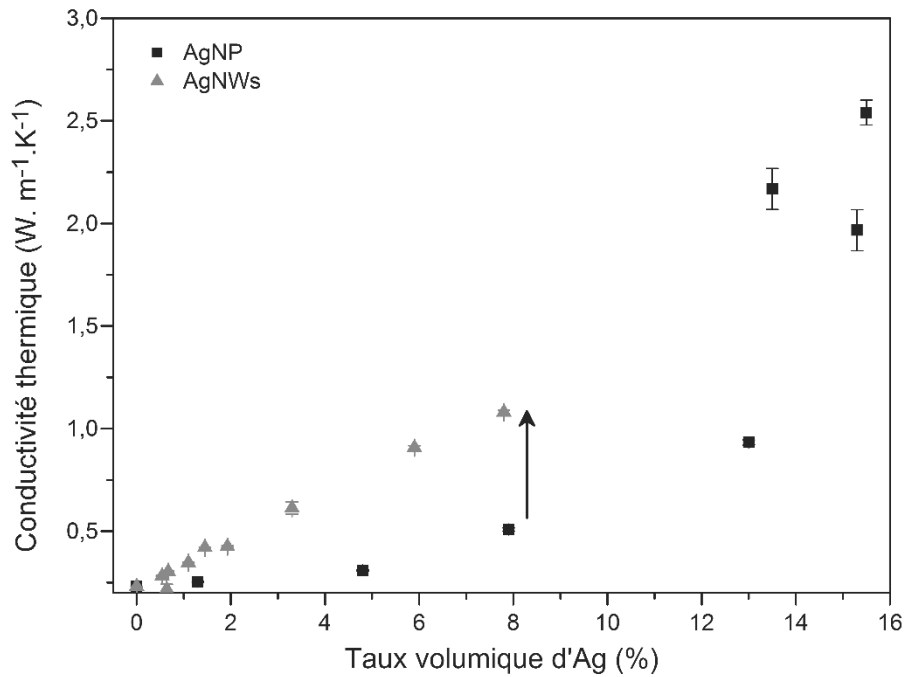


Figure 68-Évolution de la conductivité thermique des composites PEEK/AgNP et PEEK/AgNws en fonction du taux volumique d'argent à 25°C

Si nous comparons la conductivité thermique des composites PEEK/AgNP et PEEK/AgNWs chargés à environ 8 %vol : $\lambda_{7,9\%AgNP} = 0,49 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $\lambda_{7,8\%AgNWs} = 1,08 \text{ W.m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Dans le premier cas ce taux se situe en deçà du seuil de percolation, dans l'autre cas il se situe très au-delà. La présence d'un amas infini constitué de particules à haut facteur de forme, favorise le transfert thermique.

La manifestation thermique de la percolation dans les composites PEEK/AgNP est observable au-delà de 13 %vol d'AgNP, lorsque la densification de l'amas percolant entraîne un changement de connectivité. Le changement de connectivité se traduit par une rupture dans l'évolution de la conductivité thermique. Dans le cas des composites PEEK/AgNWs, le facteur de forme élevé des particules implique que des chemins macroscopiquement conducteurs se développent plus facilement. Au-delà du seuil de percolation, la conductivité thermique augmente graduellement à mesure que l'amas percolant se densifie. Aucune rupture dans l'évolution de la conductivité thermique associé à un changement de connectivité n'est observée, car ce phénomène intervient à des taux de charges plus élevés.

Les particules à haut facteur de forme permettent le développement d'un amas macroscopiquement conducteur dont le seuil de formation est faible et la densification facilitée.

L'utilisation de fils submicroniques permet de réduire significativement la quantité de particules nécessaire pour atteindre un niveau de conductivité thermique donné.

Avant le changement de connectivité, l'évolution de la conductivité thermique avec la température est gouvernée par l'augmentation de la capacité calorifique. Le même comportement est observé quel que soit le facteur de forme. L'élément déterminant dans ce cas est l'homogénéité de la dispersion et le fait que la matrice polymère soit continue. Après le changement de connectivité, observé seulement pour les composites PEEK/AgNP chargés au-delà de 13 %vol, la limitation du libre parcours moyen devient le mécanisme prépondérant. Le basculement d'un mécanisme dominant à l'autre s'effectue lors du changement de connectivité.

Conclusion générale

Ce travail s'inscrit dans un contexte industriel de développement de composites hautes performances, conducteurs électriques et thermiques. Dans cette démarche, il est important d'optimiser la quantité de particules pour que les performances thermiques et mécaniques des composites soient maintenues. La détermination des propriétés thermiques des composites submicroniques PEEK/Ag doit être couplée à une analyse fine de leur structure physique. En effet, la compréhension des mécanismes de conduction repose sur la confrontation de l'évolution des paramètres thermiques avec celle des paramètres de structure. Cette démarche a permis de mettre en évidence l'influence de la structure physique du PEEK et de l'évolution de la morphologie de la phase dispersée (facteur de forme, état de dispersion des particules) sur les phénomènes de transfert thermique dans les composites.

L'introduction de particules submicroniques d'argent abaisse la température de dégradation du PEEK, *a fortiori* en atmosphère oxydante. Néanmoins, la maîtrise du procédé d'élaboration permet de conserver la stabilité thermique du PEEK. La structure physique de la matrice est modifiée par l'introduction de particules sphériques. La température de transition vitreuse des composites augmente et les températures de fusion et de cristallisation au refroidissement sont inférieures. La présence de particules sphériques restreint la mobilité des chaînes polymères et contribue à affaiblir la cohésion des cristaux. Ce comportement peut être attribué à la taille nanométrique des particules et à leur bonne dispersion dans le PEEK. *A contrario*, les paramètres de structure physique du PEEK ne sont pas modifiés par l'introduction de fils d'argent submicroniques. Les températures de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation sont inchangées. Les fils submicroniques ne modifient pas la mobilité moléculaire du PEEK car leur taille est trop importante. Cette étude souligne l'intérêt des fils submicroniques d'argent : leur impact sur les propriétés physico-chimiques du PEEK doit être minimisé.

De par leur nature métallique, les charges sélectionnées sont de bons candidats pour satisfaire la double exigence de conductivité électrique et thermique. Cette configuration présente l'avantage d'apporter un marqueur maîtrisé de l'évolution de la dispersion des charges dans la matrice : le phénomène de percolation électrique. L'interprétation des paramètres de la loi de percolation électrique a permis d'établir un lien entre le facteur de forme des particules et la formation d'un amas percolant. L'intérêt des fils submicroniques d'argent de facteur de

forme élevée a été confirmée. Ils permettent d'abaisser le seuil de percolation et d'obtenir une conductivité d'environ 300 S. m^{-1} au-delà de 0,55 %vol. Une légère agrégation des particules a été mise en évidence par le faible écart des seuils de percolation électrique expérimentaux avec la théorie. Le seuil de percolation électrique dans le cas des particules sphériques se situe autour de 10 %vol, indiquant la présence d'agrégats de particules de facteur de forme supérieur à 1. L'analyse de l'évolution de la conductivité électrique avec le taux de charges pour les deux systèmes a permis de connaître la spécificité de chaque type de charge sur l'évolution de la morphologie de la phase dispersée.

La détermination précise et reproductible des paramètres de conduction thermique des matériaux hétérogènes est complexe. Plusieurs techniques ont été utilisées : la méthode des plaques chaudes gardées, la méthode par impulsion laser et la méthode par ACD modulée. Ces trois techniques se différencient par la grandeur mesurée et le type de sollicitation. La confrontation de ces techniques a permis une compréhension et une identification des mécanismes en jeu à différentes échelles. Les mécanismes de conduction thermique se manifestent par l'évolution des propriétés thermiques des composites, en fonction de la température et du taux de charges. Les comportements du PEEK et de l'argent se distinguent par la dépendance en température de la capacité calorifique, de la diffusivité thermique et de la conductivité thermique.

En deçà de la température de transition vitreuse, la conductivité thermique du PEEK augmente avec la température. Ce comportement est lié à l'augmentation de la capacité calorifique et à la forte limitation du libre parcours moyen dans les systèmes désordonnés. La zone de transition vitreuse est caractérisée par un large plateau, associé à l'apparition d'un mécanisme supplémentaire de diffusion des phonons, compensant l'augmentation de la capacité calorifique. Enfin, au-delà de T_g la conductivité thermique augmente avec la température. Cette tendance indique que l'augmentation de la mobilité moléculaire et la réorganisation des chaînes sont les mécanismes dominants. L'influence de la structure physique du PEEK sur sa capacité calorifique et sa conductivité thermique a été étudiée. En deçà de T_g , la capacité calorifique de la phase amorphe et celle de la phase cristalline sont proches à cause de la restriction de la mobilité moléculaire à l'état vitreux. L'influence du taux de cristallinité ou de l'histoire thermique du PEEK n'est pas mise en évidence. Au-delà de T_g , la capacité calorifique est liée à la morphologie des cristallites et à leur impact sur la mobilité de la phase amorphe. L'influence du taux de cristallinité n'est pas observée. Concernant la conductivité thermique, elle est pilotée à l'état vitreux par la phase cristalline : le taux de cristallinité et l'homogénéité des tailles des

cristallites. Au-delà de la transition vitreuse, l'évolution de la conductivité thermique est gouvernée par la capacité calorifique. Elle est favorisée par la mobilité des chaînes polymères.

L'évolution de la conductivité thermique dans un métal est différente. L'augmentation de la capacité calorifique à température ambiante et haute température est faible, tandis que le libre parcours moyen des phonons, initialement élevé, est fortement diminué par les mécanismes de diffusion thermiquement activés. Il en résulte que la conductivité thermique décroît lorsque la température augmente. L'introduction de particules submicroniques d'argent dans le PEEK entraîne une diminution de la dépendance en température de la capacité calorifique. Parallèlement, la présence de particules métalliques contribue à augmenter l'amortissement des phonons aux interfaces polymère/particules et à renforcer la dépendance en température de la diffusivité thermique. Ces deux tendances se compensent à l'échelle macroscopique et la conductivité thermique augmente avec la température, avec la même amplitude, indépendamment du taux de particules et de leur facteur de forme. Pour des taux de charges élevés, la dépendance en température de la conductivité thermique n'est plus monotone. Ce comportement suggère un changement de connectivité des particules dans la matrice, correspondant au moment où l'amortissement des phonons aux interfaces PEEK/particules devient le mécanisme résistif dominant.

L'étude comparative entre la conductivité thermique des composites PEEK/AgNP et PEEK/AgNWs ainsi que leur confrontation avec les modèles (homogénéisation, percolation) ont permis de mettre en évidence le rôle de l'évolution de la morphologie de la phase dispersée en fonction du taux de charges. La manifestation thermique de la formation de l'amas percolant de particules est très différente de sa manifestation électrique. Les mécanismes de transport thermique à l'échelle de l'interface polymère/particule ne sont pas différents avant et après la formation du chemin percolant. Ils n'évoluent que lorsqu'un changement de connectivité intervient. L'évolution des mécanismes de conduction thermique se traduit par une rupture dans l'évolution de la conductivité thermique avec le taux de charges et une modification de sa dépendance en température, dans le cas des composites PEEK/AgNP au-delà de 13 %vol. Pour des particules sphériques, le changement de connectivité intervient à un taux proche du seuil de percolation. Dans le cas des composites PEEK/AgNWs, la rupture dans l'évolution de la conductivité thermique associée à un changement de connectivité n'est pas observée pour la gamme de taux de charges étudiée.

En deçà du changement de connectivité, l'augmentation de la conductivité thermique est liée au développement progressif de chemins conducteurs. Avant le seuil de percolation, les chemins conducteurs sont discontinus et deviennent continus avec l'augmentation du taux de particules. Cette tendance est confortée par le bon ajustement de la conductivité thermique des composites PEEK/AgNP par une loi de puissance en deçà du seuil de percolation, et par le modèle de Maxwell pour des facteurs de forme croissants. Après le seuil de percolation, les chemins conducteurs sont macroscopiques et forment un amas infini. L'augmentation du taux de particules contribue à densifier l'amas percolant et à multiplier le nombre de chemins continus. Les particules à haut facteur de forme participent plus efficacement à la densification de l'amas percolant. L'ajustement de la conductivité thermique avec le modèle de Nan souligne l'importance des résistances thermiques aux interfaces polymère/métal. Elles apparaissent comme étant le facteur limitant le transfert thermique dans les composites. Pour un même taux de charges (situé entre 0,55 % et 10 %), la conductivité thermique des composites PEEK/AgNWs est significativement supérieure à celle des composites PEEK/AgNP car les deux systèmes ne correspondent pas au même état de dispersion. La méthode de détermination de la conductivité thermique par ACD modulée permet d'isoler la contribution de la conductivité thermique en l'absence de flux thermique ce qui explique le niveau inférieur de conductivité et l'indépendance vis-à-vis de la morphologie de la phase dispersée. Lors de cette mesure, il n'y a plus de transfert thermique. Cette observation est cohérente avec la modélisation du système par une dispersion de sphères individualisées et sans interaction, quel que soit le taux de charges et le facteur de forme des particules.

Cette recherche montre que l'introduction de fils d'argent submicroniques dans le PEEK permet d'en améliorer la conductivité thermique sans perturber les propriétés mécaniques, du fait de leur facteur de forme élevé. Ces résultats ouvrent des perspectives d'utilisation de ces systèmes comme matrice de composites renforcés fibres longues de carbone. Le gain de performance apporté par cette solution devra être étudié dans le système composite complet PEEK/AgNws/FC. Une importance spécifique devra être accordée à l'influence de l'ensimage et du procédé d'imprégnation des fibres de carbone sur les résistances thermiques aux interfaces PEEK/FC.

Bibliographie

- [1] D. G. Cahill and R. O. Pohl, "Lattice vibrations and heat transport in crystals and glasses," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 39, no. 1, pp. 93–121, 1988.
- [2] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 3rd ed. New York: Wiley, John, 1967.
- [3] C. Uher, *Thermal conductivity, theory, properties and applications :thermal conductivity of metals*. New York: Plenum, 2004.
- [4] C. Kittel, "Interpretation of the thermal conductivity of glasses," *Phys. Rev.*, vol. 75, no. 6, pp. 972–974, 1949.
- [5] C. L. Choy, "Thermal conductivity of polymers," *Polymer*, vol. 18, no. 10. pp. 984–1004, 1977.
- [6] P. G. Klemens, "The thermal conductivity of dielectric solids at low temperature," *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 208, no. 108, pp. 108–133, 1951.
- [7] J. Freeman and A. Anderson, "Thermal conductivity of amorphous solids," *Phys. Rev. B*, vol. 34, no. 8, pp. 5684–5690, 1986.
- [8] W. A. Phillips, "Tunneling states in amorphous solids," *J. Low Temp. Phys.*, vol. 7, no. 3–4, pp. 351–360, 1972.
- [9] P. W. Bridgmann, "The thermal conductivity of liquids under pressure," *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, vol. 59, no. 7, pp. 141–169, 1923.
- [10] D. Hansen and C. C. Ho, "Thermal conductivity of high polymers," *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.*, vol. 3, no. 2, pp. 659–670, 1965.
- [11] P. Dashora and G. Gupta, "On the temperature dependence of the thermal conductivity of linear amorphous polymers," *Polymer*, vol. 37, no. 2, pp. 231–234, 1996.
- [12] M. Bafna and P. Dashora, "A theoretical study of temperature dependence of thermal diffusivity of linear amorphous and semicrystalline polymers," *Int. J. Recent Sci. Res.*, vol. 3, no. 5, pp. 417–422, 2012.
- [13] W. Nunes dos Santos, J. A. De Sousa, and R. Gregorio, "Thermal conductivity behaviour of polymers around glass transition and crystalline melting temperatures," *Polym. Test.*, vol. 32, no. 5, pp. 987–994, 2013.
- [14] K. Eiermann, "Thermal conductivity of high polymers," *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.*, vol. 6, no. 1, pp. 157–165, 1965.
- [15] K. Eiermann and K. H. Hellwege, "Thermal conductivity of high polymers from -180°C . to 90°C ." *J. Polym. Sci.*, vol. 57, no. 165, pp. 99–106, 1962.
- [16] C. L. Choy and K. Young, "Thermal conductivity of semicrystalline polymers - a model," *Polymer*, vol. 18, no. 8, pp. 769–776, 1977.
- [17] C. L. Choy, K. W. Kwok, W. P. Leung, and F. P. Lau, "Thermal conductivity of poly(ether ether ketone) and its short-fiber composites," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 32, no. 8, pp. 1389–1397, 1994.
- [18] C. L. Choy and D. Greig, "The low-temperature thermal conductivity of a semi-crystalline polymer, polyethylene terephthalate," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 8, no. 19, pp. 3121–3130, 2001.

- [19] S. Burgess and D. Greig, "The low-temperature thermal conductivity of polyethylene," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 8, no. 11, p. 1637, 1975.
- [20] K. Razeeb and E. Dalton, *Advances in nanocomposites - Synthesis characterization and industrial applications*, vol. 1. Rijeka: In Tech, 2011.
- [21] M. Villière, D. Lecointe, V. Sobotka, N. Boyard, and D. Delaunay, "Experimental determination and modeling of thermal conductivity tensor of carbon/epoxy composite," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 46, pp. 60–68, 2013.
- [22] S. Torquato, "Thermal conductivity of disordered heterogeneous media from the microstructure," *Rev. Chem. Eng.*, vol. 4, p. 151, 1987.
- [23] H. Hatta and M. Taya, "Effective thermal conductivity of a misoriented short fiber composite," *J. Appl. Phys.*, vol. 58, no. 7, pp. 2478–2486, 1985.
- [24] H. Hatta and M. Taya, "Equivalent inclusion method for steady state heat conduction in composites," *Int. J. Eng. Sci.*, vol. 24, no. 7, pp. 1159–1172, 1986.
- [25] J. D. Eshelby, "The Determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems," *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 241, no. 1226, pp. 376–396, 1957.
- [26] H. Hatta, M. Taya, F. a. Kulacki, and J. F. Harder, "Thermal diffusivities of composites with various types of filler," *J. Compos. Mater.*, vol. 26, no. 5, pp. 612–625, 1992.
- [27] F. H. Gojny, M. H. G. Wichmann, B. Fiedler, I. A. Kinloch, W. Bauhofer, A. H. Windle, and K. Schulte, "Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites," *Polymer*, vol. 47, no. 6, pp. 2036–2045, 2006.
- [28] D. P. H. Hasselman and L. F. Johnson, "Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance," *J. Compos. Mater.*, vol. 21, no. 6, pp. 508–515, 1987.
- [29] C.-W. Nan, Z. Shi, and Y. Lin, "A simple model for thermal conductivity of carbon nanotube-based composites," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 375, no. 5–6, pp. 666–669, 2003.
- [30] C.-W. Nan, R. Birringer, D. R. Clarke, and H. Gleiter, "Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 10, p. 6692, 1997.
- [31] C.-W. Nan, G. Liu, Y. Lin, and M. Li, "Interface effect on thermal conductivity of carbon nanotube composites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 16, p. 3549, 2004.
- [32] M. Foygel, R. Morris, D. Anez, S. French, and V. Sobolev, "Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity," *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 10, p. 104201, 2005.
- [33] S. Y. Kwon, I. M. Kwon, Y. G. Kim, S. Lee, and Y. S. Seo, "A large increase in the thermal conductivity of carbon nanotube/polymer composites produced by percolation phenomena," *Carbon N. Y.*, vol. 55, no. 0, pp. 285–290, 2013.
- [34] P. Bonnet, D. Sireude, B. Garnier, and O. Chauvet, "Thermal properties and percolation in carbon nanotube-polymer composites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 91, no. 20, p. 201910, 2007.
- [35] S. Kumar, M. a. Alam, and J. Y. Murthy, "Effect of percolation on thermal transport in nanotube composites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 10, p. 104105, 2007.

- [36] Z. Han and A. Fina, "Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 7, pp. 914–944, 2011.
- [37] A. S. Luyt, J. A. Molefi, and H. Krump, "Thermal, mechanical and electrical properties of copper powder filled low-density and linear low-density polyethylene composites," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 7, pp. 1629–1636, 2006.
- [38] Y. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, and E. Lebedev, "Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders," *Eur. Polym. J.*, vol. 38, no. 9, pp. 1887–1897, 2002.
- [39] B. Weidenfeller, M. Höfer, and F. R. Schilling, "Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity of particle filled polypropylene," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 35, no. 4, pp. 423–429, 2004.
- [40] A. Boudenne, "Etude expérimentale et théorique des propriétés thermophysiques de matériaux composites à matrice polymère," Thèse de l'Université Paris XII Val de Marne, 2003.
- [41] D. Kumultas, I. Tavman, and M. Turhan Coban, "Thermal conductivity of particle filled polyethylene composite materials," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 63, pp. 113–117, 2003.
- [42] J.-L. Zeng, F.-R. Zhu, S.-B. Yu, L. Zhu, Z. Cao, L.-X. Sun, G.-R. Deng, W.-P. Yan, and L. Zhang, "Effects of copper nanowires on the properties of an organic phase change material," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 105, pp. 174–178, 2012.
- [43] R. Haggemueller, C. Guthy, J. R. Lukes, J. E. Fischer, and K. I. Winey, "Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: Thermal and electrical conductivity," *Macromolecules*, vol. 40, no. 7, pp. 2417–2421, 2007.
- [44] N. Abdel-Aal, F. El-Tantawy, A. Al-Hajry, and M. Bououdina, "Epoxy resin/plasticized carbon black composites. part I. Electrical and thermal properties and their applications," *Polym. Compos.*, vol. 29, pp. 511–517, 2008.
- [45] Y. Xu, D. D. . Chung, and C. Mroz, "Thermally conducting aluminum nitride polymer-matrix composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 32, no. 12, pp. 1749–1757, 2001.
- [46] Y. Xu and D. D. . Chung, "Increasing the thermal conductivity of boron nitride and aluminium nitride particle epoxy-matrix composites by particle surface treatments," *Compos. interfaces*, vol. 7, no. 4, pp. 243–256, 2000.
- [47] E. Lee and S. Lee, "Enhanced thermal conductivity of polymer matrix composite via high solids loading of aluminum nitride in epoxy resin," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, no. 23504, pp. 1169–1174, 2008.
- [48] I. Krupa and I. Chodak, "Physical properties of thermoplastic/graphite composites," *Eur. Polym. J.*, vol. 37, no. 11, pp. 2159–2168, 2001.
- [49] X. Lu and G. Xu, "Thermally conductive polymer composites for electronic packaging," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 65, no. 26, pp. 2733–2738, 1997.
- [50] J. M. Khodadadi, L. Fan, and H. Babaei, "Thermal conductivity enhancement of nanostructure-based colloidal suspensions utilized as phase change materials for thermal energy storage: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 24, pp. 418–444, 2013.
- [51] J. Zeng, Z. Cao, D. W. Yang, L. X. Sun, and L. Zhang, "Thermal conductivity enhancement of Ag nanowires on an organic phase change material," *J. Therm. Anal.*

- Calorim.*, vol. 101, no. 1, pp. 385–389, 2010.
- [52] S. Ghose, K. A. Watson, D. C. Working, J. W. Connell, J. G. Smith, and Y. P. Sun, “Thermal conductivity of ethylene vinyl acetate copolymer/nanofiller blends,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 7–8, pp. 1843–1853, 2008.
- [53] K. Kim and J. Kim, “Vertical filler alignment of boron nitride/epoxy composite for thermal conductivity enhancement via external magnetic field,” *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 100, pp. 29–36, 2016.
- [54] K. J. Solis and J. E. Martin, “Field-structured magnetic platelets as a route to improved thermal interface materials,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 7, p. 073507, 2012.
- [55] A. Boudenne, Y. Mamunya, V. Levchenko, B. Garnier, and E. Lebedev, “Improvement of thermal and electrical properties of Silicone–Ni composites using magnetic field,” *Eur. Polym. J.*, vol. 63, pp. 11–19, 2015.
- [56] D. J. Blundell and B. N. Osborn, “The morphology of poly(aryl-ether-ether-ketone),” *Polymer*, vol. 24, no. 8, pp. 953–958, 1983.
- [57] K. L. Ngai, A. K. Jonscher, and C. T. White, “On the origin of the universal dielectric response in condensed matter,” *Nature*, vol. 277, no. 5693, pp. 185–189, 1979.
- [58] A. K. Jonscher, “The ‘Universal’ Dielectric Response: Part I,” *IEEE Electr. Insul. Mag.*, vol. 6, no. 2, pp. 16–22, 1990.
- [59] M. Reading, A. Luget, and R. Wilson, “Modulated differential scanning calorimetry,” *Thermochimica Acta*, vol. 238, pp. 295–307, 1994.
- [60] P. S. Gill, S. R. Sauerbrunn, and M. Reading, “Modulated differential scanning calorimetry,” *J. Therm. Anal.*, vol. 40, no. 3, pp. 931–939, 1993.
- [61] A. Boller, Y. Jin, and B. Wunderlich, “Heat capacity measurement by modulated DSC at constant temperature,” *J. Therm. Anal.*, vol. 42, no. 2–3, pp. 307–330, 1994.
- [62] B. Wunderlich, A. Boller, I. Okazaki, and K. Ishikiriyama, “Heat-capacity determination by temperature-modulated DSC and its separation from transition effects,” *Thermochim. Acta*, vol. 304–305, pp. 125–136, 1997.
- [63] J. Pak, W. Qiu, M. Pyda, E. Nowak-Pyda, and B. Wunderlich, “Can one measure precise heat capacities with DSC or TMDSC? A study of the baseline and heat-flow rate correction,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 82, no. 3, pp. 565–574, 2005.
- [64] S. L. Simon, “Measurements of thermal conductivity using TMDSC: Solution to the heat flow problem,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 18, pp. 559–571, 1995.
- [65] S. L. Simon, “Temperature-modulated differential scanning calorimetry: Theory and application,” *Thermochim. Acta*, vol. 374, no. 1, pp. 55–71, 2001.
- [66] H. E. Bair, W. E. Bessey, R. P. Chartoff, P. K. Gallagher, A. Hale, M. Jaffe, J. D. Menczel, R. J. Morgan, B. R. Prime, A. K. Sircar, and B. Wunderlich, *Thermal characterization of polymeric materials*, 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1997.
- [67] B. Wunderlich, Y. Jin, and A. Boller, “Mathematical description of differential scanning calorimetry based on periodic temperature modulation,” *Thermochim. Acta*, vol. 238, pp. 277–293, 1994.
- [68] I. Hatta and A. a. Minakov, “Some remarks on heat capacity measurements by temperature-modulated calorimetry,” *Thermochim. Acta*, vol. 330, no. 1–2, pp. 39–44, 1999.

- [69] R. L. Blaine and S. M. Marcus, "Derivation of temperature-modulated DSC thermal conductivity equations," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 54, no. 2, pp. 467–476, 1998.
- [70] J. A. Cape and G. W. Lehman, "Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity," *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 7, pp. 1909–1913, 1963.
- [71] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, "Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity," *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 9, p. 1679, 1961.
- [72] L. E. Quiroga Cortes, "Composites thermoplastiques conducteurs a finalité aéronautique PEKK/Fibres de carbone/Fils submicroniques d'argent: De l'élaboration aux comportements électrique et mécanique," Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2016.
- [73] P. Patel, T. R. Hull, R. W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeder, and M. Percy, "Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 95, no. 5, pp. 709–718, 2010.
- [74] J. N. Hay and D. J. Kimmish, "Thermal decomposition of poly(aryl ether ketones)," *Polymer*, vol. 28, no. 12, pp. 2047–2051, 1987.
- [75] J.-Y. Chen, M. Chert, and S. Chao, "Thermal stability and crystallization kinetics of poly (ether ether ketone)," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 199, no. 8, pp. 1623–1629, 1998.
- [76] M. Day, J. D. Cooney, and D. M. Wiles, "Thermal stability of poly(aryl-ether-etherketone) as assessed by thermogravimetry," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 2, pp. 323–337, 1989.
- [77] M. Chen and S.-C. Chao, "Thermal stability and nonisothermal crystallization of short fiber-reinforced poly(ether ether ketone) composites," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 36, no. 12, pp. 2225–2235, 1998.
- [78] A. Jonas and R. Legras, "Thermal stability and crystallization of poly(aryl ether ether ketone)," *Polym. Rev.*, vol. 33, no. 16, pp. 3323–3342, 1992.
- [79] C.-L. Wei, M. Chen, and F.-E. Yu, "Temperature modulated DSC and DSC studies on the origin of double melting peaks in poly(ether ether ketone)," *Polymer*, vol. 44, no. 26, pp. 8185–8193, 2003.
- [80] D. C. Bassett, R. H. Olley, and I. A. M. Al Raheil, "On crystallization phenomena in PEEK," *Polymer*, vol. 29, no. 10, pp. 1745–1754, 1988.
- [81] D. J. Blundell, "On the interpretation of multiple melting peaks in poly(ether ether ketone)," *Polymer*, vol. 28, no. 13, pp. 2248–2251, 1987.
- [82] W. G. Kampert and B. B. Sauer, "Temperature modulated DSC studies of melting and recrystallization in poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylene) (PEEK)," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 10, pp. 1714–1730, 2001.
- [83] S. Z. D. Cheng, M. Cao, and B. Wunderlich, "Glass transition and melting behavior of Poly(oxy-1,4-phenyleneoxy-1,4-phenylenecarbonyl-1,4-phenylene)," *Macromolecules*, vol. 19, pp. 1868–1876, 1986.
- [84] P. Rittigstein and J. M. Torkelson, "Polymer–nanoparticle interfacial interactions in polymer nanocomposites: Confinement effects on glass transition temperature and suppression of physical aging," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 44, no. 20, pp. 2935–2943, 2006.

- [85] A. Tsagaropoulos, G. Eisenberg, "Dynamic mechanical study of factor affecting the two glass transition behavior of filled polymers. Similarities and differences with random ionomers," *Macromolecules*, vol. 28, pp. 6067–6077, 1995.
- [86] A. M. Díez-Pascual, M. Naffakh, M. A. Gómez, C. Marco, G. Ellis, M. T. Martínez, A. Ansón, J. M. González-Domínguez, Y. Martínez-Rubi, and B. Simard, "Development and characterization of PEEK/carbon nanotube composites," *Carbon N. Y.*, vol. 47, no. 13, pp. 3079–3090, 2009.
- [87] N. S. Enikolopyan and I. O. Stalnova, "Filled polymers : Mechanical properties and processability," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 96, pp. 1–67, 1990.
- [88] J. Sandler, P. Werner, M. S. Shaffer, V. Demchuk, V. Altstädt, and A. H. Windle, "Carbon-nanofibre-reinforced poly(ether ether ketone) composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 33, no. 8, pp. 1033–1039, 2002.
- [89] S. Kirkpatrick, "Percolation and Conduction," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 45, pp. 574–588, 1973.
- [90] F. Lux, "Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, pp. 285–301, 1993.
- [91] C.-W. Nan, "Physics of inhomogeneous inorganic materials," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 37, pp. 1–116, 1993.
- [92] A. Lonjon, I. Caffrey, D. Carponcin, E. Dantras, and C. Lacabanne, "High electrically conductive composites of Polyamide 11 filled with silver nanowires: Nanocomposites processing, mechanical and electrical analysis," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 375, pp. 199–204, 2013.
- [93] A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, and C. Lacabanne, "Low filled conductive P(VDF-TrFE) composites: Influence of silver particles aspect ratio on percolation threshold from spheres to nanowires," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 23, pp. 3074–3078, 2012.
- [94] L. Quiroga Cortes, A. Lonjon, E. Dantras, and C. Lacabanne, "High-performance thermoplastic composites poly(ether ketone ketone)/silver nanowires: Morphological, mechanical and electrical properties," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 391, pp. 106–111, 2014.
- [95] H. Scher and R. Zallen, "Critical density in percolation processes," *J. Chem. Phys.*, vol. 53, pp. 3759–3761, 1970.
- [96] A. I. Medalia, "Electrical conduction in carbon black composites," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 59, no. 3, pp. 432–454, 1986.
- [97] A. Lonjon, "Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : Elaboration et analyse des propriétés physiques," Thèse de l'Université Paul Sabatier, 2010.
- [98] I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander, and N. Wagner, "Excluded volume and its reation to the onset of percolation," *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 7, pp. 3933–3943, 1984.
- [99] I. Balberg, N. Binenbaum, and N. Wagner, "Percolation thresholds in the three-dimensional sticks system," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, no. 17, pp. 1465–1468, 1984.
- [100] A. P. Philipse and A. M. Wierenga, "On the density and structure formation in gels and clusters of colloidal rods and fibers," *Langmuir*, vol. 14, no. 1, pp. 49–54, 1998.
- [101] S. Z. D. Cheng, S. Lim, L. H. Judovits, and B. Wunderlich, "Heat capacities of high melting polymers containing phenylene groups," *Polymer*. 1987.
- [102] S. Z. D. Cheng and B. Wunderlich, "Thermal analysis of thermoplastic polymers,"

- Thermochim. Acta*, vol. 134, pp. 161–166, 1988.
- [103] S. Z. D. Cheng and B. Wunderlich, “Heat capacities and entropies of liquid, high-melting-point polymers containing phenylene groups (PEEK, PC and PET),” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 24, no. 2, pp. 1755–1765, 1986.
- [104] D. J. Kemmish and J. N. Hay, “The effect of physical ageing on the properties of amorphous PEEK,” *Polymer*, vol. 26, no. 6, pp. 905–912, 1985.
- [105] A. M. Díez-Pascual, J. Guan, B. Simard, and M. A. Gómez-Fatou, “Poly(phenylene sulphide) and poly(ether ether ketone) composites reinforced with single-walled carbon nanotube buckypaper: II – Mechanical properties, electrical and thermal conductivity,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 43, no. 6, pp. 1007–1015, Jun. 2012.
- [106] A. L. Efros and B. I. Shklovskii, “Critical behaviour of conductivity and dielectric constant near the metal-non-metal transition threshold,” *Phys. Status Solidi*, vol. 76, no. 2, pp. 475–485, 1976.
- [107] I. Webman, J. Jortner, and M. H. Cohen, “Numerical simulation of electrical conductivity in microscopically inhomogeneous materials,” *Phys. Rev. B*, vol. 11, no. 8, pp. 2885–2892, 1975.
- [108] S. M. Marcus and R. L. Blaine, “Thermal conductivity of polymers, glasses and ceramics by modulated DSC,” *Thermochimica Acta*, vol. 243, no. 2, pp. 231–239, 1994.
- [109] D. Hands, K. Lane, and R. P. Sheldon, “Thermal conductivities of amorphous polymers,” *J. Polym. Sci.*, vol. 42, no. 2, pp. 717–726, 1973.
- [110] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 2003.
- [111] N. A. Pratten, “Review The precise measurement of the density of small samples,” *J. Mater. Sci.*, vol. 16, pp. 1737–1747, 1981.
- [112] S. W. Hughes, “Archimedes revisited: a faster, better, cheaper method of accurately measuring the volume of small objects,” *Phys. Educ.*, vol. 40, no. 5, pp. 468–474, 2005.
- [113] A. A. Maznev and O. B. Wright, “Demystifying umklapp vs normal scattering in lattice thermal conductivity,” *Am. J. Phys.*, vol. 82, no. 11, pp. 1062–1066, 2014.

Annexe 1. Capacité calorifique massique

La capacité calorifique d'un corps est classiquement déterminée à l'aide d'un calorimètre adiabatique. L'échantillon est parfaitement isolé de son environnement et porté à une température donnée. La quantité d'énergie nécessaire à apporter à l'échantillon pour élever sa température d'un degré correspond à sa capacité calorifique notée C_p . Cette grandeur est également accessible par analyse calorimétrique diatherme standard (profil de température linéaire) ou modulée (profil de température sinusoïdal). Le qualificatif 'massique' est employé pour décrire la grandeur normalisée à la masse de l'échantillon. La capacité calorifique massique sera notée avec un c minuscule :

$$C_p = mc_p \quad 1-1$$

Il s'agit de la grandeur déterminée en analyse calorimétrique diatherme lorsque le flux de chaleur est normalisé à la masse de l'échantillon.

- Fondements thermodynamiques

Le premier principe de la thermodynamique appliqué à un système fermé, s'écrit :

$$dU = dQ - PdV \quad 1-2$$

Lors de processus réversibles, la variation d'énergie totale interne dU d'un système est égale à la variation d'énergie thermique dQ à laquelle s'ajoute le travail des forces de pression appliquées au système ($\delta w = -PdV$).

En exprimant U et V en fonction des variables indépendantes T et P nous avons :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T,N} dP \quad 1-3$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} dP \quad 1-4$$

En insérant les équations 1-3 et 1-4 dans l'équation 1-2 :

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{P,N} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_{T,N} + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \right] dP \quad 1-5$$

Et enfin à pression constante :

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{P,N} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \quad 1-6$$

La détermination des grandeurs thermodynamiques dans la matière condensée est plus aisée si nous considérons le système à pression constante. Au travers de l'équation 1-6, la capacité calorifique est définie comme la variation d'énergie thermique dQ d'un système soumis à un gradient de température dT , elle dépend de la variation d'énergie interne avec la température et de l'expansion thermique du système Ceci amène à introduire l'enthalpie H comme fonction d'état. L'enthalpie d'un système correspond à son énergie interne à laquelle est ajoutée le travail produit par l'expansion thermique.

$$H \equiv U + PV \quad 1-7$$

Ce qui permet d'écrire :

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N} - \left(\frac{\partial PV}{\partial T} \right)_{P,N} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \quad 1-8$$

Et enfin, P étant constante,

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,N} \equiv C_p \quad 1-9$$

La capacité calorifique à pression constante C_p est donc la grandeur thermodynamique caractéristique de l'analyse calorimétrique différentielle ou analyse enthalpique différentielle.

Annexe 2. Détermination de la masse volumique

Il est nécessaire de mesurer précisément la masse volumique des échantillons, pour d'une part faire le lien entre la conductivité thermique, la capacité calorifique et la diffusivité thermique, et d'autre part estimer le taux volumique de charges d'après la relation suivante :

$$\rho_{composite} = x\rho_c + (1 - x)\rho_m \quad 2-1$$

Dans l'équation 2-1, ρ_c est la masse volumique des charges, x leur fraction volumique et ρ_m est la masse volumique de la matrice. La masse volumique de l'argent est égale à 10,3 g. cm⁻³ [110], la masse volumique du PEEK est 1,3 g. cm⁻³.

Les méthodes sélectionnées répondent aux critères suivants : la mesure doit être non destructive, réalisable sur l'échantillon entier, et d'une précision suffisante. La méthode pycnométrique et la méthode par suspension se basent sur le principe d'Archimède. Elles impliquent l'immersion de l'échantillon dans un liquide de masse volumique connue. Le liquide choisi dans les deux cas est l'eau. L'utilisation de l'eau est appropriée car c'est un milieu inerte vis-à-vis des matériaux utilisés, de masse volumique parfaitement connue et inférieure à celle des matériaux étudiés, peu volatil aux températures étudiées et de viscosité adaptée.

- Méthode pycnométrique

La méthode pycnométrique a été utilisée sur les échantillons dont la plus grande dimension est inférieure à 10 mm. Cette méthode permet de calculer la masse volumique d'un échantillon grâce à quatre pesées, suivant l'équation 2-2 [111] :

$$\rho_{\text{échantillon}} = \rho_{\text{eau}} \times \frac{(m_2 - m_1)}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)} \quad 2-2$$

Dans cette équation m_1 est la masse du pycnomètre vide et m_2 est la masse du pycnomètre contenant l'échantillon :

- $(m_2 - m_1)$ est donc la masse de l'échantillon.

La masse m_3 est celle du pycnomètre rempli d'eau et contenant l'échantillon, m_4 est la masse du pycnomètre rempli d'eau seulement :

- $(m_4 - m_1)$ est la masse d'eau en l'absence d'échantillon.
- $(m_3 - m_2)$ est la masse d'eau en présence de l'échantillon.

Enfin, le dénominateur représente la masse d'eau déplacée par l'échantillon. Cette masse divisée par la masse volumique de l'eau ρ_{eau} , donne le volume d'eau déplacé, égal au volume de l'échantillon. La masse de l'échantillon divisée par son volume est égale à sa masse volumique.

Les incertitudes liées à la détermination d'une masse volumique sont attribuées à la mesure du volume et sont d'autant plus grandes que le volume de l'échantillon est petit. La précision de cette méthode provient du fait que le volume de l'échantillon est déterminé directement par la mesure de la masse d'eau déplacée et non par la mesure de son volume.

Le pycnomètre utilisé a un volume de $5,0483 \pm 0,0100 \text{ cm}^3$. Un étalonnage a été réalisé avec un échantillon de fer pur de 191 mg. La masse volumique théorique du fer à 20°C est $7,874 \text{ g. cm}^{-3}$ [110], la valeur obtenue par la méthode du pycnomètre est $7,9 \text{ g. cm}^{-3}$ avec un écart type de $0,1 \text{ g. cm}^{-3}$ soit une erreur de 0,8 %. Une étude statistique sur 20 mesures permet d'affirmer que la mesure ne comporte pas de biais avec un intervalle de confiance de 95%. Dans notre cas, afin de garantir ce niveau de précision, l'échantillon doit avoir un volume supérieur à $0,1 \text{ cm}^3$.

- Méthode par suspension

La méthode par suspension repose également sur le principe d'Archimède. Elle est applicable à des échantillons de grande taille. L'échantillon est suspendu par un fil de polyamide, et immergé dans un bécher rempli d'eau, placé sur une balance. Le dispositif est représenté schématiquement sur la Figure 69. Dans une première étape, la masse initiale m_0 correspondant au bécher rempli d'eau, est relevée (Figure 69.a). L'échantillon de masse m est ensuite suspendu et immergé dans l'eau, ce qui provoque une augmentation de la masse du système ($m' - m_0$) correspondant à l'eau déplacée par l'échantillon (Figure 69.c). Connaissant la masse volumique de l'eau, nous en déduisons le volume de l'échantillon puis sa masse volumique. Par cette méthode encore, aucun volume n'est directement mesuré ; la détermination de la masse volumique de l'échantillon est déduite de la mesure des masses m_0

et m' . Le principe de cette méthode repose sur le fait que les forces qui s'appliquent à l'échantillon sont à l'équilibre (Figure 69.b). La tension du fil \vec{T} et la poussée d'Archimède $\vec{\pi}$ compensent le poids de l'échantillon \vec{P} . Ainsi, la variation de masse observée lors de l'immersion est uniquement attribuée à l'eau déplacée par l'objet.

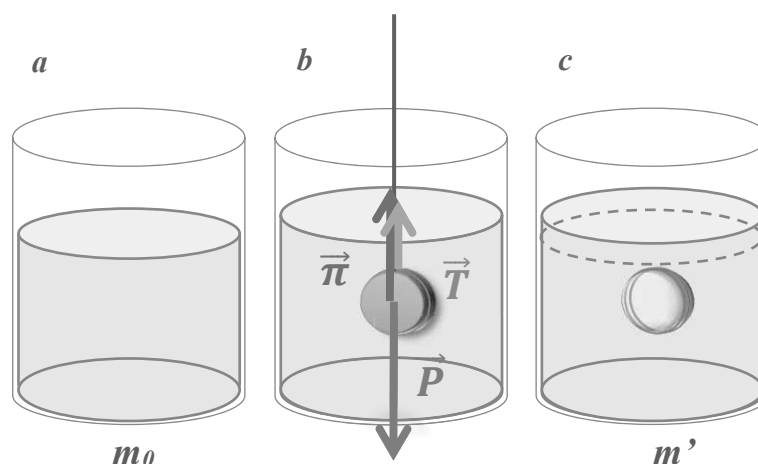


Figure 69-Schéma explicatif de la méthode de mesure de la masse volumique par suspension : à l'équilibre mécanique, l'immersion de l'échantillon équivaut à l'ajout d'un volume d'eau équivalent de masse $m' - m_0$

La détermination de la masse volumique est déduite de l'équation suivante [112] :

$$\rho_{\text{échantillon}} = \rho_{\text{eau}} \times \frac{m}{m' - m_0} \quad 2-3$$

Un étalonnage avec un échantillon de fer pur ($m = 1.18 \text{ g}$) a également été réalisé pour cette méthode. La masse volumique mesurée est $7,864 \text{ g. cm}^{-3}$ avec un écart type de $0,005 \text{ g. cm}^{-3}$, ce qui correspond à une erreur de 0.13% . Une étude statistique sur 20 mesures permet d'affirmer que la mesure ne comporte pas de biais avec un intervalle de confiance de 95% .

Annexe 3. Composition détaillée des composites PEEK/Ag

- Composites PEEK/AgNP

| Échantillon | Méthode pycnométrique | | Méthode par suspension | | Ag %vol | Ag %m |
|-------------|--|-------------------------------------|--|-------------------------------------|------------|----------|
| | Masse volumique (g.cm ⁻³) | Écart type (g.cm ⁻³) | Masse volumique (g.cm ⁻³) | Écart type (g.cm ⁻³) | | |
| PEEK | 1,32 | 0,03 | 1,280 | 0,002 | 0 | 0 |
| 1 | 1,44 | 0,02 | | | 1,3 | 9,5 |
| 2 | 1,63 | 0,05 | | | 3,5 | 22,4 |
| 3 | 1,78 | 0,05 | | | 5,0 | 29,5 |
| 4 | 2,03 | 0,02 | | | 7,7 | 39,9 |
| 5 | 2,09 | 0,06 | | | 8,4 | 42,2 |
| 6 | 2,33 | 0,02 | | | 10,9 | 49,6 |
| 7 | 2,34 | 0,06 | | | 11,1 | 49,8 |
| 8 | 2,62 | 0,02 | | | 14,2 | 56,8 |
| 9 | 3,07 | 0,09 | | | 19,1 | 65,3 |
| 10 | 3,2 | 0,1 | | | 20,5 | 67,2 |
| 11 | 3,83 | 0,05 | | | 27,3 | 74,9 |
| 12 | | | 1,403 | 0,001 | 1,3 | 9,8 |
| 13 | | | 1,720 | 0,001 | 4,8 | 29,3 |
| 14 | | | 2,006 | 0,009 | 7,9 | 41,3 |
| 15 | | | 2,502 | 0,001 | 13,0 | 55,1 |
| 16 | | | 2,512 | 0,001 | 13,5 | 56,1 |
| 17 | | | 2,690 | 0,001 | 15,0 | 59,1 |
| 18 | | | 2,714 | 0,001 | 15,6 | 60,3 |

% AgNP croissant

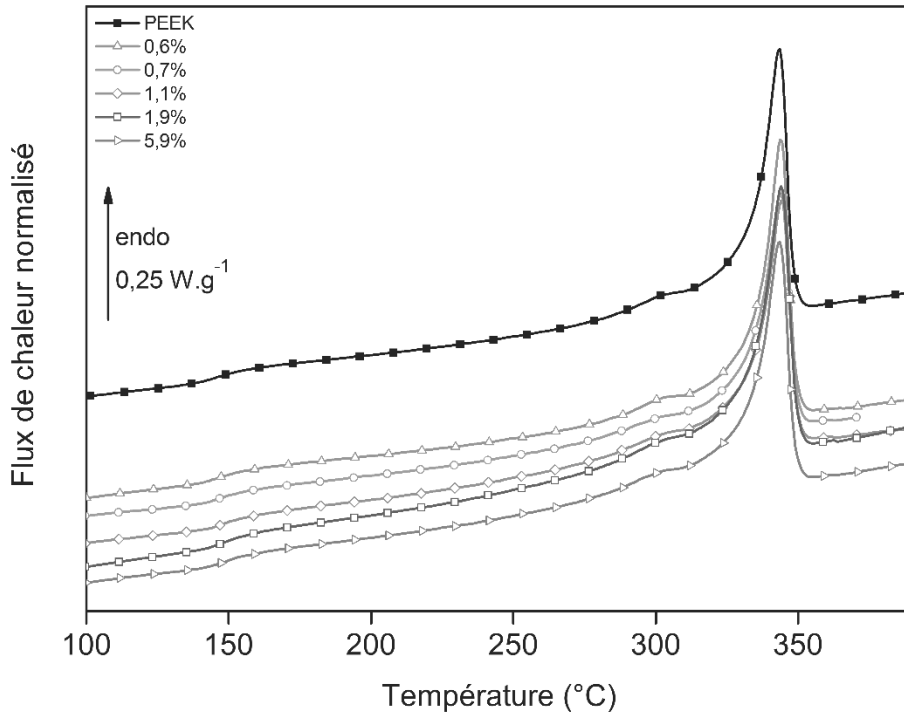


- Composites PEEK/AgNWs

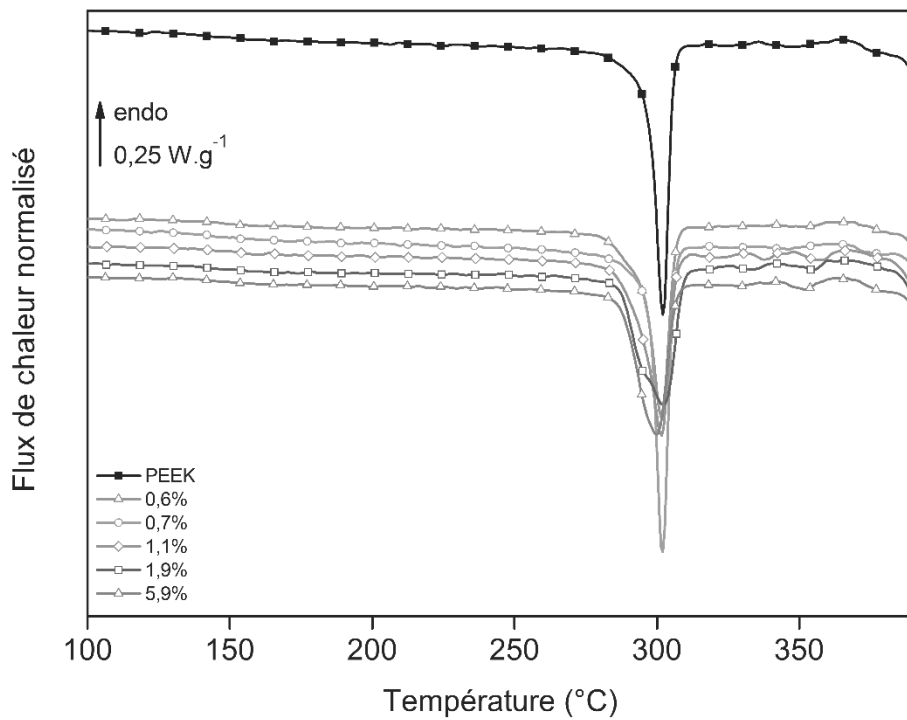
| <i>Échantillon</i> | <i>Méthode par suspension</i> | | | | |
|-----------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|----------------|--------------|------|
| | Masse volumique (g.cm ⁻³) | Écart type (g.cm ⁻³) | <i>Ag %vol</i> | <i>Ag %m</i> | |
| PEEK | 1,280 | 0,002 | 0 | 0 | |
| ↓ % AgNWs croissant ↓ | 1 | 1,330 | 0,001 | 0,5 | 4,3 |
| | 2 | 1,339 | 0,001 | 0,6 | 5,0 |
| | 3 | 1,342 | 0,001 | 0,7 | 5,2 |
| | 4 | 1,381 | 0,001 | 1,1 | 8,4 |
| | 5 | 1,414 | 0,001 | 1,5 | 10,8 |
| | 6 | 1,457 | 0,001 | 1,9 | 13,8 |
| | 7 | 1,590 | 0,001 | 3,4 | 22,2 |
| | 8 | 1,826 | 0,001 | 5,9 | 34,0 |
| | 9 | 2,003 | 0,001 | 7,8 | 41,1 |

Annexe 4. Structure physique des composites PEEK/AgNWs

- Thermogrammes d'analyse calorimétrique différentielle à la chauffe



- Thermogrammes d'analyse calorimétrique différentielle au refroidissement



Annexe 5. Relation entre facteur de forme des particules et seuil de percolation.

- **Notations**

| | |
|----------|--|
| d | Diamètre du bâtonnet |
| l | Longueur du cylindre central |
| ξ | Facteur de forme ($\xi = \frac{L+d}{d} \approx \frac{L}{d}$) |
| v | Volume d'un bâtonnet |
| v_{ex} | Volume exclu d'un bâtonnet |
| N_c | Concentration critique (au seuil de percolation) |
| V_c | Volume critique (au seuil de percolation) |
| p_c | Seuil de percolation (volume critique réduit) |
| V_{ex} | Volume exclu critique |

- **Relation entre le seuil de percolation, le volume d'un bâtonnet et son volume exclu.**

Au seuil de percolation, nous avons :

$$V_c = N_c \cdot v \quad 5-1$$

$$V_{ex} = N_c \cdot v_{ex} \quad 5-2$$

$$p_c = 1 - e^{-V_c \sim V_c} \text{ si } \xi > 100 \quad 5-3$$

- **Relation entre le volume d'un bâtonnet et son facteur de forme**

Le volume d'un bâtonnet s'écrit :

$$v = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 + \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 L = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{L}{2\xi}\right)^3 + \pi \frac{L^3}{4\xi^2} \quad 5-4$$

$$v = \pi \frac{(2 + 3\xi)}{12} \left(\frac{L}{\xi}\right)^3 \quad 5-5$$

- **Relation entre le volume exclu d'un bâtonnet et son facteur de forme**

D'après Balberg et al. [98], le volume exclu d'un bâtonnet s'écrit :

$$\begin{aligned} v_{ex} &= \frac{4}{3} \pi d^3 + 2\pi d^2 L + 2dL^2 \langle \sin\gamma \rangle \\ &= \frac{4}{3} \pi \left(\frac{L}{\xi}\right)^3 + 2\pi \frac{L^3}{\xi^2} + 2 \frac{L^3}{\xi} \langle \sin\gamma \rangle \end{aligned} \quad 5-6$$

Où $\langle \sin\gamma \rangle$ est la moyenne de l'angle solide entre les axes de deux bâtonnets.

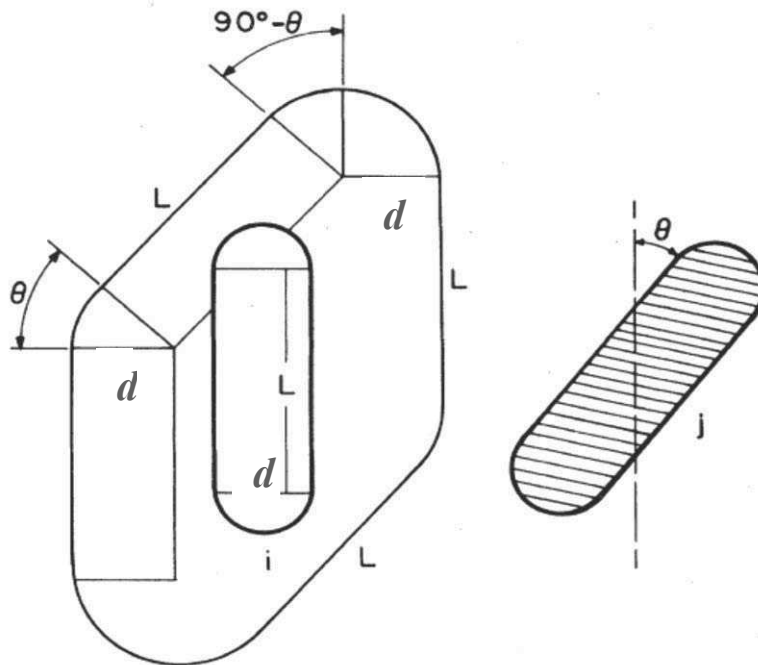


Figure 70- Représentation schématique du volume exclu d'un bâtonnet d'après Balberg et al. [98]

Il y a deux cas particuliers,

➤ 1^{er} cas, Volume exclu maximum

D'après l'équation 5-6, le volume exclu est maximum lorsque $\langle \sin\gamma \rangle = 1$ ce qui donne :

$$v_{ex}^{max} = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{L}{\xi}\right)^3 + 2\pi \frac{L^3}{\xi^2} + 2\frac{L^3}{\xi} = 2\left(\frac{L}{\xi}\right)^3 \left(\frac{2\pi + 3\pi\xi + 3\xi^2}{3}\right) \quad 5-7$$

➤ 2^{eme} cas, Volume exclu pour des bâtonnets aléatoirement orientés

Dans le cas de bâtonnets aléatoirement orientés, $\langle \sin\gamma \rangle = \frac{\pi}{4}$, l'équation 5-6 devient :

$$v_{ex}^{aléa} = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{L}{\xi}\right)^3 + 2\pi \frac{L^3}{\xi^2} + 2\frac{L^3}{\xi} \cdot \frac{\pi}{4} = 2\pi \left(\frac{L}{\xi}\right)^3 \left(\frac{8 + 12\xi + 3\xi^2}{12}\right) \quad 5-8$$

• **Relation entre le seuil de percolation et le facteur de forme d'un bâtonnet**

Balberg [99] propose une valeur universelle pour le volume exclu total maximum V_{ex}^{max} :

$$V_{ex}^{max} = N_c v_{ex}^{max} = 1,8 \quad 5-9$$

Il est possible de lier le volume exclu, le seuil de percolation et le facteur de forme d'un bâtonnet grâce à cette relation. En divisant v_{ex}^{max} par v (équations 5-5 et 5-7), nous obtenons :

$$\frac{v_{ex}^{max}}{v} = \frac{2\left(\frac{L}{\xi}\right)^3 \left(\frac{2\pi + 3\pi\xi + 3\xi^2}{3}\right)}{\pi \left(\frac{L}{\xi}\right)^3 \frac{2 + 3\xi}{12}} = \frac{8}{\pi} \left(\pi + \frac{3\xi^2}{2 + 3\xi}\right) \quad 5-10$$

Pour des objets à haut facteur de forme, c'est-à-dire $\xi \gg 1$, nous pouvons simplifier :

$$\frac{v_{ex}^{max}}{v} \sim \frac{8\xi}{\pi} \quad 5-11$$

Et enfin en multipliant de part et d'autre par N_c , et en utilisant les équations 5-1, 5-2, 5-3 et 5-9

$$V_{ex}^{max} \sim \frac{8\xi}{\pi} N_c v \quad 5-12$$

$$V_{ex}^{max} \sim \frac{8\xi}{\pi} p_c \sim 1,8 \quad 5-13$$

En utilisant plutôt l'expression du volume exclu pour une orientation aléatoire $v_{ex}^{aléa}$ et en faisant apparaître que pour $\xi \gg 1$, $v_{ex}^{aléa} = \frac{\pi}{4} v_{ex}^{max}$, nous obtenons une expression analogue à l'équation 5-9

$$V_{ex}^{aléa} = \frac{\pi}{4} V_{ex}^{max} = \frac{\pi}{4} \times 1,8 = 1,41 \quad 5-14$$

En divisant $v_{ex}^{aléa}$ par v (équations 5-5 et 5-8) :

$$\frac{v_{ex}^{aléa}}{v} = \frac{2\pi \left(\frac{L}{\xi}\right)^3 \left(\frac{8 + 12\xi + 3\xi^2}{12}\right)}{\pi \left(\frac{L}{\xi}\right)^3 \frac{(2 + 3\xi)}{12}} = 2 \left(4 + \frac{3\xi^2}{2 + 3\xi}\right) \quad 5-15$$

Pour des objets à haut facteur de forme, c'est-à-dire $\xi \gg 1$, nous pouvons simplifier :

$$\frac{v_{ex}^{aléa}}{v} \sim 2\xi \quad 5-16$$

En multipliant de part et d'autre par N_c , et en utilisant les équations 5-1, 5-2, 5-3 et 5-14, nous obtenons la relation entre le volume exclu total dans le cas de bâtonnets aléatoirement orientés, le facteur de forme et le seuil de percolation :

$$V_{ex}^{aléa} \sim 2\xi p_c \sim 1,41$$

5-17

Il s'agit de la formulation utilisée dans la référence [98].

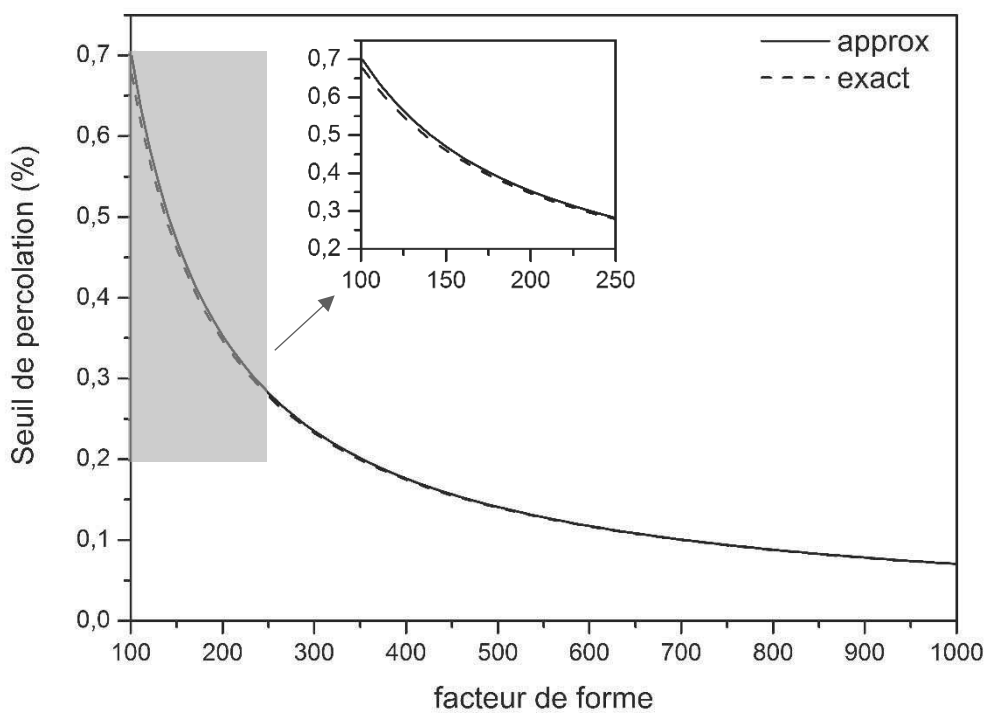


Figure 71-Évolution du seuil de percolation en en fonction du facteur de forme. Le trait plein représente l'approximation pour $\xi \gg 1$ (équations 5-13 ou 5-17) et le trait pointillé représente l'expression exacte (à partir des équations 5-10 ou 5-15).

Titre : Analyse des mécanismes de conduction thermique dans les composites structuraux PEEK/particules submicroniques d'argent

Résumé :

Ce travail s'inscrit dans la problématique de l'optimisation des transferts thermiques et électriques dans les composites à matrice polymère. Il a été démontré que l'introduction de particules conductrices dans une matrice isolante permet d'en augmenter la conductivité thermique. À l'échelle macroscopique, les mécanismes résistifs sont influencés par un jeu complexe de paramètres : nature des constituants, morphologie de la phase dispersée et interactions entre matrice et particules. L'influence de ces différents paramètres sur les propriétés thermiques de composites PEEK/particules d'argent submicroniques a été analysée. Les données expérimentales ont été comparées à des modèles afin d'interpréter l'origine structurale de l'évolution de la conductivité thermique observée. L'approche complète des mécanismes de conduction thermique implique l'analyse des composantes capacitive et diffusive. La capacité calorifique, la diffusivité thermique et la conductivité thermique sont liées aux échelles microscopiques et macroscopiques. Ces propriétés ont été étudiées en fonction du taux de particules et de la température.

Title: Analysis of thermal transport mechanisms in PEEK/silver submicron particles structural composites

Abstract :

This work deals with the optimization of thermal transport mechanisms in polymer-based composites. It has been demonstrated that the introduction of conductive particles in a polymer matrix contributes to thermal conductivity enhancement. At macroscopic scale, resistive mechanisms are ruled by a complex set of parameters: constituents nature, dispersed phase morphology and matrix/particles interactions. The influence of these parameters on PEEK/silver submicron particles composites has been studied. Experimental data have been compared to models to analyse the structural origin of thermal conductivity evolution. A global approach to study heat transport mechanisms imply the multiscale understanding of capacitive and diffusive contributions. Heat capacity, thermal diffusivity and thermal conductivity have been studied as a function of particles content and temperature.

