

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1
FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Polymères

Par

M^{me} ZOUAOUI Fairouz

THEME

**Impact du traitement thermique sur les propriétés
thermophysiques des matériaux à changement de
phase stable**

Soutenue le 13/12/2020 devant le Jury :

DJERBOUA Ferhat	Professeur	Univ. F. ABBAS Sétif-1	Président
ROUABAH Farid	Professeur	Univ. F. ABBAS Sétif-1	Directeur de Thèse
HELLATI Abdelhak	M.C.A	Univ. M. B. EL IBRAHIMI BBA	Examineur
MAKHLOUFI Abdesselam	M.C.A	Univ. A. LEGHROUR Khenchela	Examineur

Dédicaces

- *A la mémoire de mon très cher père*
- *A la mémoire de ma très chère **Amani***
- *A ma très chère mère*
- *A mon mari*
- *A toute ma famille*
- *A toutes mes amies*

Fairouz

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Physico-Chimie des Hauts Polymères (LPCHP) ; Département de génie des procédés ; Faculté de Technologie; Université **Sétif-1**

Sous la direction du **Pr F. ROUABAH**; que je le remercie beaucoup de m'avoir encadré, je le remercie pour ces conseils judicieux, ses réponses à mes questions et sa gentillesse durant la réalisation de notre travail.

Je viens exprimer mes sincères reconnaissances à Monsieur le président de jury ; **Pr F. DJERBOUA** de m'honorer par sa présidence de mon jury de thèse pour examiner ce modeste travail.

Je remercie également Messieurs les membres de jury ;

Dr A. MAKHLOUFI et **Dr A. HALLATI** d'avoir accepté de juger ce travail.

S'il reste une personne qui mérite d'être remercié ; ce n'est que mon mari **Dr Y. NOUAR** pour son encouragement, son écoute, ses conseils et le soutien qui m'a apporté en toute circonstance.

Fairouz

LISTE DES ABREVIATIONS

ABS : Poly(acrylonitrile-butadiène-styrène)
Ag : Argent ;
Al : Aluminium ;
AlN : Nitrure d'aluminium ;
Al₂O₃ : Oxyde d'Aluminium ;
Au : Or ;
ASTM : Société américaine pour les essais et les matériaux;
ATG : Analyse thermogravimétrique ;
BeO : Oxyde de beryllium ;
BN : Nitrure de bore;
h-BN : Le nitrure de bore hexagonal ;
C_p : Chaleur spécifique ;
Cu : Cuivre ;
CNT : Nanotubes de carbone ;
C.R : Les contraintes résiduelles ;
DICO : Diffusivité, conductivité ;
DMA : Analyse mécanique dynamique ;
DTG : Dérivée de thermogravimétrie ;
DSC : Analyse calorimétrique différentielle ;
ECU : Unité de commande électronique ;
EG : Graphite expansé ;
EV : Les véhicules électriques ;
EVA : Poly(vinyle acétate d'éthylène) ;
GN : Graphène ;
HEV : Les véhicules électriques hybrides ;
LED : Diodes électroluminescentes ;
LHTES : Stockage d'énergie thermique à chaleur latente;
MCP : Matériaux à changement de phase ;
MCPS : Matériaux à changement de phase stable ;
Ni : Nickel ;
PA6 : Polyamide 6 ;
PC : Polycarbonate ;

PE : Polyéthylène ;
PEHD : Polyéthylène haute densité ;
PEBD : Polyéthylène basse densité ;
PET : Poly téréphtalate d'éthylène ;
PI : Polyimide ;
PMMA : Polyméthacrylate de méthyle ;
PP : Polypropylène ;
PR : Paraffine ;
PS : Polystyrène ;
PV : Photovoltaïques ;
PVC : Poly (chlorure de vinyle) ;
Si : Silicium ;
SiC : Carbure de silicium;
TES : Stockage d'énergie thermique;
T_g : Température de transition vitreuse ;
TIM : Matériau d'interface thermique ;
TiO₂ : Dioxyde de titane ;
λ : Conductivité thermique [W/m.K] ;
α : Diffusivité thermique [m/s²];
ΔH_f : Enthalpie de fusion [J/g] ;
ΔH_c : Enthalpie de cristallisation [J/g] ;
ΔT : Différence de température totale ;
E' : Module de conservation ;
E'' : Module de perte ;
Tanδ : Coefficient de perte.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Conduction thermique dans la matière par collision des particules.	3
Figure I.2. Mécanisme de conductivité thermique dans un matériau cristallin.	4
Figure I.3. Illustration du gradient de température dans un matériau cristallin.	4
Figure I.4. Mécanisme de conductivité thermique dans un polymère amorphe.	5
Figure I.5. Comparaison schématique de la conductivité thermique par pondule de Newton dans : (a) un matériau cristallin ; (b) un polymère	6
Figure I.6. Schéma de principe de la méthode DICO.	19
Figure I.7. Schéma de principe de la méthode disk chaud.	17
Figure IV.1. Densité de PC vierge en fonction des différentes températures de traitement.	40
Figure IV.2. Variation de la conductivité thermique du PC au dessus de Tg mesurée par DICO en fonction de la nature du traitement thermique.	42
Figure IV.3. Variation de la diffusivité thermique du PC au dessus de Tg mesurée par DICO en fonction de la nature du traitement thermique.	43
Figure IV.4. Variation de la conductivité thermique du PC au dessous de Tg mesurée par DICO en fonction de la nature du traitement thermique.	46
Figure IV.5. Variation de la diffusivité thermique du PC au dessous de Tg mesurée par DICO en fonction de la nature du traitement thermique.	46
Figure IV.6. Variation de Cp du PC au dessus de Tg mesurée par DICO en fonction de la nature du traitement thermique.	48
Figure IV.7. Variation de Cp du PC au dessous de Tg mesurée par DICO en fonction de la nature du traitement thermique.	48
Figure IV.8. Spectre IRTF de la paraffine.	49
Figure IV.9. Spectre IRTF du PC vierge et ses composites : a) PC et PCPR, b) PCCu, c) PCPRCu.	50

Figure IV.10. Thermogramme de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la paraffine.	53
Figure IV.11. Thermogrammes de la calorimétrie différentielle à balayage de PC, PCPR et PCPRCu	53
Figure IV.12. Thermogrammes TG-DTG des formulations : PR, PC vierge, PCPR et PC10Cu.	55
Figure IV.13. Variation de la conductivité thermique du PC, PCPR et PCCu en fonction de la nature du traitement thermique mesurée par disk chaud.	57
Figure IV.14. Variation de la diffusivité thermique du PC, PCPR et PCCu en fonction de la nature du traitement thermique mesurée par disk chaud.	57
Figure IV.15. Variation de la conductivité thermique du PC mesurée par disk chaud et la DICO en fonction de la nature du traitement thermique.	59
Figure IV.16. Variation de la diffusivité thermique du PC mesurée par disk chaud et la DICO en fonction de la nature du traitement thermique.	59
Figure IV.17. Variation de la conductivité thermique du PCPR mesurée par disk chaud et la DICO en fonction de la nature du traitement thermique.	60
Figure IV.18. Variation de la diffusivité thermique du PCPR mesurée par la disk chaud et la DICO en fonction de la nature du traitement thermique.	60
Figure IV.19. Variation de la capacité thermique volumique du PC et ses composites PCPR et PCCu obtenue par disk chaud en fonction de la nature du traitement thermique.	62
Figure IV. 20. Variation de la différence de température totale du PC et ses composites PCPR et PCCu obtenue par disk chaud en fonction de la nature du traitement thermique.	62
Figure IV.21. Spectre IR-TF du PE et ses composites : a) PE et PEPR ; b) PE et PECu ; c) PE et PEPRCu.	64
Figure IV.22. Variation de la conductivité thermique du PE et ses différents composites en fonction de la nature du traitement thermique mesurés par disk chaud.	66
Figure IV.23. Variation de la diffusivité thermique du PE et ses différents composites en fonction de la nature du traitement thermique mesuré par disk chaud.	66
Figure IV.24. Variation de la capacité thermique volumique du PE et ses composites PECu en fonction de la nature du traitement thermique.	68
Figure IV.25. Variation de la différence de température totale du PE et ses composites PECu en fonction de la nature du traitement thermique.	68

Figure IV.26. Thermogrammes DSC du PE et ses composites PEPR, PECu et PEPRCu: (a) Chauffage ; (b) Refroidissement.	70
Figure IV.27. Thermogrammes TG-DTG du PR, PE et ses composites PEPR, PECu et PEPRCu	73
Figure IV.28. Courbes DMA du PC recuit et du PCPR : (a) le module de stockage E' ; (b) le module de perte E'' ; (c) le facteur de perte $\text{Tan}\delta$.	76

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Conductivité thermique de quelque polymère à la température ambiante	9
Tableau I.2. Conductivité thermique des charges conductrices à la température ambiante	10
Tableau III.1. Composition des mélanges	39
Tableau IV.1. Les grandeurs mesurées lors de la dégradation du PR, PC et ses composites : PCPR et PC10Cu.	51
Tableau IV.2. Les propriétés thermiques du PE et ses composites PEPR, PECu et PEPRCu.	71
Tableau IV.3. Les grandeurs mesurées lors de la dégradation du PR, PE et ses composites PEPR, PECu et PEPRCu.	72

SOMMAIRE

Dédicaces.....	i
Remerciements	ii
Liste des abréviations	iii
Liste des figures	v
Liste des tableaux	viii
Introduction générale	1

Chapitre I : Mécanisme, mesure de la conductivité thermique et les matériaux à changement de phase

I. Généralités sur les propriétés thermophysiques.....	3
I.1. Définition de la conductivité thermique.....	3
I.2. Principes de la conductivité thermique	3
I.2.1. Mécanisme théorique dans les matériaux cristallins.....	3
I.2.2. Mécanisme théorique dans les polymères amorphes	5
I.3. La Conductivité thermique des polymères purs.....	6
I.3.1. Paramètres qui affectent la conductivité thermique des polymères purs.....	6
I.3.1.1. La structure des chaînes.....	6
I.3.1.2. La cristallinité.....	6
I.3.1.3. L'orientation des chaînes.....	7
I.4. La Diffusivité Thermique.....	7
I.4.1. Rappel sur la capacité thermique.....	7
I.4.2. La diffusivité thermique.....	7
I.5. Les charges conductrices.....	8
I.5.1. Les principales raisons pour utiliser des charges conductrices.....	8
I.5.2. La conductivité thermique des charges conductrices.....	9
I.5.2.1. Les charges à base de carbone.....	9

I.5.2.2. Les charges métalliques.....	10
I.5.2.3. Les charges en céramique.....	11
I.6. Influence des propriétés de la charge sur la conductivité thermique.....	11
I.6.1. Effet de la fraction volumique.....	11
I.6.2. Effet de la forme de charge.....	11
I.6.2.1. Les charges unidimensionnelles.....	12
I.6.2.2. Les charges analogues aux plaquettes.....	13
I.6.2.3. Les charges sphériques.....	13
I.6.3. Effet de taille.....	13
I.7. Techniques de mesure de la conductivité thermique.....	14
I.7.1. Méthodes d'état stationnaire.....	14
I.7.1.1. Méthode plaque chaude gardée.....	14
I.7.1.2. Méthode d'écoulement axial.....	14
I.7.1.3. Méthode fluxmétrique.....	15
I.7.1.4. Méthode du tuyau.....	15
I.7.2. Méthodes transitoires.....	15
I.7.2.1. Méthode Flash.....	16
I.7.2.2. Méthode Fil Chaud.....	16
I.7.2.3. Méthode de source de plan transitoire (Hot-Disk).....	16
I.8. Applications des polymères composites thermiquement conducteurs.....	17
I.8.1. Dispositifs à LED.....	17
I.8.2. Emballage électronique.....	19
I.8.3. Paquets à puce unique.....	19
I.8.4. Ensemble et empilement de pile à puce 3D.....	19
I.8.5. Unités de commande électronique automobile (ECU).....	20
I.8.6. Batteries.....	20

I.8.7. Solaire.....	21
I.9. Classification des matériaux de changement de phase.....	21
I.10. Types des matériaux à changement de phase.....	22
I.10.1. MCP organique.....	22
I.10.1.1. Paraffine.....	22
I.10.1.2. Les acides gras.....	23
I.10.2. PCM inorganique.....	24
I.10.2.1. Hydrates de sel.....	24
I.10.2.2. Sels.....	24
I.10.2.3. Les métaux.....	24
I.10.3. Les eutectiques.....	24
I.11. Le principe du matériau à changement de phase.....	25
I.12. La microencapsulation.....	25
I.13. Matériaux a changement de phase stable.....	25
I.14. Définition des contraintes résiduelles.....	26
I.15. Les contraintes thermiques (refroidissement).....	26
I.16. Traitement thermique des polymères amorphes.....	26
I.16.1. Le recuit et son effet.....	26
I.16.2. La trempe et son effet.....	27

Chapitre II : Travaux récents

II.1. Effet de la température de trempe sur les propriétés thermophysiques.....	28
II.2. Effet de la charge et sa taille sur les propriétés thermophysiques des composites.....	28

Chapitre III : Matériaux utilisés et techniques de caractérisation

III.1. L'objectif.....	33
III.2. Matériaux utilisés.....	33
III.2.1. Le polycarbonate (PC).....	33

III.2.2. Le Polyéthylène haute densité (PEHD).....	33
III.2.3. Le cuivre.....	33
III.2.4. La paraffine.....	33
III.3. Mode Opérateur.....	33
III.3.1. La préparation des composites.....	33
III.3.2. Préparation des éprouvettes.....	34
III.3.3 Traitement thermique.....	34
III.3.3.1 Traitement thermique du PC et ses composites.....	34
III.3.3.2 Traitement thermique du PEHD et ses composites.....	34
III.4. Techniques de caractérisation.....	35
III.4.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF).....	35
III.4.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	35
III.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	35
III.4.4. Disque chaud.....	35
III.4.5. DICO.....	36
III.4.6. DMA.....	36

Chapitre IV : Résultats et discussions

IV.1. Etude des propriétés thermophysiques du PC pur.....	40
IV.1.1. Effet de la deuxième température de trempé au-dessus de T _g sur la densité ...	40
IV.1.2. Effet de la température de trempé au-dessus de T _g sur la conductivité et la diffusivité thermique du PC.....	41
IV.1.3. Effet de la température de trempé en dessous de T _g sur la conductivité et la diffusivité thermique du PC.....	44
IV.1.4. Effet de la température de trempé au-dessus et en dessous de T _g sur la capacité thermique spécifique du PC.....	47
IV.2. Etude des composites à base de polymère amorphe.....	49
IV.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	49

IV.2.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	51
IV.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	54
IV.2.4. Propriétés thermophysiques.....	56
IV.2.4.1. Conductivité et diffusivité thermique.....	56
a. Disque chaud.....	56
b. DICO.....	58
IV.2.4.2. Capacité thermique volumique.....	61
IV.3. Etude des composites à base des polymères semi cristallins.....	63
IV.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF).....	63
IV.3.2. Propriétés thermophysiques.....	65
IV.3.2.1. Conductivité et diffusivité thermique.....	65
IV.3.2.2. Capacité thermique et différence de température totale.....	67
IV.3.3. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC).....	69
IV.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	71
IV.4. Analyse mécanique dynamique (DMA)	74
Conclusions générales et perspectives	77
Références bibliographiques.....	80
Annexes	

Introduction générale

Introduction générale

La capacité de dissipation thermique par des matériaux non métalliques dégageant de la chaleur devient de plus en plus un problème pour les dispositifs à semi-conducteurs et les équipements micro-électroniques (par exemple, les cartes de circuits imprimés, le matériel informatique, et sources de lumière de la diode électroluminescente (LED) [1]. Historiquement, ce problème a été résolu au moyen de métaux, leurs alliages et céramiques à haute conductivité thermique mais dans les applications où une bonne dissipation thermique, une faible dilatation thermique et un poids léger sont nécessaires, des polymères renforcés avec des charges conductrices sont de plus en plus fréquents dans la production des composites, des matériaux polymères thermoconducteurs utilisés comme matériaux libérant de la chaleur en raison de leur faible coût, de leur légèreté et de leur alternative pour l'utilisation des métaux et de la céramique [2].

Par exemple les systèmes de gestion thermique, le taux de génération de la chaleur peut dépasser le taux de dissipation thermique, donc il est important de réduire les variations de température entre les cellules [3]. Egalement dans les constructions, il existe un besoin de développer des mécanismes de stockage thermique pour réduire la demande d'énergie et déplacer la consommation d'énergie de pointe vers les périodes de consommation d'énergie hors pointe [4]. Dans ces cas, Les matériaux à changement de phase (MCP) peuvent être utilisés pour la dissipation de la chaleur dans les systèmes de gestion thermique, et ils ont la capacité de stocker de l'énergie thermique latente significative avec un minimum de volume et de masse [3-5].

Parmi les nombreux MCPs étudiés, la paraffine a été largement utilisée dans le système de stockage d'énergie. Cependant, il existe deux inconvénients majeurs de la paraffine en tant que MCP pour le système de stockage thermique: la migration lorsque la paraffine est fondue et une faible conductivité thermique [5, 6]. D'une part, en ce qui concerne la migration, des matériaux de changement de phase stables (MCPS), ont été développés pour résoudre ce problème [7]. Dans MCPS le MCP est mélangé avec un polymère, d'un point de fusion plus élevé, qui ajoute une stabilité structurelle au mélange et encapsule la masse fondue de MCP pour empêcher la migration [7, 8]. D'autre part, de nombreuses recherches ont été menées pour améliorer la conductivité thermique des MCP. Une méthode consiste à ajouter divers matériaux à haute conductivité thermique telle que les charges métalliques, y compris le graphène (GN) [9], les nanotubes de carbone (NTC) [10], le cuivre (Cu) [8].

Les traitements thermiques visent à améliorer les performances des caractéristiques mécaniques, les techniques de traitement thermique standard sont le recuit et la trempe [11]. L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence du traitement thermique sur les propriétés thermophysiques d'un polymère amorphe, le polycarbonate (PC) et leur composites, et un polymère semi cristallin, le polyéthylène haut densité (PEHD) et leur composites.

Afin de mettre en évidence les variations engendrées par les deux types de traitements, différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées notamment, les analyses par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), thermogravimétrie (ATG), l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), l'analyse dynamique mécanique (DMA) et les mesures des propriétés thermophysiques par la méthode périodique (DICO) ainsi que la technique TPS (Source du plan transitoire Hot Disk). Cette dernière permet de mesurer avec précision la conductivité thermique d'un vaste éventail de matériaux dont la conductivité thermique varie de 0,005 à 1800 W/m.K.

La thèse est structurée en trois chapitres :

- Dans le **premier chapitre** de cette thèse, nous présentons tout d'abord quelques définitions concernant les propriétés thermophysiques d'un matériau, les différentes méthodes de mesure, les composites thermoconducteurs et leurs applications, les MCP et les MCPS.
- Le **second chapitre** contient quelques résumés des travaux récemment étudiés au niveau de notre laboratoire sur l'effet du traitement thermique sur les différentes propriétés des polymères, et d'autres études sur les composites thermoconducteurs, les MCP et les MCPS.

La partie expérimentale présente l'ensemble de notre travail qui a été réalisé au niveau du laboratoire LPCHP, elle se subdivise en deux chapitres (III et IV) :

- Le **troisième chapitre** décrit l'objectif de ce travail, les matériaux utilisés et les différentes techniques utilisées lors de la caractérisation.
- Le **quatrième chapitre** est consacré à la présentation des différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion appropriée.

Enfin, pour clore notre travail nous présentons une conclusion générale où nous soulignons les points essentiels dégagés par notre étude et dressons quelques perspectives qui pourraient servir de point de départ à d'autres sujets de recherche sur ce thème. Les conclusions et les perspectives issues de ce travail sont finalement développées. L'ensemble des références est donné en fin de la thèse.

Chapitre I

Mécanisme, mesure de la conductivité thermique
et les matériaux à changement de phase

I. Mécanisme, mesure de la conductivité thermique et les matériaux à changement de phase

I.1. Définition de la conductivité thermique

Le transfert de chaleur peut se produire par rayonnement, convection ou conduction. Il a été établi que la conduction thermique est en général le mode principal de transfert de chaleur se produisant dans les matériaux solides, en particulier les matériaux conducteurs. D'un point de vue fondamental, la conduction thermique correspond au transfert de l'énergie vibratoire d'une particule aux particules adjacentes sans aucun mouvement de la matière, principalement par collision (figure I.1) [2, 12].

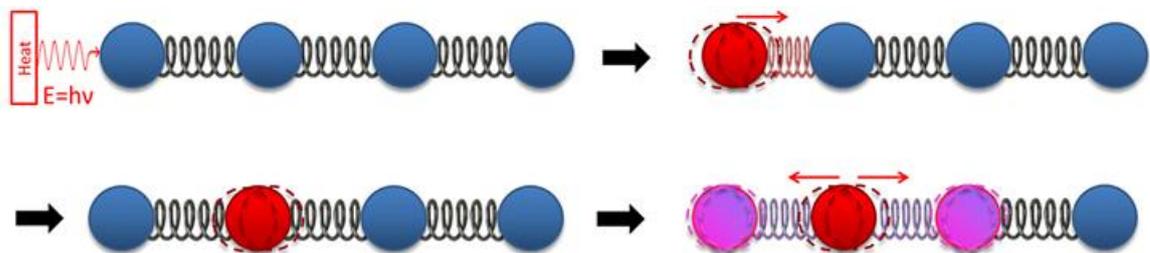


Figure I.1. Conduction thermique dans la matière par collision des particules [12].

La complexité du mécanisme de conduction thermique à travers les solides résulte également des nombreux paramètres à considérer. En effet, la nature du matériau est cruciale pour la conductivité thermique: par exemple, les plastiques ne conduisent pas la chaleur aussi bien que les métaux. La taille et les proportions sont des paramètres naturellement importants: plus le matériau est épais, plus la chaleur atteint difficilement la face opposée. Les aspects morphologiques jouent également un rôle important dans ce mécanisme [2, 12].

I.2. Mécanisme de la conduction thermique

I.2.1. Mécanisme théorique dans les matériaux cristallins

Avant de se concentrer sur la conductivité thermique dans les matériaux composites, il est important d'étudier et de comprendre son mécanisme fondamental dans les matériaux cristallins. Les matériaux les plus thermoconducteurs sont des matériaux très cristallins, tels que le diamant, le graphène, les métaux, le silicium et la vitrocéramique. Pour clarifier les aspects fondamentaux de la conduction thermique, nous illustrons le mécanisme dans un matériau avec une structure cristalline sur la figure I.2 [12].

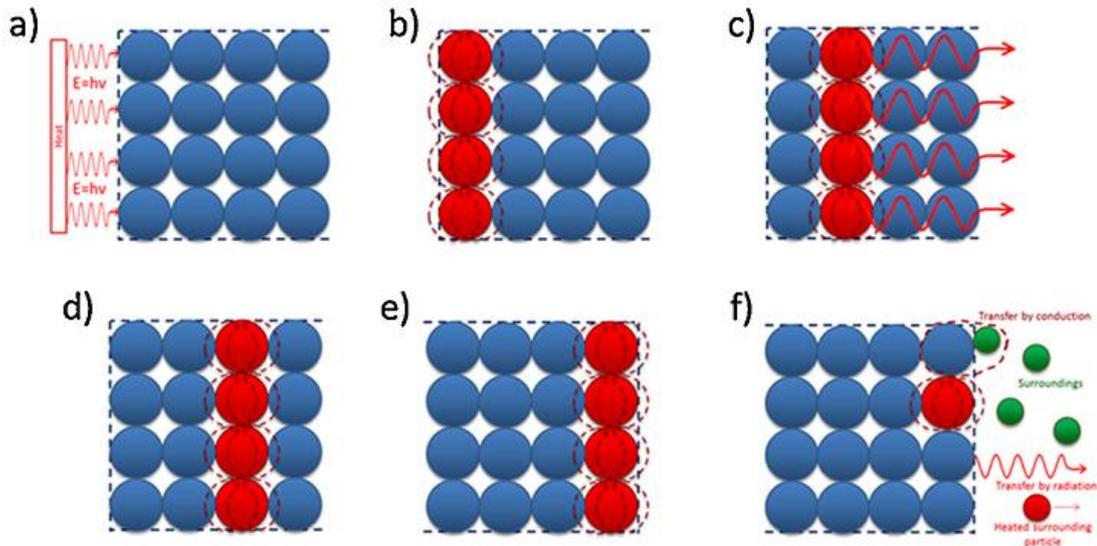


Figure I.2. Mécanisme de conductivité thermique dans un matériau cristallin [12].

Cette approche du mécanisme de conductivité thermique à travers un échantillon parfaitement cristallin, ordonné et rigide est très simplifiée, mais nous permet néanmoins de visualiser le phénomène :

- (a) L'énergie thermique est d'abord transmise aux atomes de surface de l'échantillon.
- (b) Les atomes de surface acquièrent de l'énergie vibrationnelle.
- (c) L'énergie thermique des atomes de surface est ensuite transférée aux atomes adjacents à la même vitesse, comme dans une onde (modélisée ici en lignes rouges).
- (d) L'énergie thermique diffuse ensuite dans l'échantillon.
- (e) L'énergie thermique diffuse avec un mode vibratoire commun (ou un phonon) sur le cristal entier.
- (f) Lorsque la chaleur atteint la surface opposée de l'échantillon, elle est ensuite partiellement transférée par conduction ou rayonnement vers l'environnement [12].

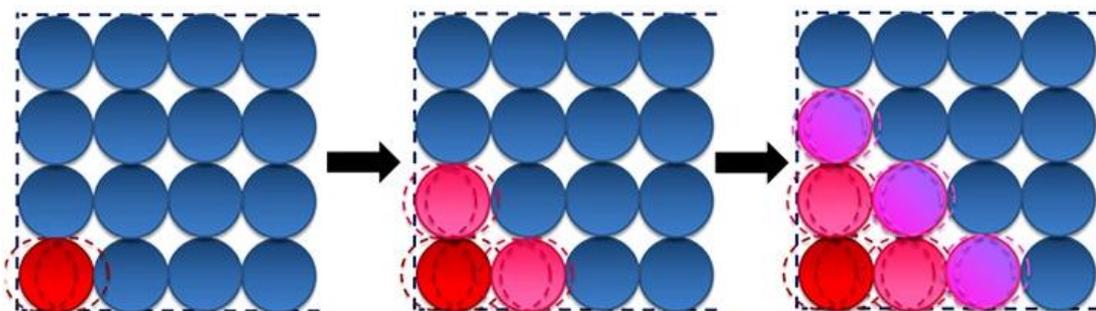


Figure I.3. Illustration du gradient de température dans un matériau cristallin [12].

I.2.2. Mécanisme théorique dans les polymères amorphes

Le mécanisme de diffusion de la chaleur est très différent pour les polymères amorphes et semi-cristallins, comme il est illustré sur la figure I.4.

La figure I.4 représente la structure amorphe et désordonnée d'un polymère (pas de réseau compact, comme précédemment). Chronologiquement, la chaleur atteint d'abord un atome ou un monomère de surface, qui est schématiquement le plus proche de la source de chaleur. La chaleur est ensuite transférée à un atome adjacent, puis au suivant, et ainsi de suite. La chaleur ne se propage pas comme une vague, comme dans le cas d'un cristal (figure I.2), mais diffusera beaucoup plus lentement dans un polymère amorphe, provoquant des vibrations et des rotations désordonnées de tous les atomes du polymère autour de leur position d'équilibre, dispersés dans des chaînes adjacentes [13, 12].

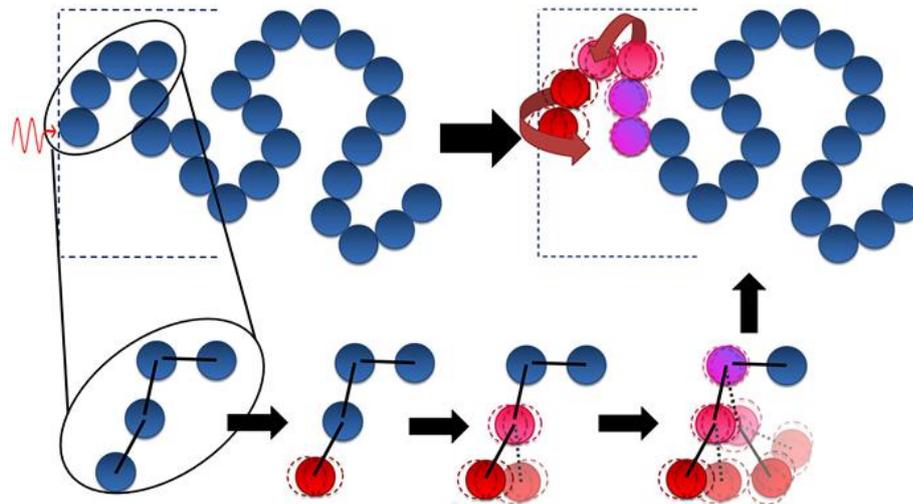


Figure I.4. Mécanisme de conductivité thermique dans un polymère amorphe [12].

La figure I.5 est une image de la différence entre un bon et un mauvais conducteur thermique, par exemple entre un métal et un polymère, en fonction de leur structure. Pour comprendre cette différence, ces matériaux peuvent être représentés comme un pendule de Newton. En effet, un pendule ordonné classique de Newton peut symboliser un matériau cristallin, tandis qu'un pendule désordonné peut symboliser un polymère amorphe. Cette figure montre plus précisément l'aspect vibratoire des particules dans les deux structures. Une structure ordonnée (a) diffuse assez rapidement la vibration initiale vers la face opposée, tandis que l'énergie cinétique initiale se répand principalement dans les atomes de la structure désordonnée (b), provoquant des vibrations de chaque balle [12].

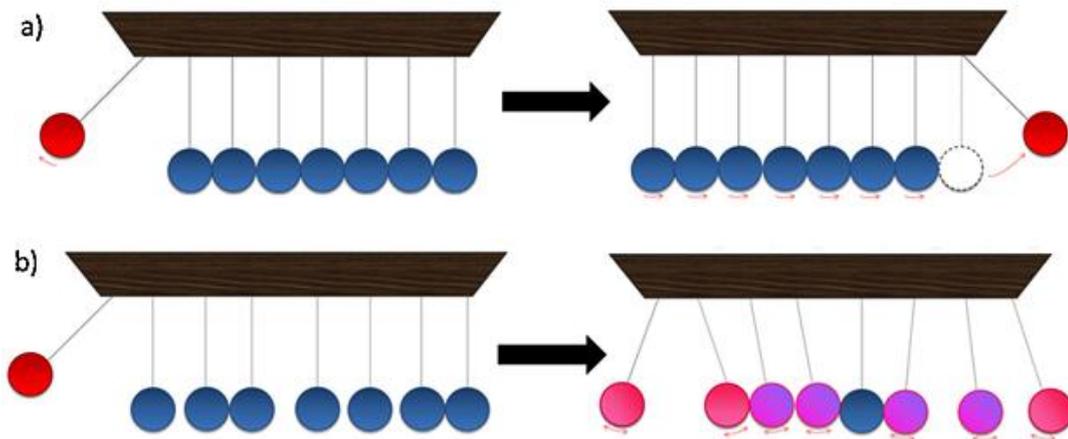


Figure I.5. Comparaison schématique de la conductivité thermique par Pendule de Newton dans : (a) un matériau cristallin ; (b) un polymère [12].

I.3. La Conductivité thermique des polymères purs

Les polymères ont typiquement une conductivité thermique intrinsèque beaucoup plus faible que celles des métaux ou des matériaux céramiques, ce qui en fait de bons isolants thermiques. Le tableau I.1 présente les valeurs de la conductivité thermique des polymères purs qui sont généralement inférieur à 0,5 W/m.K [2, 14].

I.3.1. Paramètres qui affectent la conductivité thermique des polymères purs

I.3.1.1. La structure des chaînes

La structure de chaîne comprenant la composition moléculaire et la conformation est le premier niveau de structure qui détermine la conductivité thermique. Une récente simulation de dynamique moléculaire à grande échelle a étudié l'effet de diverses structures moléculaires sur la conductivité thermique et a montré qu'une conductivité thermique plus élevée peut être obtenue dans des polymères à ossature rigide, illustrée par des polymères conjugués. C'est parce que le squelette rigide conjugué peut supprimer la rotation segmentaire et permettre une force de liaison élevée pour une plus grande vitesse de groupe de phonons. Une forte interaction entre les chaînes en polycétone, Nylon, Teflon et Kevlar peut supprimer la rotation segmentaire dans une certaine mesure. Cependant, la présence d'atomes plus lourds (par exemple l'oxygène), des liaisons de squelette plus faibles et des segments aux rotations aléatoires conduisent à une conductivité thermique plus basse [15].

I.3.1.2. La cristallinité

Comme le montre le tableau I.1, les polymères cristallins ont généralement une conductivité thermique plus élevée que les polymères amorphes. Dans les polymères amorphes, le chemin de conductance thermique qui suit la conformation de la chaîne est

essentiellement aléatoire, ce qui réduit et provoque la diffusion des phonons (voir le mécanisme au dessus). Le polypropylène est une exception intéressante, il est hautement cristallin mais a une conductivité thermique faible. Cela peut être attribué à sa faible densité cristalline (**faible densité d'empilement des chaînes**) ou l'éventuelle diffusion des phonons créés par le mode vibrationnel du groupe latéral méthyle [2, 12, 15].

I.3.1.3. L'orientation des chaînes

La chaleur est transférée plus facilement le long des chaînes que dans le sens transversal. Par conséquent, la conductivité thermique peut être significativement plus élevée dans la direction dans laquelle les chaînes polymères sont préférentiellement orientées. Comme étudié par la simulation de la dynamique moléculaire du modèle tout atome, l'étirement mécanique est capable d'orienter les chaînes de polymère qui ont une conductivité thermique très élevée et ainsi d'améliorer la conductivité thermique des polymères. Il existe également de nombreuses études expérimentales sur l'orientation des chaînes polymères pour l'amélioration de la conductivité thermique, englobant les polymères cristallins/semi-cristallins, amorphes et divers cristallins liquides. Plusieurs méthodes pour influencer l'orientation de la chaîne PE ont été développées, notamment la déformation par simple cisaillement, l'étirage mécanique, le filage sur gel et le super-étirage et n'augmentent non seulement l'alignement des chaînes mais aussi la cristallinité polymères semi-cristallins. Ainsi, l'étude des polymères purement amorphes peut séparer ces facteurs et clarifier comment l'alignement des chaînes affecte la conductivité thermique. Les premières études ont montré que la conductivité thermique de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) étiré et de polystyrène (PS) pourrait être augmenté dans le sens de l'étirement [15].

I.4. La Diffusivité Thermique

I.4.1. Rappel sur la capacité thermique

On considère une très petite masse m de matériau donc la chaleur spécifique à pression constante est C_p . Cette capacité représente la quantité d'énergie (en joule) qu'il faudrait fournir à 1 kg de matériau pour augmenter sa température de 1 K, le flux de chaleur à fournir pour augmenter sa température de la valeur ΔT durant l'intervalle de temps Δt est :

$$\varphi = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{m C_p \Delta T}{\Delta t} \dots\dots\dots(1)$$

La chaleur spécifique d'un matériau est une grandeur mesurable avec un calorimètre.

Il existe de nombreux types de calorimètres, du plus simple (calorimètre à mélange) au plus complexe (calorimètre différentiel) en passant par les calorimètres adiabatiques tel que le calorimètre de Berthelot.

I.4.2. La diffusivité thermique

La diffusivité thermique du matériau est définie comme le rapport de la conductivité thermique [W/m.K] à la capacité thermique volumique [J/m³.K] :

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p} \dots\dots\dots(2)$$

Ce paramètre thermique caractérise donc la vitesse de diffusion de la chaleur dans le matériau. La diffusivité peut bien sûr être calculée au travers de la relation 2 connaissant les valeurs de λ , ρ et C_p , mais elle peut aussi être mesurée directement. On dispose pour cela de différents moyens expérimentaux.

On voit donc que la chaleur peut diffuser aussi vite dans un matériau isolant tel qu'un plastique (λ et ρ petites) que dans un matériau conducteur tel qu'un acier (λ et ρ grandes) [13].

I.5. Les charges conductrices

Les polymères composites renforcés avec des charges organiques ou inorganiques sont de plus en plus répandus dans les applications nécessitant une conductivité thermique plus élevée, telles que les emballages, l'encapsulation, électroconductivité thermique ioniques, les dispositifs satellites et les zones dans lesquelles une bonne dissipation de la chaleur, une faible dilatation thermique et un faible poids sont nécessaires [2].

La conductivité thermique des polymères a toujours été améliorée par l'ajout de charges hautement conductrices, notamment du graphite, du noir de carbone, des fibres de carbone et des particules de céramique ou de métal. Le tableau I.2 montre que la conductivité thermique des charges est beaucoup plus élevée que celle des polymères purs. Par exemple, la conductivité thermique du graphite est très élevée, allant jusqu'à 3000 W/m.K. Il est évident que les composites polymères renforcés par des charges thermiquement conductrices présentent de nombreux avantages en raison de leur facilité de traitement, de leur faible coût et de leur durabilité contre la corrosion [2, 14].

Tableau I.1. Conductivité thermique de quelque polymère connus à la température ambiante [2, 14].

Polymère	λ (W/m.K)
PEHD	0.44
EVA	0.34
ABS	0.33
PEBD	0.30
PA6	0.25
PMMA	0.21
PC	0.20
PVC	0.19
PET	0.15
PS	0.14
PP	0.12
PI	0.11

I.5.1. Les principales raisons pour utiliser des charges conductrices

- 1- Amélioration de la conductivité et de la diffusivité thermiques;
- 2- Obtenir un certain degré de conductivité électrique, de perméabilité magnétique;
- 3- Rendre la matrice plus rigide;
- 4- Réduire les contraintes internes dans les pièces moulées par injection;
- 5- Réduire le fluage;
- 6- Réduire le coût du matériel;
- 7- Améliorer l'aspect du produit final [14].

I.5.2. La conductivité thermique des charges conductrices

Les charges conductrices peuvent être classées en trois groupes communs: les charges à base de carbone, les charges métalliques et les charges céramiques [2, 14, 16], comme indiqué dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Conductivité thermique des charges conductrices a la température ambiante [2, 14].

Groupe	Charge	λ [W/m.K]
Charges à base de carbone	CNT	2000-6000
	Diamant	2000
	Fibre de carbone	530-1100
	Graphite	100-40
	NC	6-174
Charges métalliques	Cu	483
	Ag	450
	Au	345
	Al	204
	Ni	158
Charges en céramiques	BN	250-300
	BeO	260
	AlN	200
	Al ₂ O ₃	30

I.5.2.1. Les charges à base de carbone

Les charges à base de carbone semblent être les meilleures charges prometteuses, couplage de haute conductivité thermique et légèreté. Le graphite, les fibres de carbone et le noir de carbone sont des charges à base de carbone traditionnel bien connus [2, 15].

I.5.2.2. Les charges métalliques

Le renforcement d'un polymère avec des particules métalliques peut entraîner une augmentation à la fois de la conductivité thermique et la conductivité électrique dans les matériaux composites. Cependant, une augmentation importante de densité est également obtenue lors de l'ajout des charges métalliques dans la matrice polymère, ce qui limite les applications lorsque leur légèreté est nécessaire. Les particules métalliques utilisées pour

l'amélioration de la conductivité thermique comprennent des poudres d'aluminium, l'argent, le cuivre et le nickel [2, 15].

I.5.2.3. Les charges en céramique

Les matériaux polymères renforcés de poudre de céramique ont été largement utilisés comme matériaux électroniques. Plusieurs matériaux céramiques tels que le nitrure d'aluminium (AlN), le nitrure de bore (BN), le carbure de silicium (SiC) et de l'oxyde de béryllium (BeO) ont gagné plus d'attention en tant que charges conductrices de la chaleur en raison de leur haute conductivité thermique et résistivité électrique. Les conductivités thermiques des matériaux composites avec une charge céramique est influencée par le taux de charge, la taille des particules et la distribution granulométrique, le traitement de surface et les méthodes de mélange [2, 15].

I.6. Influence des propriétés de la charge sur la conductivité thermique

Les principaux facteurs affectant les propriétés thermophysiques des composites sont la fraction volumique de charge, la forme des particules, la taille des particules et l'adhérence entre les charges et la matrice et l'adhérence à l'interface [16-18].

I.6.1. Effet de la fraction volumique

En général, la conductivité thermique des composites augmente avec l'accroissement de la fraction volumique du charge thermoconductrice. Aux niveaux de charge inférieurs (<35%), l'augmentation de la conductivité thermique peut être relativement faible. Seulement à des taux de charge élevés on peut observer une amélioration plus importante.

Il convient de noter que l'augmentation du taux de charge n'est pas toujours préférée, car un niveau de charge élevé peut provoquer une fragilité du composite, avoir une mauvaise capacité de traitement et générer un coût élevé [16, 17].

I.6.2. Effet de la forme de charge

La forme de charge a également une influence significative sur la performance des composites polymères. Les effets de la forme de charge sur la conductivité thermique des matériaux composites, en particulier lorsque les charges sont distribuées au hasard, ont été largement étudiés. Il est important de noter que la conductivité thermique n'est pas la seule propriété qui dépend de la forme de charge. Pour le traitement des polymères composites, une viscosité inférieure est souhaitée. Cependant, un taux de charge élevé au-dessus du seuil de percolation est habituellement nécessaire pour obtenir une conductivité thermique élevée. Le taux de charge élevé entraînera normalement une augmentation significative de la viscosité

des composites et rendra plus difficile la transformation des composites par des techniques de traitement des polymères classiques. L'augmentation de la viscosité provient principalement du frottement interfacial entre les charges, et entre les charges et les polymères. Beaucoup de charges peu coûteuses ont des formes irrégulières avec beaucoup de bords et de coins et peuvent provoquer des frictions importantes pendant le mélangeage. La forme irrégulière peut provoquer une augmentation significative de la viscosité des composites lorsque le taux de charge est élevé. Lorsqu'il s'agit de charges en forme irrégulière à haute dureté, par exemple, les poudres Al_2O_3 irrégulières, le port de l'outil pourrait être un problème. D'autres caractéristiques des charges, telles que la surface rugueuse, la faible fluidité, l'aggrégation, la rupture, seront défavorables pour le traitement des composites et peuvent endommager la conductivité thermique du composite. Les charges avec une surface lisse et une morphologie sphérique sont favorables pour abaisser le frottement et améliorer la capacité de traitement, mais elles pourraient être moins efficaces pour augmenter la conductivité thermique du composite. Ci-dessous, nous discutons l'interaction de ces tendances pour différents types de charges [16, 17].

I.6.2.1. Les charges unidimensionnelles

Les polymères composites avec des charges à faible rapport d'aspect présentent habituellement une conductivité thermique inférieure même à un taux de charge élevé. Les charges de rapport élevé sont donc bénéfiques pour atteindre un faible seuil de percolation pour les composites. Les charges unidimensionnelles, telles que les fibres, les tiges, les fils ou les tubes, devraient améliorer considérablement la conductivité thermique des composites par rapport aux charges avec d'autres formes, car il est plus facile pour les charges à haut rapport d'aspect de construire de longues voies conductrices de chaleur le long de la direction longitudinale des charges unidimensionnelles dans les composites.

Pour les charges unidimensionnelles avec un rapport d'aspect élevé, la conductivité thermique le long de la direction longitudinale est habituellement beaucoup plus élevée que dans la direction perpendiculaire. Par conséquent, si les charges sont orientées dans les composites, les composites présenteront une conductivité thermique anisotrope. En fait, non seulement la conductivité thermique, mais aussi d'autres propriétés physiques peuvent être anisotrope en fonction de l'orientation de la charge unidimensionnelle. La fibre de verre est la charge la plus couramment utilisée pour renforcer les composites polymères; cependant, sa conductivité thermique n'est pas élevée. Les fibres de carbone (et plus récemment les CNT)

sont également couramment utilisés dans les composites, car ils peuvent offrir une résistance mécanique et une conductivité thermique supplémentaire [16, 17].

I.6.2.2. Les charges analogues aux plaquettes

Les charges en forme de plaquettes sont également caractérisées par des taux élevés et des seuils de faible percolation. Étant donné que l'épaisseur de plusieurs charges de forme plaquettaire est assez petite, elles peuvent être considérées comme des charges bidimensionnelles. Pendant le traitement, comme le moulage par injection, ils ont tendance à être alignés parallèlement les uns aux autres et offrent un degré élevé de conductivité thermique dans une direction parallèle. En outre, les charges ont souvent une conductivité thermique élevée dans la direction dans le plan. Ceux-ci conduisent souvent à des composites anisotropes thermiquement conducteurs avec conductivité thermique supérieure dans la direction d'écoulement que perpendiculaire à la direction d'écoulement.

Il convient de mentionner que les charges en forme de plaque ne sont pas limitées aux matériaux ayant une structure moléculaire ou cristalline plaquettaire, comme le BN ou le graphène ou le graphite. D'autres particules céramiques ou métalliques, telles que Al_2O_3 et SiC, peuvent également posséder une morphologie en forme de plaque et utilisées comme charges thermo-conductrices pour des polymères composites [16, 17].

I.6.2.3. Les charges sphériques

En général, le taux de la charge doit être élevé pour obtenir une conductivité thermique élevée. Cependant, un taux de charge élevé entraînera une augmentation significative de la viscosité et réduira sa capacité de traitement. Trouver la fenêtre de composition optimale où la viscosité est encore relativement faible alors que la conductivité thermique est suffisamment élevée est donc le défi critique. Les charges sphériques offrent une certaine promesse à cet égard, car leur seuil de percolation de viscosité est assez élevé (~ 50-60% en volume). Des charges sphériques diverses incluant Al_2O_3 , AlN, Si_3N_4 , SiC, etc. ont été développées et utilisées dans des composites thermiquement conducteurs. Même pour ceux qui ont une structure de cristaux plaquettaires, tels que BN, diverses méthodes ont été développées pour synthétiser des charges sphériques qui peuvent permettre un taux de charge plus élevé et meilleure capacité de traitement [16, 17].

I.6.3. Effet de taille

La taille de charge est également importante pour la conductivité thermique des composites. Les composites avec de petites taille des particules de charge ont une grande surface interfaciale, provoquant la diffusion de phonons et entravant le transport de phonon, et

ont souvent une conductivité thermique inférieure. Les composites à grandes charges ont moins d'interface de charge/polymère et donc une résistance thermique à l'interface plus faible, ce qui conduit à une conductivité améliorée [16, 17].

I.7. Techniques de mesure de la conductivité thermique

Les techniques de mesure de la conductivité thermique peuvent être divisées en deux groupes. Ce sont des méthodes stables (stationnaires) et des méthodes transitoires. Les méthodes d'état stationnaire sont appliquées lorsque le système a atteint la stabilité, tandis que les méthodes transitoires sont utilisées lors du processus de chauffage ou de refroidissement d'un matériau [15].

I.7.1. Méthodes d'état stationnaire

La condition d'état stable signifie que la température varie selon l'échantillon, mais elle est généralement indépendante du temps (en dehors des petites fluctuations aléatoires). La détermination de la conductivité thermique est basée sur l'ajustement d'un flux de chaleur et d'un gradient de température. Les principaux procédés d'état stationnaire comprennent la méthode de la plaque chauffante gardée, la méthode de l'écoulement axial, la méthode du débitmètre de chaleur, la méthode du tuyau [15].

I.7.1.1. Méthode plaque chaude gardée

La méthode plaque chaude gardée est utilisée pour tester des matériaux à faible conductivité thermique. Le dispositif de plaque chauffante gardée se compose d'une ou deux plaques froides, d'une plaque chauffante, d'un système de chauffage et d'isolation thermique. Le concept technique consiste à former un gradient de température en appliquant un flux de chaleur connu sur un côté de l'échantillon en forme de plaque, et laisser passer la chaleur à travers l'échantillon d'essai sur une plaque froide sur le côté opposé de l'échantillon. Les températures de chaque côté des échantillons sont mesurées lorsque le système atteint l'état stationnaire. La conductivité thermique peut être calculée en fonction du flux de chaleur, de l'épaisseur de l'échantillon et des surfaces, et la différence de température [15].

I.7.1.2. Méthode d'écoulement axial

La méthode d'écoulement axial est la méthode la plus utilisée pour les mesures de conductivité thermique à basse température. Dans cette méthode, un gradient de température est créé en localisant l'éprouvette entre deux échantillons de référence de conductivité thermique connue pour former une colonne d'échantillon avec un chauffage et un dissipateur de chaleur aux deux extrémités [15].

I.7.1.3. Méthode fluxmétrique

La conception de la méthode fluxmétrique de chaleur est assez similaire à celle de l'appareil à plaque chauffante à un seul échantillon, avec la différence que le réchauffeur principal est remplacé par un capteur de flux de chaleur. La différence de température a été mesurée sur une résistance thermique qui contient une série de thermocouples [15].

I.7.1.4. Méthode du tuyau

La méthode du tuyau est également appelée méthode de flux radial. Dans la plupart des cas, l'appareil se compose d'un chauffe-cœur placé à l'axe central de l'échantillon cylindrique et d'un dissipateur de chaleur autour de l'échantillon à l'extérieur. Les thermocouples sont montés dans l'échantillon pour enregistrer le gradient de température. Afin de minimiser la perte de chaleur vers le haut et en bas, le rapport entre la longueur de l'échantillon et le rayon devrait être large [15].

I.7.2. Méthodes transitoires

Les méthodes transitoires sont généralement utilisées pour mesurer la diffusivité thermique en enregistrant la température en fonction du temps suivant une chaleur transitoire ou périodique ajoutée à la surface de l'échantillon. La diffusivité thermique peut être calculée à partir de l'épaisseur de l'échantillon et du temps requis pour l'élévation de la température pour atteindre un pourcentage de sa valeur maximale. La conductivité thermique peut être calculée par l'équation (3) :

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \dots\dots\dots(3)$$

où :

λ est la conductivité thermique ;

α est la diffusivité thermique ;

ρ est la densité ;

C_p est la chaleur spécifique.

Les méthodes transitoires sont beaucoup plus rapides que les méthodes stables. La durée de mesure typique d'une heure pour une mesure en régime permanent est réduite à quelques minutes ou à un intervalle de seconde durée pour une méthode transitoire. Cependant, les méthodes transitoires ont généralement une précision plus faible et nécessitent une analyse de données plus compliquée [15].

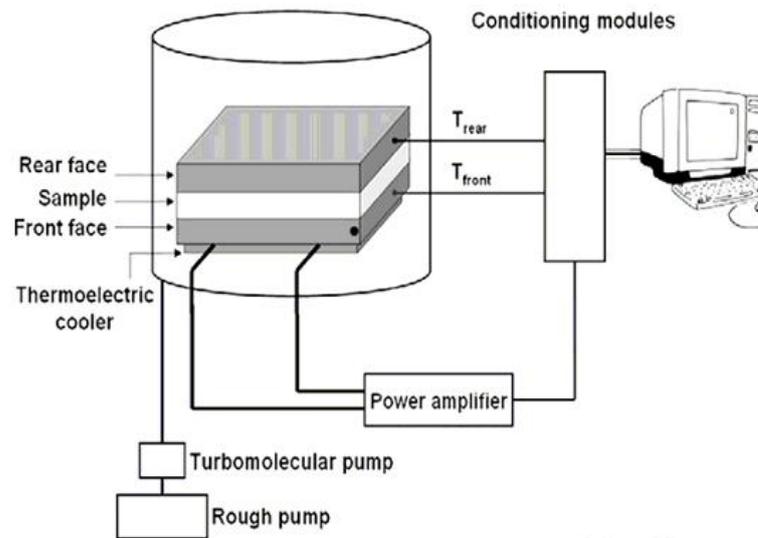


Figure I.6. Schéma de principe de la méthode DICO [19].

I.7.2.1. Méthode Flash

La méthode flash est la méthode la plus utilisée pour mesurer les propriétés thermophysiques des solides en raison de sa très large gamme de température et de conductivité thermique.

Le principe de la méthode du flash laser consiste à chauffer un petit échantillon de disque qui est situé dans un four par une courte impulsion laser sur le côté avant et à surveiller l'augmentation de température à son côté arrière par un détecteur infrarouge [15].

I.7.2.2. Méthode Fil Chaud

La méthode du fil chaud transitoire est une modification de la méthode du canal à régime permanent avec un flux de chaleur radial. La technique du fil chaud transitoire est basée sur une source de chaleur linéaire (le fil chaud) incorporée dans un échantillon de test. Le fil chaud agit à la fois comme capteur de température et chauffage. Un courant électrique constant est appliqué au fil. La conductivité thermique peut être calculée en fonction du taux d'augmentation de la température du fil et de l'entrée de puissance [15].

I.7.2.3. Méthode de source de plan transitoire (Hot-Disk)

La méthode de la source de courant transitoire, également appelée méthode de disque chaud, est une technique de chauffage par impulsions transitoires utilisée pour la conductivité thermique et les mesures de diffusivité thermique. Cette technique utilise un élément résistif mince, plat, électriquement isolé, habituellement en spirale, comme à la fois le capteur de température et la source de chaleur. L'élément chauffant est placé entre deux échantillons d'essai du même matériau. En enregistrant l'augmentation de la résistance en fonction du

temps pendant le chauffage avec une impulsion de courant électrique, la conductivité thermique peut être déduite à partir d'un seul enregistrement transitoire [15].

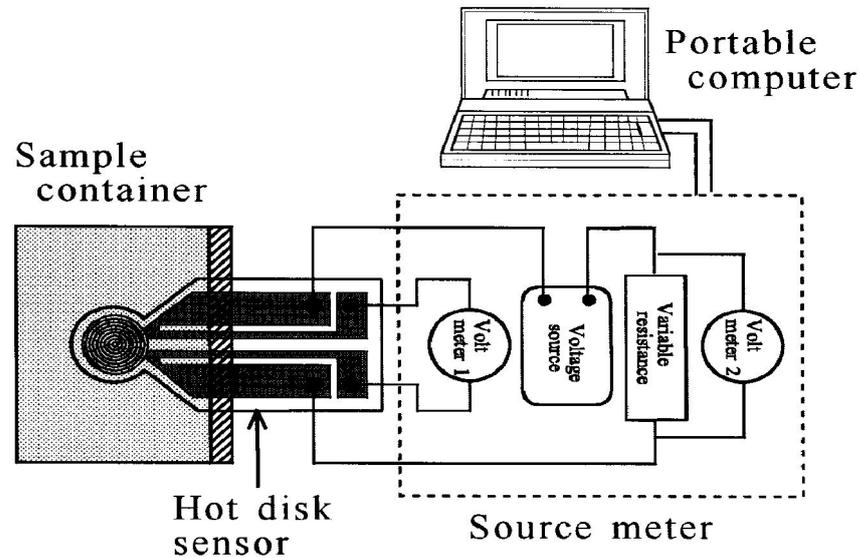


Figure I.7. Schéma de principe de la méthode hot-disk [20].

I.8. Applications des polymères composites thermiquement conducteurs

Cette section répertorie certains domaines d'application émergents des polymères composites thermiquement conducteurs: dispositifs à LED, assemblage électronique et emballage, batterie et énergie solaire [15].

I.8.1. Dispositifs à LED

Par rapport à l'éclairage conventionnel, l'éclairage à diodes électroluminescentes (LED) présente les avantages d'une durée de vie plus longue et d'un rendement énergétique plus élevé (30 %). Cependant, 70 % d'énergie dans les appareils à LED est transformée en chaleur. Une telle grande quantité de chaleur peut influencer d'une manière significative la performance de la LED, en termes d'efficacité lumineuse et de durée de vie. En fonctionnement constant, l'efficacité lumineuse diminue d'environ 5% et la durée de vie de la LED a diminué de moitié pour chaque augmentation de température de 10 °C. Par conséquent, un bon système de gestion thermique pour dissiper la chaleur de l'intérieur du paquet LED vers l'environnement est très important [15].

Un système de gestion thermique classique à LED est composé d'un épandeur thermique, d'un matériau d'interface thermique (TIM) et d'un dissipateur de chaleur. Le cuivre et les alliages d'aluminium sont généralement utilisés pour l'épandeur de chaleur. La graisse à base de silicium, les gels, les matériaux de changement de phase (PCM) ont été utilisés comme TIM.

Il existe des besoins continus pour augmenter la conductivité thermique de TIM ou diminuant la résistance interfaciale thermique de TIM.

Les alliages d'aluminium avec conductivité thermique élevée (entre 150 et 300 W/m.K) sont généralement utilisés comme matériau de dissipateur de chaleur. Bien que le dissipateur de chaleur à base de métal présente une excellente conductivité thermique et un coût relativement faible des matières premières, le coût de traitement est élevé et la conductivité électrique est certaine. L'analyse des coûts a indiqué que la majeure partie du coût du dissipateur thermique (> 80 %) provient du traitement. En outre, le dissipateur de chaleur à base d'aluminium peut ajouter sensiblement au poids d'un appareil ou d'un dispositif. Cela pourrait avoir des effets négatifs sur les nouvelles conceptions et les installations de rénovation. La tendance de la conception des dissipateurs de chaleur est de développer des matériaux avec moins de poids, moins cher et une performance de dissipation thermique adéquate. Les composites polymères conducteurs de chaleur pourraient constituer une solution alternative à cela. Les composites de polymères gagnent constamment plus de parts de marché pour l'application de dissipateurs de chaleur en raison de leur bonne capacité de traitement, légèreté, flexibilité de conception, résistance à la corrosion, plus faible coût de traitement, etc [15].

Placer la puce directement sur le dissipateur de chaleur est une nouvelle direction pour le développement du système de gestion thermique LED. Dans ce cas, une isolation électrique est nécessaire pour les matériaux de dissipateur thermique. Les composites polymères/céramique sont la principale sélection. En général, une conductivité thermique supérieure à 10 W/m.K est nécessaire pour cette application. Pour obtenir une conductivité thermique élevée, il faut un taux de charge suffisamment élevé (> 40% vol.). Lors de cette teneur en charge élevée, les composites polymères ont tendance à avoir une mauvaise capacité de traitement et un coût global plus élevé. Comment réduire la teneur en charge et garder la même conductivité thermique est un défi important pour les composites polymères électriquement isolants. De plus, la géométrie du dissipateur de chaleur pourrait également influencer l'efficacité de dissipation thermique à la condition de convection naturelle. Une solution finale de gestion de la chaleur pour le dissipateur de chaleur LED pourrait être un composé de polymère thermiquement conducteur approprié combiné avec une conception appropriée [15].

I.8.2. Emballage électronique

La plus grande densité de puissance et la miniaturisation ont rendu la gestion thermique des appareils électroniques l'un des principaux défis pour l'industrie des semi-conducteurs. L'objectif de la gestion thermique en électronique est de s'assurer que les températures de tous les composants du système sont maintenues dans leur gamme de température fonctionnelle. Ainsi, il devrait y avoir un chemin efficace thermiquement conducteur pour la dissipation de chaleur et éliminer les points chauds dans les pièces électroniques. La discussion sur les applications des composites polymères thermiquement conducteurs dans l'assemblage et l'emballage électroniques sera axée sur trois domaines avec des besoins pressants de gestion thermique: les paquets à puce unique, les paquets de puces 3D et l'unité de commande électronique (ECU) qui désigne un calculateur embarqué ou système embarqué qui commande des dispositifs physiques au sein d'une machine dans les domaines automobile [15].

I.8.2.1. Paquets à puce unique

Le plan technologique internationale pour les semi-conducteurs (ITRS) a projeté la densité de puissance et la jonction à la résistance thermique ambiante pour les puces à haute performance à la génération de la technologie de 14 nm à $> 100 \text{ W/cm}^2$ et $< 0,2 \text{ °C/W}$, respectivement. Les principaux goulets d'étranglement de la réduction de la résistance thermique de la jonction à l'environnement résident dans les résistances thermiques du matériau d'interface thermique (TIM) et du dissipateur de chaleur. Il existe un besoin de TIM qui fournit la conductivité thermique la plus élevée pendant le fonctionnement de la puce, une bonne adhérence et la conformité pour combler les espaces entre deux surfaces rugueuses. La conductivité thermique de TIM est relativement faible, environ 3 à 5 W/m.K. L'augmentation de la conductivité thermique des composites polymères électriquement isolants pour l'application TIM est un défi de l'emballage à puce unique [15].

I.8.2.2. Ensemble et empilement de pile à puce 3D

La technologie de pile à puce 3D avec une interconnexion via un câble de silicium (TSV) peut être utilisée pour améliorer la communication entre les circuits intégrés. Cependant, le refroidissement d'une pile de puces logiques devient plus complexe par rapport au boîtier à puce unique. En une seule puce, on peut facilement accéder à la chaleur et retiré du côté arrière de la matrice [15].

Dans une pile à puce 3D, il n'y a pas d'accès direct à l'arrière des puces dans la pile ou un procédé d'étalement de la chaleur latéralement à partir de la pile. En raison de la densité de

puissance accrue et de divers matériaux de conductivité thermique faible dans la pile, le défi du refroidissement devient agrandi. L'augmentation de la conductivité thermique des interfaces de puce à puce dans la pile serait bénéfique dans la gestion thermique 3D. Le matériau composite à haute conductivité thermique est essentiel à la dissipation thermique des empilements de puces 3D. Pour cette application, le sous-équipement a non seulement besoin d'une conductivité thermique élevée, mais doit également avoir une faible viscosité, un bon mouillage sur de multiples surfaces et un faible retrait pendant le durcissement [15].

I.8.2.3. Unités de commande électronique automobile (ECU)

L'ECU joue un rôle crucial dans le contrôle et l'intégration de différentes actions complexes telles que la formation des mélanges, la combustion et le traitement des gaz d'échappement, afin de réduire les émissions de polluants et de répondre aux exigences des normes Euro 6, on s'attend à ce que l'ECU aura une plus grande fonctionnalité, une taille et un poids réduits et une densité de puissance élevée. Ainsi, le défi de la gestion thermique au sein de la puce et des emballages environnants est plus grand que jamais [15].

La densité de dissipation de puissance au niveau de la puce devrait dépasser 100 W/cm^2 . Une autre préoccupation est l'impact des températures ambiantes rigoureuses de l'automobile sous le capot sur l'électronique utilisée dans l'assemblage de l'ECU. Les performances de la graisse thermique, des tampons thermiques et des matériaux à changement de phase (PCM) peuvent se dégrader lorsqu'elles sont exposées à une température élevée sur une période de temps. Les polymères composites en silicone sont une bonne option pour le TIM en ECU en raison du faible module d'élasticité, de bonnes caractéristiques de mouillage, d'une bonne stabilité thermique et d'une excellente capacité d'amortissement des vibrations. Cependant, la résistance thermique des gels est dans la gamme de $0,4$ à $0,8 \text{ (K.cm}^2\text{)/W}$, ce qui est encore considéré comme élevé pour cette application. L'augmentation de la conductivité thermique et le maintien d'autres propriétés dans un environnement difficile sont les principaux défis pour le polymère composites en application ECU [15].

I.8.3. Batteries

Comme les batteries deviennent plus puissantes et utilisées dans des applications plus diverses, la gestion thermique devient l'un des problèmes centraux de leur utilisation croissante. Le taux de génération de chaleur peut dépasser le taux de dissipation thermique lorsque les cellules sont utilisés à haute décharge / taux de charge ou à haute température ambiante. La cellule peut éprouver un emballement thermique accompagné d'une accumulation de pression interne, ce qui pourrait entraîner l'éclatement de la cellule. En raison

de cette question de sécurité, des matériaux hautement conducteurs thermiques sont nécessaires.

Les véhicules électriques (EV) et les véhicules électriques hybrides (HEV) ont de nombreuses batteries qui sont combinées ensemble dans un paquet. La répartition inégale de la température dans un paquet pourrait briser l'équilibre électrique et réduire la puissance de sortie. Pour cette raison, il est important de réduire les variations de température entre les cellules. Un système de gestion thermique est nécessaire pour maintenir une batterie à une température moyenne optimale. Dans ce cas, le matériau de changement de phase et les liquides de refroidissement peuvent être utilisés pour la dissipation de chaleur de la batterie. Cependant, ils ne sont pas très réalistes pour être appliqués à des systèmes réels en raison du manque de rentabilité et de complexité des structures. Les polymères composites thermiquement conducteurs peuvent ouvrir une nouvelle fenêtre pour la conception du système thermique de la batterie [15].

I.8.4. Solaire

L'énergie solaire comme renouvelable et durable augmente rapidement ces dernières années. En raison de la faible efficacité de conversion des cellules photovoltaïques (PV), la majeure partie de l'énergie solaire absorbée se convertit en énergie thermique dans la cellule. Il est bien connu que l'efficacité de la conversion solaire des cellules photovoltaïques a diminué avec l'augmentation de sa température de fonctionnement. L'augmentation de la température des cellules photovoltaïques de 1°C conduit à une réduction d'environ 0,4 à 0,5 % de l'efficacité de conversion relative pour les cellules à base de silicium cristallin et d'environ 0,25 % pour les cellules de silicium amorphe. Afin d'augmenter l'efficacité de conversion des PV, il est souhaitable d'éliminer la chaleur accumulée de la surface PV, en particulier pour le système PV concentré. La façon de conduire efficacement la chaleur d'une cellule à l'autre est un défi majeur [15].

I.9. Classification des matériaux à changement de phase

Au cours des 40 dernières années, différentes classes de matériaux, y compris les sels hydratés, les cires de paraffine, les acides gras, les eutectiques de composés organiques et non organiques et les polymères ont été considérées comme des MCP potentielles. Les MCP peuvent être divisés en trois groupes principaux :

- ◆ **En fonction des plages de température dans lesquelles la transition de phase se produit:** (i) les MCP à basse température: avec des températures de transition de phase

inférieures à 15 °C, généralement utilisées dans les applications de climatisation et l'industrie alimentaire;

(ii) les MCP à moyenne température: avec des températures de transition de phase comprises entre 15 et 90 °C avec l'énergie solaire, applications médicales, textiles, électroniques et à économie d'énergie dans la conception de bâtiments;

(iii) les MCP à haute température avec une transition de phase supérieure à 90 °C développés principalement pour les applications industrielles et aérospatiales.

- ◆ **En fonction de leur mode de transition de phase:** systèmes gaz-liquide, solides-gaz, solides- liquides et solides-solides. Actuellement, ce sont principalement les MCP solides-liquides tels que les hydrates de sel, les paraffines, des hydrocarbures sélectionnés, des polymères et des alliages métalliques qui sont étudiés et utilisés dans les applications de stockage d'énergie car les MCP solide-solide présentent généralement une transition de chaleur latente plus faible [22, 23].

I.10. Types des matériaux à changement de phase

Il existe trois types de MCP: organiques, inorganiques et eutectiques. La propriété la plus importante à prendre en compte dans un matériau à utiliser comme MCP est qu'il doit avoir une grande capacité de stockage de l'énergie thermique et, en général, qu'il soit plus inorganique que organique, mais il existe d'autres sujets à prendre en compte pour choisir ces matériaux [24]. **Cabeza et col.** [23] ont énuméré dans leur revue de nombreux MCP précisant leur type, leur température de fusion, leur chaleur de fusion, leur conductivité thermique, leur densité et leur source.

I.10.1. MCP organique

Ce type de MCP est en outre décrit comme étant paraffinique et non paraffinique. Les principaux avantages sont leur disponibilité dans une large plage de température, compatibilité avec le matériel de construction conventionnel, stabilité chimique et thermique, leur résistance à la corrosion, leur recyclage. D'autre part, les inconvénients de l'utilisation de MCP organique sont leur inflammabilité, leur faible conductivité thermique et une enthalpie de changement de phase inférieure à celle des autres types de MCP, faible capacité de stockage de chaleur latente volumétrique. Les plus utilisés sont la paraffine et les acides gras [24].

I.10.1.1. Paraffine

Ce produit chimique est un sous-produit de la raffinerie de pétrole. Il est constitué d'atomes de carbone et d'hydrogène reliés par un des liaisons avec la formule générale:

C_nH_{2n+2} , où n est le nombre de carbones (C). Les paraffines comprises entre 1 et 4 atomes de carbone, le matériau est gazeux; entre 5 et 17 C est liquide, et pour plus de 17 C est solide. Il est considéré comme une cire de paraffine lorsque le C est dans la gamme de 20 à 40 avec des températures de fusion comprises entre 23 et 67 °C. En général, plus la chaîne hydrocarbonée est longue, plus la température de fusion et la chaleur de fusion sont élevées [24].

Les paraffines qui constituent les MCP solides-liquides largement utilisés, possèdent une capacité de stockage de chaleur latente élevée sur une plage de températures étroite et sont considérées comme non toxiques et sans danger pour l'environnement. La chaleur latente des paraffines est basée sur la masse molaire et leurs différentes températures de changement de phase permettent de sélectionner un MCP approprié pour une application LHTES spécifique. Ils sont économiquement viables et les cycles répétés à travers la transition solide-liquide n'induisent pas de séparation de phase [24].

Le problème majeur des paraffines en tant que matériaux MCP est que leur conductivité thermique est trop faible pour fournir le taux d'échange de chaleur requis. En règle générale, une amélioration de la conductivité thermique d'un MCP en incorporant des particules conductrices entraîne une réduction de la capacité de stockage d'énergie. Il est important que les nouvelles conceptions de systèmes TES à base de paraffine augmentent la conductivité thermique tout en évitant une diminution de la capacité de stockage de l'énergie [24].

I.10.1.2. Les acides gras

Il s'agit d'un acide carboxylique à longue chaîne hydrocarbonée (de 10 à 30) et d'atomes d'hydrogène de formule générale $CH_3(CH_2)_nCOOH$. Il comporte un groupe carboxyle (COOH) en bout de chaîne et, en raison de la protection de ce groupe, les MCP à base d'acides gras sont non toxiques, ont une faible activité anticorrosion et sont chimiquement et thermiquement stables. De plus, ils peuvent être trouvés dans des produits naturels, n'étant pas un dérivé de carburant fossile. Les acides gras peuvent être saturés ou insaturés, avec une ou plusieurs doubles liaisons. Les acides gras insaturés ont des points de fusion plus bas en raison de la structure moléculaire qui permet des interactions moléculaires plus étroites. De plus, des acides gras insaturés peuvent exister dans la configuration *cis* et *trans*, les interactions intermoléculaires étant plus faibles que dans les acides saturés. En outre, différents acides gras peuvent être mélangés pour concevoir des MCP ayant différentes températures de fusion [24].

I.10.2. PCM inorganique

Ils sont classés en tant qu'hydrates de sel, sels et métaux. Ce type de matériaux présente moins d'avantages que les produits organiques et qu'ils ont une enthalpie de changement de phase plus élevée, grande capacité de stockage de chaleur latente volumétrique, haute conductivité thermique, mais la corrosion, la ségrégation de phase, le manque de stabilité thermique et la séparation de phase sont les inconvénients les plus importants [24].

I.10.2.1. Hydrates de sel

Il est défini comme les sels inorganiques dans lesquels les molécules d'eau sont combinées dans un rapport défini en tant que partie du cristal, selon la formule $X_n Y_m a H_2O$, où (X) est un cation, (Y) est un anion et (a) est le nombre de molécules d'eau. Ils sont solides à la température ambiante et quand le point de fusion est atteint, le sel commence à se dissoudre dans son propre cristal d'eau [24].

I.10.2.2. Sels

Ce sont des sels inorganiques de formule $X_n Y_m$, où (X) est un cation et (Y) est un anion. Ces sels sont utilisés pour des plages de température plus élevées, mais leur enthalpie est inférieure à celle des hydrates de sel. Un exemple d'utilisation de stockage d'énergie à haute température est celui d'une centrale à énergie solaire à concentration (CSP), qui utilise du sel pour stocker l'énergie pour une utilisation ultérieure [24].

I.10.2.3. Les métaux

Cette sous-catégorie de MCP inorganique comprend les métaux à faible point de fusion et les eutectiques à base de métal. Ce sont de bons candidats à prendre en compte pour une température élevée de changement de phase, lorsque le volume est pris en compte dans le système, en raison de leur chaleur de fusion élevée par unité de volume. Ce type de MCP a une conductivité thermique élevée, une chaleur spécifique basse et une pression de vapeur faible [24].

I.10.3. Les eutectiques

Les eutectiques sont une combinaison de composés ou d'éléments chimiques ayant une composition chimique unique et se solidifiant à une température plus basse que toute autre composition obtenue à partir des mêmes composants. Les combinaisons peuvent être organiques – organiques, inorganiques – inorganiques ou inorganiques – organiques. Il existe de nombreux mélanges eutectiques appropriés pour être utilisés comme MCP, et ils sont préférés dans les applications de refroidissement [24].

I.11. Le principe du matériau à changement de phase

Le principe de l'utilisation du matériau à changement de phase est simple, lorsque la température augmente, le matériau change de phase de solide à liquide. La réaction étant endothermique, le MCP absorbe la chaleur. De même, lorsque la température diminue, le matériau change de phase de liquide à solide. La réaction étant exothermique, le MCP désorbe la chaleur [4].

I.12. La microencapsulation

Les microcapsules peuvent être décrites comme des particules qui contiennent un matériau central entouré d'un revêtement ou d'une coque et dont le diamètre est compris entre 1 et 1000 μm . Les techniques de microencapsulation offrent la possibilité de fabriquer des MCP avancés avec une plus grande zone de transfert de chaleur, une réactivité réduite avec l'environnement extérieur et des changements de volume contrôlés pendant la transition de phase. Pour ces raisons, les matériaux à changement de phase microencapsulés (MCPM) ont attiré une attention considérable depuis plus de 20 ans. Une étude sur les MPCM indique que la résine urée-formaldéhyde (UF), la résine mélamine-formaldéhyde (MF) et les polyuréthanes (PU) sont généralement sélectionnés comme matériaux d'enveloppe des microcapsules pour la protection des PCM. Différentes techniques d'encapsulation peuvent être appliquées pour préparer des microcapsules avec un couvercle en polymère et un noyau MCP. Les stratégies utilisées impliquent une coacervation complexe, une suspension, une émulsion, une polymérisation par condensation ou polyaddition. [23, 25].

I.13. Matériaux à changement de phase stable

Les PCM stables à la forme utilisent une matrice polymère et/ou une charge conductrice pour inhiber la perte du matériau à changement de phase et augmenter sa conductivité thermique, tout en offrant une stabilité structurelle. Dans ces mélanges, le MCP est dispersé uniformément à travers un matériau de matrice polymère. La matrice, avec sa température de fusion plus élevée, agit comme matériau de support qui empêche les fuites du PCM lorsqu'il est dans son état liquide. La charge conductrice contribue non seulement à l'amélioration de la conductivité thermique mais empêche également les fuites du MCP [7, 8].

I.14. Définition des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles (C.R) sont des contraintes mécaniques internes qui existent en absence de forces externes, elles sont en équilibre sur toute la section transversale du matériau et contribuent à son énergie potentielle [11].

Les contraintes résiduelles peuvent provenir de contraintes thermiques, qui résultent d'un refroidissement rapide, non homogène, à partir de l'état fondu, de contraintes de cisaillement qui se développent durant l'écoulement non isotherme du polymère à l'état fondu dans le moule ou bien de contraintes d'entropie qui résultent de l'orientation moléculaire non équilibrée des chaînes de polymère [11].

En fait, les contraintes résiduelles sont souvent très utilisées pour décrire seulement « les contraintes résiduelles thermiques » [11].

I.15. Les contraintes thermiques (refroidissement):

Lors du refroidissement d'une pièce moulée à partir de la matière à l'état fondu, par exemple dans un moule à injection, il se crée des tensions internes. Les zones périphériques étant déjà solidifiées, alors qu'à l'intérieur les contraintes liées au refroidissement ne sont pas encore achevées, des contraintes de traction se manifestent au sein de la pièce. De même des contraintes de compression apparaissent dans les couches extérieures ; le cas échéant, les tensions internes peuvent provoquer des cloques et des retassures [21].

Lorsqu'un échantillon mince est trempé librement (subit une trempe libre), le retrait de la couche de surface induit des contraintes de compression, la partie centrale restant encore chaude. La couche centrale franchit la transition vitreuse dans un état de contrainte de traction ou de compression dépendant de la température imposée (au-dessus ou au-dessous de T_g) [21].

I.16. Traitement thermique des polymères amorphes:

Les traitements thermiques induisent des variations importantes des propriétés mécaniques. Les résultats obtenus par les différentes études ont conclu que la contrainte à la limite élastique est le facteur le plus affecté par le traitement thermique. Ces traitements thermiques sont classés en deux catégories principales [11]:

- ❖ La trempe ;
- ❖ Le recuit.

I.16.1. Le recuit et son effet:

Le recuit consiste en un refroidissement graduel du matériau. C'est un traitement thermique employé pour relaxer les contraintes résiduelles qui se sont formées lors du refroidissement. Le recuit s'effectue par chauffage du polymère suivi par un refroidissement graduel jusqu'à la température ambiante, ceci donne au matériau l'occasion de se relaxer et d'atteindre un état proche de l'équilibre [11].

I.16.2. La trempe et son effet

On appelle trempe, le refroidissement le plus instantané possible que l'on puisse faire subir à un matériau dans un intervalle de température assez large, La trempe d'un matériau, initialement stable à température T_1 , provoque le figeage de sa structure dans un état métastable, à une température T_2 , largement plus basse. Il s'en suit le développement de certaines contraintes résiduelles dont l'amplitude varie avec les conditions de trempe, participant au changement de certaines propriétés morphologiques et mécaniques [11].

Chapitre III

Travaux récents

II. Travaux récents

II.1. Effet de la température de trempe sur les propriétés thermophysiques

Des études récentes dans notre laboratoire sur le PC, le polystyrène (PS) pigmentés avec du dioxyde de titane (TiO_2), PS pur et les copolymères acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) ont montré que les propriétés mécaniques, thermophysiques et thermomécaniques dépendent de la température de trempe. Ce comportement était lié à l'existence d'un mode de relaxation secondaire nommé β_1 .

Rouabah et col. [26] ont étudié l'effet de différents traitements thermiques sur les propriétés mécaniques et thermiques du PC. La première procédure de trempe qui implique la trempe des échantillons à partir de l'état fondu à différentes températures est permis d'améliorer la résistance aux chocs et l'allongement à la rupture pour une température de trempe de 0 °C. Une deuxième procédure de trempe, correspondant à des échantillons chauffés à nouveau à 160 °C (T_g+15 °C) et trempés une seconde fois, a montré une meilleure amélioration de la résistance au choc et l'allongement à la rupture au détriment d'autres propriétés telles que le module d'élasticité, la densité, la contrainte au seuil d'écoulement et la température de distorsion thermique, pour une température de trempe de 40 °C. Cet effet a été associé à l'existence d'un mode de relaxation secondaire autour de 35 °C.

Bencid et col. [27] ont examiné l'effet de trempe sur les propriétés mécaniques de l'ABS. Ils ont montré que, lorsque les échantillons d'ABS sont trempés à des températures inférieures à -5 °C, le maximum ou le minimum observé sur les propriétés mécaniques a été toujours corrélé à l'existence d'un mode de relaxation moléculaire β_1 visible par le DMA à -10 °C. Ce mode de relaxation β_1 n'est pas souvent rapporté dans la littérature.

Rouabah et col. [28] ont étudié l'effet de trempe sur les propriétés mécaniques et thermophysiques du PC/ TiO_2 . Ils ont découvert qu'une deuxième trempe supplémentaire impliquait une augmentation de la valeur de la résistance aux chocs Izod près de 35 °C et une diminution des valeurs de la densité, de la conductivité thermique et de la diffusivité thermique. Une transition de ces propriétés située à environ 35 °C a également été observée et liée au mode de relaxation β_1 du PC.

Dadache et col. [29] ont également étudié l'effet de la température de trempe sur les propriétés mécaniques des nanocomposites PS/ TiO_2 . Les légères valeurs maximales de la résistance au choc Izod ont été trouvées à des températures de trempe de 15 et 35 °C qui correspondent probablement aux deux modes de relaxation connus du PS. Cependant, l'effet

prononcé sur les propriétés thermophysiques n'est observé que pour le dernier mode de relaxation autour de 35 °C.

Rouabah et col. [30] ont examiné l'effet de la trempe libre sur les propriétés mécaniques, thermiques et thermophysiques du PS. Ils ont trouvé une légère amélioration de la résistance au choc après la deuxième trempe qui est probablement liée à l'existence d'un mode de relaxation situé autour de 40 °C. Cependant, aucun effet n'a été montré sur les propriétés thermophysiques.

II.2. Effet de la charge et sa taille sur les propriétés thermophysiques des composites

Autre travaux ont étudié l'effet des différents paramètres sur la conductivité thermique d'un polymère et ils ont montré que cette dernière augmente avec le taux d'une charge conductrice mais pas forcément avec la taille des particules, et que la charge contribue n'ont seulement à l'augmentation de la stabilité thermique mais empêchent également la migration de MCP pendant les cycles de changement de phase.

Park et col. [31] ont étudié l'effet de l'introduction du MWCNT et du Cu en tant que charges dans une matrice polymère, le polypropylène (PP) et le polyéthylène haut densité (PEHD). Les valeurs de la conductivité thermique des nanocomposites résultants indiquant que la conductivité thermique la plus élevée est possédée par le polymère renforcé par la quantité la plus élevée de poudre traitée dans chaque cas étudié. En comparant les valeurs obtenues pour la conductivité thermique avec celles du polymère pur, les améliorations maximales étaient respectivement de 105,1%, 79% et 271,5% pour MWCNT/PP, MWCNT/PEHD et Cu/PEHD. La conductivité thermique obtenue pour le Cu/PEHD est plus élevée de 1,41 fois par rapport à celles de BN/HDPE.

Zhang et col. [32] ont réalisé des composites à base de HDPE et des particules d'alumine de différentes tailles (diamètre de 10 ; 4.7 ; 0.5 μm et 100 nm, notés A10 ; A4.7 ; A0,5 et A0.1) Al_2O_3 /HDPE. Les teneurs maximales en alumine A4.7 et A0.5 dans les composites étaient 50 % (en volume), mais celles des A10 et A0.1 étaient 30 %, et ils ont montré que la conductivité thermique et la résistance à la traction des composites augmentent avec la diminution de la taille des particules, les micrographies SEM de la surface montrent que Al_2O_3 avec des particules de petite taille est généralement plus efficace pour l'amélioration de la résistance aux chocs, tandis que les particules de 100 nm sujettes à l'agrégation.

Tavman et col. [33] ont étudié des nanocomposites à base du PEHD et deux qualités de graphite expansé (GE): graphite expansé avec 5 μm de diamètre et 50 μm avec différentes

teneur en charge (PEHD/GE), La capacité thermique et la conductivité thermique du PEHD pur et nanocomposites ont été mesurés à l'aide de DSC. La valeur de la conductivité thermique des nanocomposite renforcé de graphite de plus grande taille de particules était beaucoup plus élevée que les nanocomposite renforcé des particules de plus petite taille. Les valeurs de la capacité thermique ont diminué avec l'augmentation de la teneur en particules de graphite et n'ont aucune différence en raison de la taille des particules.

Krupa et col. [34] ont étudié des composites à base de PEHD et des particules de nickel fines (PEHD/Ni), lorsque la teneur en charge est de 30 % (en volume), la conductivité thermique du composite a été trouvée quatre fois plus élevée que la conductivité thermique de la matrice pure. Le module d'élasticité des composites est considérablement augmenté, passant de 606 MPa à 1057 MPa lorsque la matrice est renforcée de 20 %, par contre les composites renforcés de 30 % de nickel abaissent les valeurs du module.

Dey et col. [35] ont étudié les composites à base de PEHD et silicium (PEHD/Si), l'analyse TGA confirme que l'incorporation de silicium dans le PEHD augmente la stabilité thermique du composite. La conductivité thermique des composites PEHD/Si augmente avec l'accroissement de la teneur en Si et à 20 % (en volume) devient deux fois plus que celle du PEHD.

Shin et col. [36] ont trouvé que la conductivité thermique et la diffusivité thermique des composites (PEHD/BN) augmentent avec l'accroissement de la taille des particules de BN, cependant, leur capacités calorifiques spécifiques ont diminué mais n'ont pas changé avec la taille des particules BN. La conductivité thermique des composites contenant un mélange de particules de BN de différentes tailles était supérieure à celle des composites ne contenant que des particules de BN de taille unique.

Rajeshwari et col. [37] ont étudié la morphologie des nanocomposites (PEHD/AlN). Les paramètres qui peuvent affecter la conductivité thermique des composites ne sont pas que la concentration des nanoparticules, la taille, la forme et la conductivité thermique des charges, mais aussi la dispersion et la distribution des nanoparticules dans la matrice polymère jouent un rôle crucial dans la détermination de leur conductivité thermique effective. La présence d'agglomérats de charges est connue pour améliorer la conductivité thermique des composites. Il a également été rapporté que les agglomérations de nanoparticules en micromètres peuvent annuler les effets bénéfiques qui viennent avec la taille de charge et ne sont pas souhaitables dans un nanocomposite.

Weidenfeller et col. [38] ont étudié les propriétés thermophysique des composite PP/talc, PP/Cu et PP/magnétite et ils ont montré que la conductivité thermique la plus élevée d'un composite a été obtenue avec du talc qui a une conductivité thermique modérée ($k_{\text{talc}} < 10,6$ W/m.K) par rapport à la conductivité thermique élevée du cuivre ($k_{\text{cuivre}} < 400$ W/m.K), en raison de la mauvaise interconnectivité des particules de Cu par rapport a celle des cristaux de talc qui pourrait être un bon choix pour augmenter la conductivité thermique de manière significative sans augmenter considérablement la densité en revanche la capacité thermique des composites est augmentée avec l'accroissement de la densité pour le PP/magnétite qui pourrait être un bon choix pour la fabrication des plastique lourd, car elle permet des cadences de production plus élevés.

Yu et col. [39] ont démontré que les réseaux de graphène améliorent non seulement la conductivité thermique mais empêchent également la migration du MCP pendant les cercles de changement de phase. La conductivité du graphène limite l'application dans certaines zones avec des exigences strictes en matière d'isolation électrique et pour cela **Fang et col.** [40] ont incorporé des charges h-BN dans la paraffine, cependant, la migration de paraffine fondue n'a pas été résolue.

Boudenne et col. [41] ont fait une étude sur les propriétés thermophysiques des composites PP/Cu avec différente concentrations et différentes tailles, ils ont trouvée que la conductivité et la diffusivité thermiques augmentent avec l'augmentation du taux de charge bien que la capacité thermique massique diminue, et que la taille des particules n'a aucun influence sur les propriétés thermophysiques.

Saw et col. [42] ont préparé des nanocomposites Cu/paraffine pour étudier leurs propriétés thermiques. Les résultats de la caractérisation expérimentale ont montré que la conductivité thermique des nanocomposites était augmentée de 14.0%, 23.9%, 42.5% et 46.3% lorsque 0.5%, 1.0%, 1.5% et 2.0% de nano Cu étaient dispersés dans le MCP, respectivement. Le changement de la température de fusion et de solidification a montré que le nano Cu a agi comme agent de nucléation pour réduire l'effet de surfusion pendant le processus de changement de phase. Sur l'analyse de la dégradation thermique, le nano Cu a amélioré la stabilité thermique des nanocomposites sans modification de la structure chimique.

Sotomayor et col. [43] ont caractérisé des matériaux à changement de phase à base de PEHD et de la cire de paraffine. Malgré les températures de fusion différentes des deux composants, aucune perte de cire n'a été détectée après le traitement, ils ont évalué ce fait par ATG. Les

résultats DSC ont montré un déplacement de la température de fusion du PEHD en raison de l'effet de plastification de la cire. Deux températures de transition vitreuse des deux composants du mélange ont été détectées par analyse mécanique dynamique révélant qu'il n'y a pas de miscibilité entre eux.

Yaojie et col. [44] ont synthétisé les composites à base de PEHD, stearyl alcool et graphite expansé (SAL/PEHD/GE) comme un nouveau matériau à changement de phase stable (MCPS) pour le système d'énergie thermique. Selon les résultats du test de recyclage thermique, le taux de migration diminue de 2.89% lorsque 4% en masse de GE sont ajoutés dans le MCPS avec 85% SAL. La conductivité thermique du MCPS modifié avec 3% de GE peut augmenter jusqu'à 0.69 W/m.K, ce qui est près de 2.66 fois plus élevé que le composite SAL/PEHD. Il est conclu que le GE peut améliorer efficacement la conductivité thermique du MCPS. Les composites SAL/PEHD avec l'additif GE ont les caractéristiques d'une excellente stabilité, d'une enthalpie à changement de phase élevé et d'une conductivité thermique élevée, ce qui garantit l'application prometteuse pour le système de stockage de chaleur latente.

Yadegari et col. [45] ont étudié l'influence de l'application d'une large gamme de rapports d'étirage ainsi que d'un traitement de recuit sur la structure cristalline des films en PEHD. Les structures cristallines anisotropes de morphologie lamellaire nucléée en ligne ont été observées pour les films produits avec des rapports d'étirage élevés. Les fonctions d'orientation des axes des phases cristallines se sont révélées dépendre de manière significative des rapports d'étirage appliqués. Le recuit a augmenté la cristallinité et la température de point de fusion des films, d'autre part, il a également amélioré l'orientation de la phase cristalline. Cependant, les résultats ont révélé que le recuit favorisait également les structures lamellaires non torsadées, car il augmentait simultanément les valeurs f_c (fonction d'orientation sur l'axe c) et diminuait les valeurs f_a (fonction d'orientation sur l'axe a). De plus, il a été constaté que l'amélioration induite par le recuit de la fonction d'orientation de l'axe c était plus importante pour les films avec des rapports d'étirage inférieurs.

Chapitre III

Matériaux utilisés et techniques de caractérisation

III. Matériaux utilisés et techniques de caractérisation

III.1. L'objectif

L'objectif de notre travail est d'étudier l'effet du traitement thermique sur les propriétés thermophysiques du PC, PE et leur composites à base du cuivre et de la paraffine et savoir la différence entre leur comportement.

III.2. Matériaux utilisés

III.2.1. Le polycarbonate (PC)

Le PC utilisé lors de cette étude est un produit commercialisé sous la marque « Makrolon 2620, fournit par Bayer (Allemagne) », sous forme de granulés transparents avec un poids moléculaire de 57404 g/mol, son indice de fluidité est de 19,6 g/10 min à 300 °C, sa température de fusion est de 230 °C et de densité de 1,2.

III.2.2. Le polyéthylène haute densité (PEHD)

Le PEHD utilisé au cours de cette étude est un produit commercialisé sous la marque SABIC HDPE F00952, sous forme de granulés translucides, son indice de fluidité est de 50 g/min à (190 °C/2,16 Kg) et de densité de 0.952.

III.2. 3. Le cuivre

La charge conductrice utilisée est le cuivre fourni par la société Sigma-Aldrich avec une pureté de 99,5%, une température de fusion de 1083,4 °C, une densité de 8,94 et une taille de particule < 450 µm.

III.2. 4. La paraffine

La paraffine microencapsulé « RT5HC » a été utilisée comme matériau à changement de phase. Ce MCP est produit et vendu par la société Rubitherm (Berlin, Allemagne,) avec une température de fusion de 5 °C.

III.3. Mode Opérateur

III.3.1. La préparation des composites

Les composites à base du PC et ceux du PE ont été préparés à l'aide d'un plastographe de marque Brabender, au niveau du département de Génie des Procédés, avec une vitesse de rotation de 5 tr/min à la température 230 °C et de temps de malaxage de 12 min pour le PC, pour le PE la vitesse de rotation est de 50 tr/min, la température est de 190 °C et le temps de malaxage est de 10 min. Les mélanges obtenues ont été découpées en petits morceaux, puis ont subi un broyage à l'aide d'un broyeur.

III.3.2. Préparation des éprouvettes

Les mélanges du PC et ses composites broyés ont ensuite préchauffés dans une étuve pendant 24 h à 120 °C pour en préparer des éprouvettes à l'aide d'une presse hydraulique de marque "CARVER 3856CE" , à une température de 230 °C, un temps de préchauffage de 4 min, un temps de dégazage égale à 1 min, un temps de compression de 7 min et une pression de 25 bars. Pour le PE et ses composites, les éprouvettes ont été obtenues à une température de 190 °C, un temps de préchauffage est de 3 min, un temps de dégazage égale à 1 min, un temps de compression de 3 min est une pression de 150 bars.

III.3.3. Traitement thermique

III.3.3.1. Traitement thermique du PC et ses composites

Les échantillons récupérés de la presse hydraulique ont été immédiatement refroidis de la température de moulage dans l'air à une température ambiante pendant 15 min. Cette étape a été nommée «**première trempe**». Les échantillons recuits ont été préparés en utilisant des échantillons préalablement refroidis dans l'air. Ces échantillons ont été à nouveau chauffés à 80 °C pendant 24 h, puis soumis à une augmentation de température à 160 °C pendant 2 h, et finalement refroidis lentement dans le four à une température ambiante. Ils ont été nommés «**échantillons recuits**». Un échantillon recuit a été conservé comme référence. La deuxième procédure de trempe n'a été effectuée que pour les échantillons recuits. Ces échantillons ont été chauffés à nouveau dans un four à 80 °C pendant 24 h, suivi par une augmentation de température à 160 °C pendant 2 h, et ont été immédiatement trempés une deuxième fois dans un bain d'eau à différentes températures (0 °C, 35 °C). Cette procédure a été nommée «**deuxième trempe**».

III.3.3.2. Traitement thermique du PEHD et ses composites

Similairement au PC, les échantillons recuits ont été préparés en utilisant des échantillons préalablement refroidis dans l'air. Ces échantillons ont été à nouveau chauffés à 60 °C pendant 1 h, puis le four a été éteint et les échantillons nommés « **échantillons recuits** » ont été récupéré après 20 h (toute la nuit). Un échantillon a été conservé comme référence. La deuxième procédure de trempe n'a été effectuée que pour les échantillons recuits. Ces échantillons ont été chauffés à nouveau dans un four à 60 °C pendant 1 h, et ont été immédiatement trempés a (0 °C, -20 °C). Cette procédure a été nommée «**deuxième trempe**».

III.4. Techniques de caractérisation

III.4.1. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

L'appareil utilisé est un spectromètre "FTIR spectrometer Spectrum Two" de marque "Perkin Elmer". Pour appliquer cette technique dans le domaine spectral étudié (4000-400 cm^{-1}), les échantillons à analyser sont préparés sous forme de films très fins à l'aide d'une presse manuelle.

III.4.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les analyses DSC ont été effectuées dans un Perkin-Elmer Pyris-1. Les échantillons (allant de 9 à 12 mg) ont été placés dans des creusets en aluminium puis scellé hermétiquement avant d'être scanné de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour les cycles de chauffage et de $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour les cycles de refroidissement à $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous flux d'azote constant à un débit de $20\text{ ml}/\text{min}$. Les tests réalisés par DSC sont définis dans le cadre de la norme **ISO 11357/ASTM D3417** [46].

III.4.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie (ATG) mesure l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique est couramment utilisée pour caractériser la décomposition et la stabilité thermique des matériaux.

Pour la thermogravimétrie dynamique les essais ont été réalisée entre 20 et $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ à la vitesse de chauffe de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sur les mélanges des différentes formulations préparées. Les tests réalisés par l'ATG sont définis dans le cadre de la norme **ISO 11358/ASTM D3850** [47].

III.4.4. Disque chaud

Les propriétés thermophysiques des différents composites ont été mesurées à l'aide d'un disque chaud de marque (instrument TPS 2500S) avec une précision de $\pm 5\%$. Pour mesurer la conductivité thermique, le capteur à disque chaud a été pris en sandwich entre deux échantillons d'une épaisseur de 3 mm et d'une surface de $41 \times 41\text{ mm}^2$ (Figure I.7). Le principe de la méthode disque chaud est de fournir une puissance constante (10 mW) pendant un temps limité (20 s) et la chaleur générée dissipée dans la double spirale a été conduite dans les échantillons environnants, provoquant une augmentation de la température du capteur et des échantillons. Les caractéristiques de l'augmentation de température, directement liées à l'évolution de la résistance électrique de la sonde, sont enregistrées précisément et l'analyse de cette variation (régime transitoire) permet de déterminer à la fois la conductivité et la

diffusivité thermique. L'étude thermo-physique a été réalisée conformément à la norme **ISO 22007-2** [48].

III.4.5. DICO

Les valeurs des conductivités et diffusivités thermiques ont par ailleurs été mesurées avec un dispositif de mesure (DICO) élaboré au laboratoire CERTES (Université Paris-Est Créteil). La DICO a deux plaques métalliques parallèles, qui sont en laiton et en cuivre. L'installation est placée dans une chambre à vide reliée à un système de pompage. La température de la première plaque (laiton) est régulée par un dispositif thermoélectrique chauffé périodiquement et la seconde plaque est en contact avec le vide à température ambiante. Des échantillons sont placés entre les plaques métalliques, un bon échange thermique entre les différentes plaques et l'échantillon sont assurés par une graisse conductrice. Afin de contrôler la température moyenne de l'échantillon, un échangeur de chaleur est placé sous le porte-échantillon. La température du fluide est contrôlée dans l'échangeur de chaleur. Pendant l'expérience, la face avant de la première plaque métallique est chauffée périodiquement avec un refroidisseur thermoélectrique en utilisant une somme de cinq signaux sinusoïdaux. Les températures sont ensuite mesurées en avant et en arrière des plaques métalliques avec thermocouples. Les caractéristiques thermophysiques de l'échantillon sont identifiées simultanément par méthode inverse en minimisant l'écart quadratique entre les fonctions de transfert thermique théoriques et expérimentale.

III.4.6. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les échantillons de PC et PCPR de forme parallélépipédique ($50 \times 10 \times 3 \text{ mm}^3$) ont été obtenus par moulage. Les essais ont été réalisés à l'aide d'un AR2000 de TA Instruments à une fréquence de 1 Hz, en torsion et dans le domaine de déformation viscoélastique linéaire. Les échantillons ont été étudiés entre -130 °C et 170 °C dans un four avec une vitesse de chauffe de 3 °C/min en utilisant un mélange d'azote liquide et d'air comprimé. Une force normale de $2 \pm 1,75 \text{ N}$ a été appliquée avec une déformation de 0.05%. Les propriétés viscoélastiques, *i.e.*, le module de stockage E' , le module de perte E'' , et le facteur de perte $\text{Tan}(\delta)$ ont été enregistrés en fonction de la température. Les essais sont définis dans la norme **ISO 6721/ASTM D4065** [49].

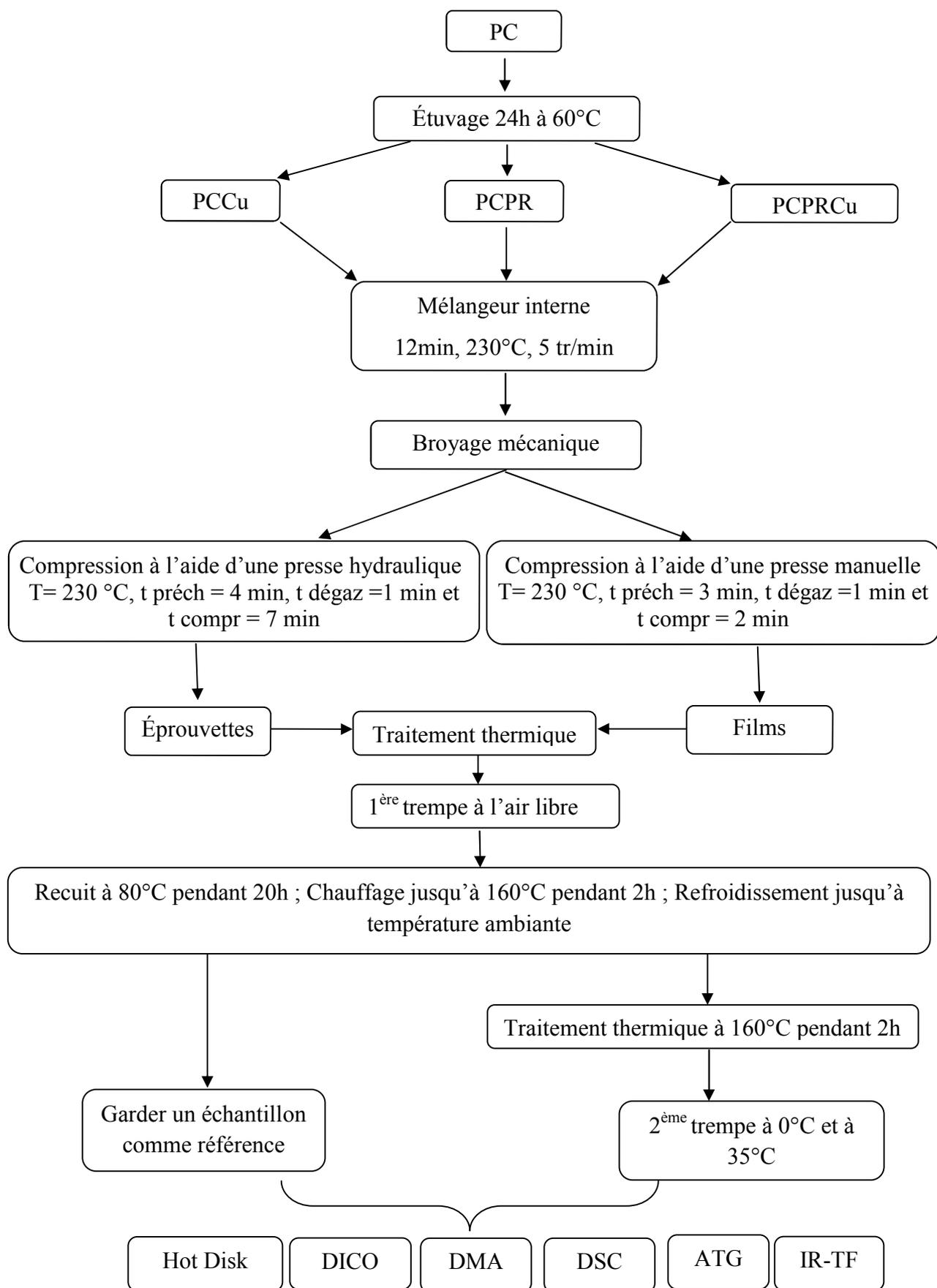


Figure III.1. Organigramme du travail expérimental du PC.

Le tableau III.1 présente la nomenclature des échantillons ainsi que les fractions massiques en cuivre et en paraffine.

Tableau III.1. Composition des différentes formulations.

Formulations	Compositions
PC	100 % PC
PCPR	95 % PC + 5 % paraffine
PC5Cu	95 % PC + 5 % cuivre
PC10Cu	90 % PC + 10 % cuivre
PC5CuPR	90 % PC + 5 % cuivre + 5 % paraffine
PC10CuPR	85 % PC + 10 % cuivre + 5 % paraffine
PE	100 % PEHD
PEPR	95 % PEHD + 5 % paraffine
PE5Cu	95 % PEHD + 5 % cuivre
PE10Cu	90 % PEHD + 10 % cuivre
PE5CuPR	90 % PEHD + 5 % cuivre + 5 % paraffine
PE10CuPR	85% PEHD + 10 % cuivre + 5 %paraffine

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV. Résultats et discussions

IV.1. Etude des propriétés thermophysiques du PC pur

Dans cette partie on va étudier les propriétés thermophysiques du PC pur en présence et en absence des contraintes résiduelles (C.R). Il est bien connu que dans le cas des polymères amorphes, la formation de C.R se produit à partir de la température de transition vitreuse pour cela la trempe libre a été effectuée à diverses températures supérieures et inférieures à T_g .

IV.1.1. Effet de la deuxième température de trempé au-dessus de T_g sur la densité

Sur la figure IV.1, l'évolution de la densité du PC est présentée en fonction de la deuxième température de trempé. La densité atteint un minimum pour une deuxième température de trempé de 40 °C. Dans un précédent travail, le minimum de densité observé était associé à une augmentation du volume libre [50]. L'augmentation du volume libre conduit à une mobilité moléculaire plus élevée. Cette variation inhabituelle du volume libre avec la deuxième température de trempé a été confirmée par une étude complémentaire utilisant l'analyse mécanique dynamique (DMA) (voir la section IV.4. ci-dessous) qui a mis en évidence l'existence d'un mode de relaxation à cette température. Il a également été conclu qu'un refroidissement plus rapide, correspondant à des températures de seconde trempé modérées (40 °C), produit probablement plus de contraintes résiduelles et de volume libre. Pour les deux matériaux, les échantillons trempés à 40 °C, il a été constaté que la densité atteignait des valeurs inférieures à celles de l'échantillon recuit.

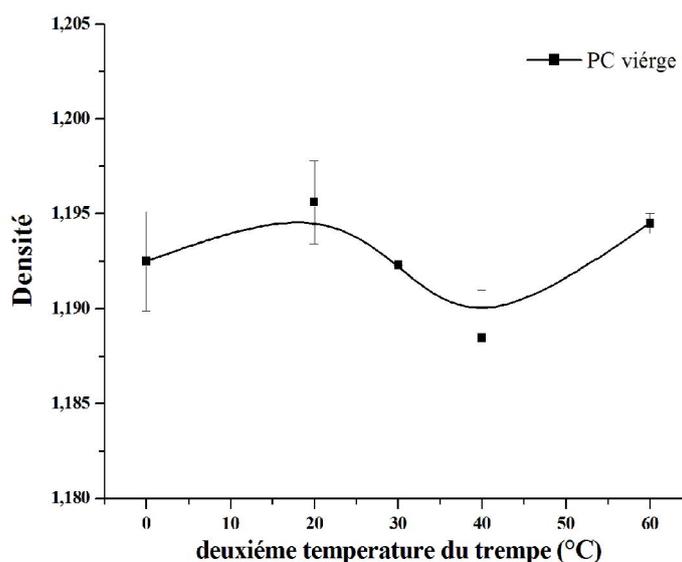


Figure IV.1. Densité de PC vierge en fonction des différentes températures de traitement.

IV.1.2. Effet de la température de trempé au-dessus de T_g sur la conductivité et la diffusivité thermique du PC

Les figure IV.2 présente les résultats concernant l'évolution de la conductivité thermique du PC en fonction de la deuxième température de trempé des échantillons recuits et trempés à différentes températures. L'évolution de la conductivité et de la diffusivité thermique et leurs incertitudes associés aux échantillons de PC recuits et trempés à partir d'une température supérieure à T_g sont illustrés à la figure IV.2 et la figure IV.3. Il est noté que les incertitudes sur la conductivité thermique (λ) pour les échantillons de PC étudiés sont presque constante et sont de l'ordre de 0,02. En revanche, les incertitudes sur la diffusivité thermique (α) varient entre $0,03 \times 10^{-7}$ et $0,20 \times 10^{-7}$ m²/s. Dans le cas du PC trempé, ces valeurs sont satisfaisantes. On observe que les valeurs de la conductivité thermique restent quasi constantes en fonction de la température de trempé. Deux légers maxima à la température de trempé de 20 °C et 60 °C ont été observés. Cependant, ces valeurs ne dépassent pas celles de l'échantillon recuit.

De plus, dans une étude précédente [31], l'effet du deuxième processus de trempé au-dessus de T_g , sur les propriétés thermophysiques du polystyrène pur, a été étudié, mais aucun effet n'a été signalé sur la conductivité thermique et la diffusivité thermique en fonction de la deuxième température de trempé.

Généralement, pour les deux matériaux, on observe que les valeurs de conductivité thermique et de diffusivité restent quasi constantes en fonction de la température de trempé et ne changent pas par rapport à l'échantillon recuit. Les deux matériaux ont été trempés au-dessus de la T_g , ce qui a conduit à la formation de C.R. La valeur de densité minimale observée pour une deuxième température de trempé de 40 °C (voir figure IV.1) peut être associée à une augmentation du volume libre. Dans ce cas, c'est probablement la contribution des contraintes résiduelles qui conduit à l'orientation moléculaire qui augmente la conductivité thermique et diminue le volume libre. Les deux contributions interagissent sur la valeur de la conductivité thermique et par conséquent la rendent constante. Les valeurs de conductivité thermique beaucoup plus élevées observées pour le PC recuit 0,22 W/m.K est probablement dû au fait que le PC présente une rigidité moléculaire élevée, avec la présence de deux groupes p-phénylène dans son squelette macromoléculaire, et contribuant ainsi à une conduction phonon plus élevée [51]. Des tendances similaires ont été observées pour la diffusivité thermique (figure IV.3). La diffusivité thermique est une propriété spécifique au matériau pour caractériser la conduction thermique instable et décrit la vitesse à laquelle un matériau réagit à un changement de température. Il mesure la capacité du PC à conduire

l'énergie thermique par rapport à sa capacité à stocker l'énergie thermique. Une diffusivité thermique plus faible signifie que la chaleur se transfère lentement à la deuxième température de trempe. Il mesure le taux de transfert de chaleur du PC du côté chaud vers le côté froid. Généralement, le même effet du traitement thermique a été observé sur la diffusivité thermique.

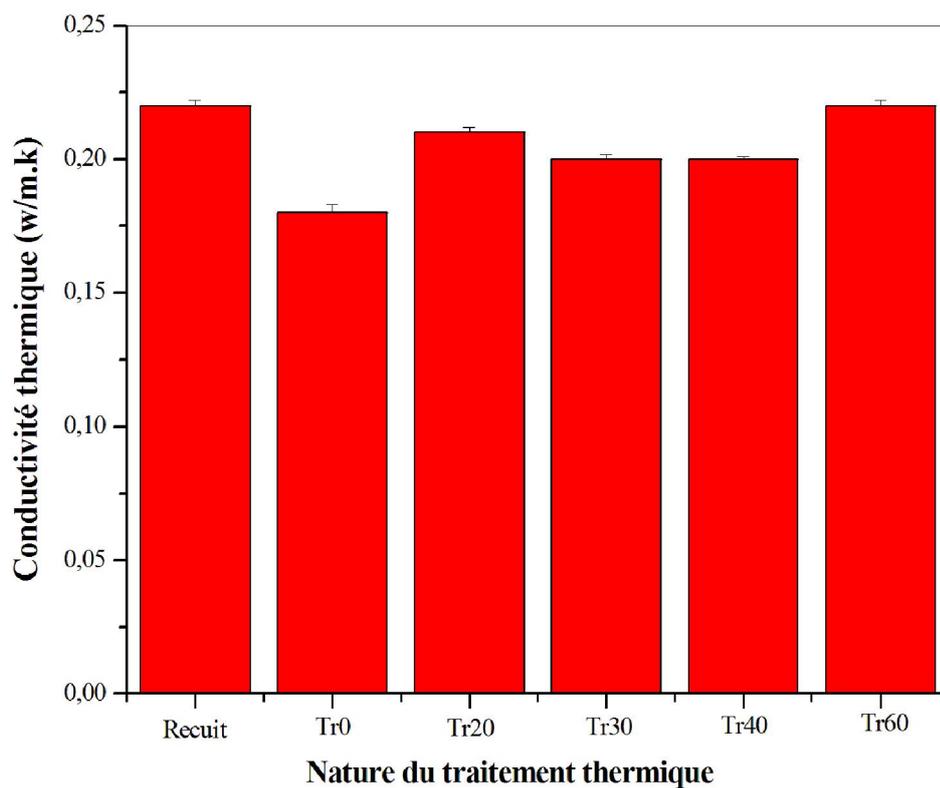


Figure IV.2. Variation de la conductivité thermique du PC au dessus de T_g mesurée par DICO en fonction de la nature du traitement thermique.

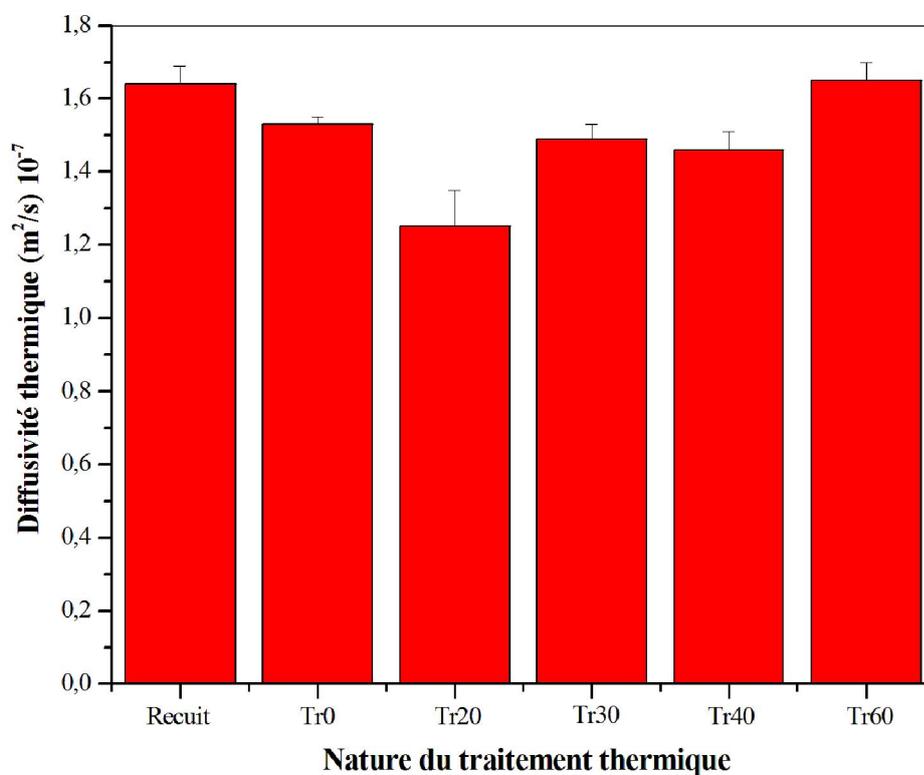


Figure IV.3. Variation de la diffusivité thermique du PC au dessus de T_g mesurée par DICO en fonction de la nature du traitement thermique.

IV.1.3. Effet de la température de trempe en dessous de T_g sur la conductivité et la diffusivité thermique du PC

La figure IV.4 montre l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la température de trempe à partir d'une température inférieure à T_g . On note que la valeur de la conductivité thermique passe par un léger maximum à la deuxième température de trempe de 40 °C. De plus, dans ces conditions de trempe, une diminution significative de la valeur de la conductivité thermique, par rapport à celle de l'échantillon recuit, a été observée. Dans ces conditions de trempe il n'y a pas de formation de contraintes résiduelles, le seul changement provoqué est attribué au volume libre.

On peut noter que la valeur de la conductivité thermique diminue dans la plage de température de 0 à 60 °C, ce qui correspond au domaine de température du mode de relaxation secondaire β_1 . De plus, la plus petite valeur 0,06 W/m.K proche de la valeur de la conductivité thermique de l'air (0,06 W/m.K et la plus grande valeur 0,14 W/m.K sont obtenues au température de trempe 0 et 40 °C respectivement). Dans cette plage de température malgré la variation de conductivité thermique présente un maximum à la température de trempe 40 °C; cependant, cette valeur reste inférieure à celle de l'échantillon recuit (0,22 W/m.K). Cette diminution peut également s'expliquer par l'augmentation de la résistance de contact thermique sous l'effet du grand volume libre (vide) lors du début du mode secondaire de relaxation. Il est bien connu que le vide est un excellent isolant car l'énergie thermique ne peut y être transmise que par rayonnement [52].

L'effet du deuxième changement de température de trempe sur les propriétés thermophysiques du PC est complexe et dépend de la température, des forces d'interaction inter et intramoléculaire, de la cinétique thermique, de la flexibilité des chaînes macromoléculaires et de leur rigidité ainsi que du volume libre [53, 54]. Dans cette plage de température (0-60 °C), la conductivité thermique dépend des morphologies locales et globales. Cependant, la variation de la conductivité thermique peut être interprétée comme suit: La deuxième trempe du PC à 0 °C génère des micro-vides créés par les mouvements de la chaîne au début du mode de relaxation du PC, ce qui est plus important car la vitesse de refroidissement est plus haute. Lorsque la deuxième température de trempe augmente, cela conduit à un petit alignement des chaînes dans la matrice, ce qui augmente également la conductivité thermique jusqu'à 40 °C. En conséquence, les chaînes plus étendues en raison de la plus grande longueur de persistance offrent des chemins spatiaux plus longs pour un transfert de chaleur efficace et ainsi conduisent à une conductivité thermique plus élevée. À 0 °C, la conduction thermique est réduite en raison des défauts les plus élevés, tandis qu'avec

l'augmentation de la deuxième température de trempe, la conductivité thermique est améliorée en raison de l'alignement et de l'empilement des chaînes en raison du mode de relaxation β_1 du PC. À une température de trempe de 40 °C, un équilibre a été établi en raison de la concurrence entre les micro-vides et l'alignement simultané des chaînes existantes, ce qui conduit à une valeur maximale de la conductivité thermique. A la deuxième température de trempe 60 °C, les micro-vides créés dominant à nouveau ce qui conduit à la réduction de la conductivité thermique. Des tendances similaires ont été observées pour la diffusivité thermique (figure IV.5).

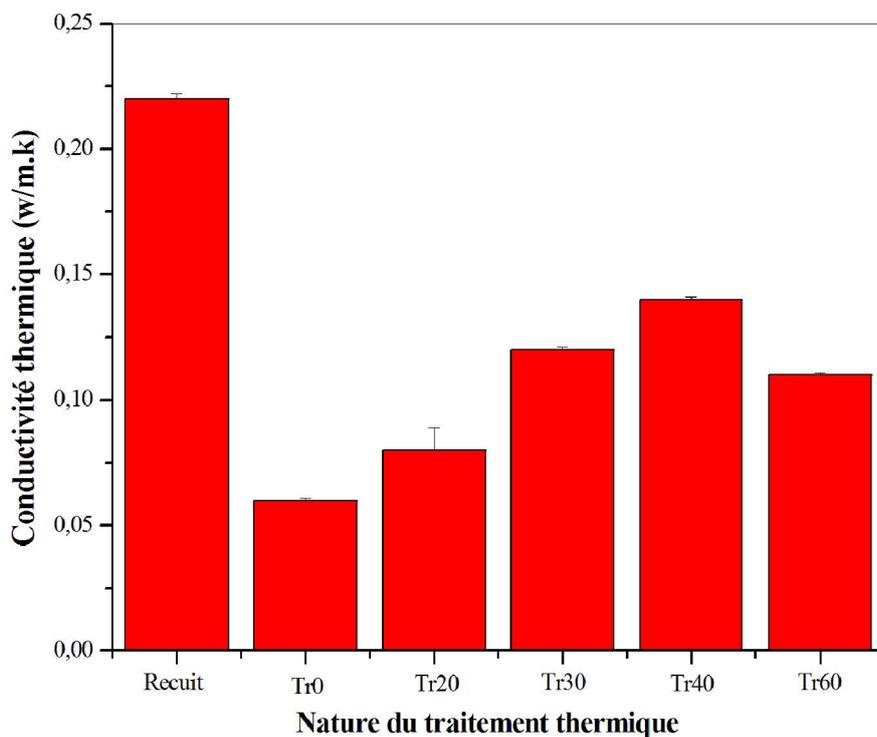


Figure IV.4. Variation de la conductivité thermique du PC au dessous de T_g mesurée par DICO en fonction de la nature du traitement thermique.

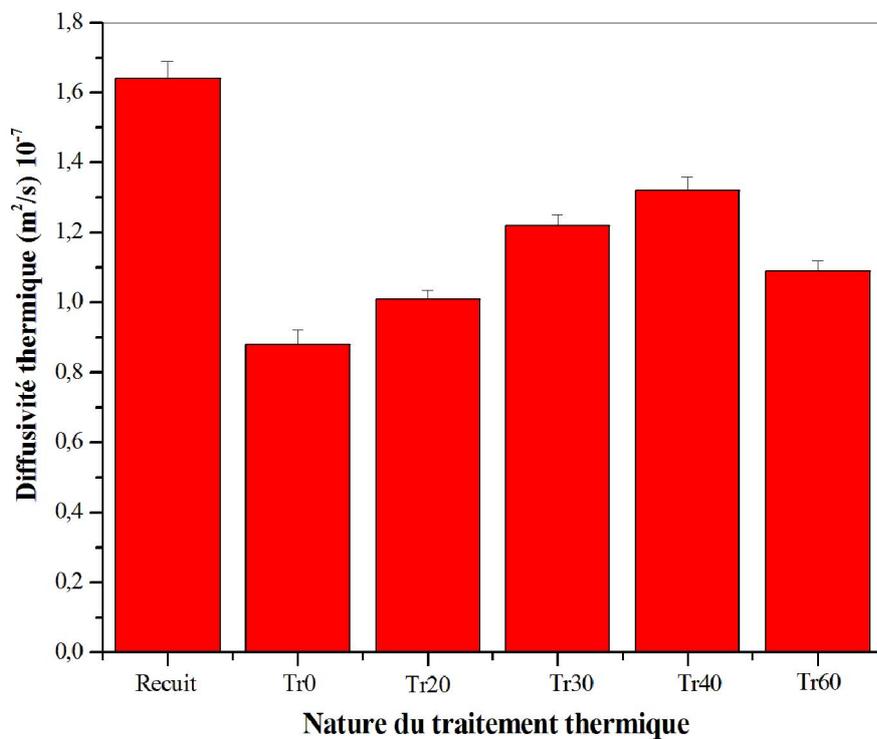


Figure IV.5. Variation de la diffusivité thermique du PC au dessous de T_g mesurée par DICO en fonction de la nature du traitement thermique.

IV.1.4. Effet de la température de trempe au-dessus et en dessous de T_g sur la capacité thermique spécifique du PC

La chaleur spécifique dépend de la rigidité du mécanisme de liaison ainsi que de la morphologie. Les mêmes tendances sont obtenues avec des capacités thermiques spécifiques concernant l'influence du traitement thermique. La figure IV.6 montre l'évolution de la capacité thermique spécifique du PC en fonction de la deuxième température de trempe au-dessus de T_g . On observe que les valeurs de capacité thermique spécifique restent presque constantes par rapport à l'échantillon recuit. À l'exception de l'échantillon trempé à 20 °C, la valeur de la chaleur spécifique augmente pour atteindre la valeur de 1404,7 J/kg.K. Cette constatation n'a pas pu être interprétée.

La figure IV.7 montre l'évolution de la capacité thermique spécifique du PC en fonction de la deuxième température de trempe en dessous de T_g . elle suit la même tendance que la conductivité avec des valeurs supérieures à celle de l'échantillon recuit.

Lorsque la conductivité thermique diminue en fonction de la température de trempe dans la plage de 0 à 60 °C, il est observé que les valeurs de la chaleur spécifique dans cette plage de température sont supérieures à celles de l'échantillon recuit. La valeur maximale de la chaleur spécifique est obtenue à la température de trempe de 40 °C est égale à 2221,4 J/Kg.K, tandis que la valeur obtenue pour le PC recuit est égale à 1118 J/Kg.K. Étant donné que le PC a une capacité thermique spécifique plus élevée, il nécessite une plus grande énergie pour augmenter sa température. Ceci, explique l'augmentation des valeurs de la chaleur spécifique dans cette gamme de température. Ce comportement inhabituel est plus probablement lié à l'existence d'une relaxation moléculaire β_1 autour de 40 °C.

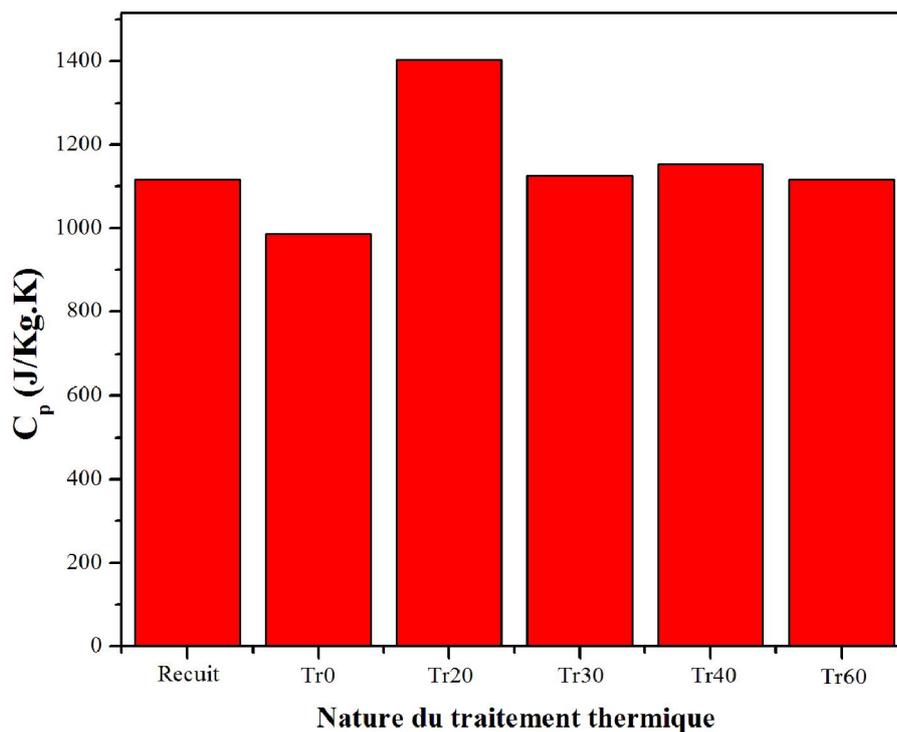


Figure IV.6. Variation du C_p du PC au dessus de T_g mesurée par DICO en fonction de la nature du traitement thermique.

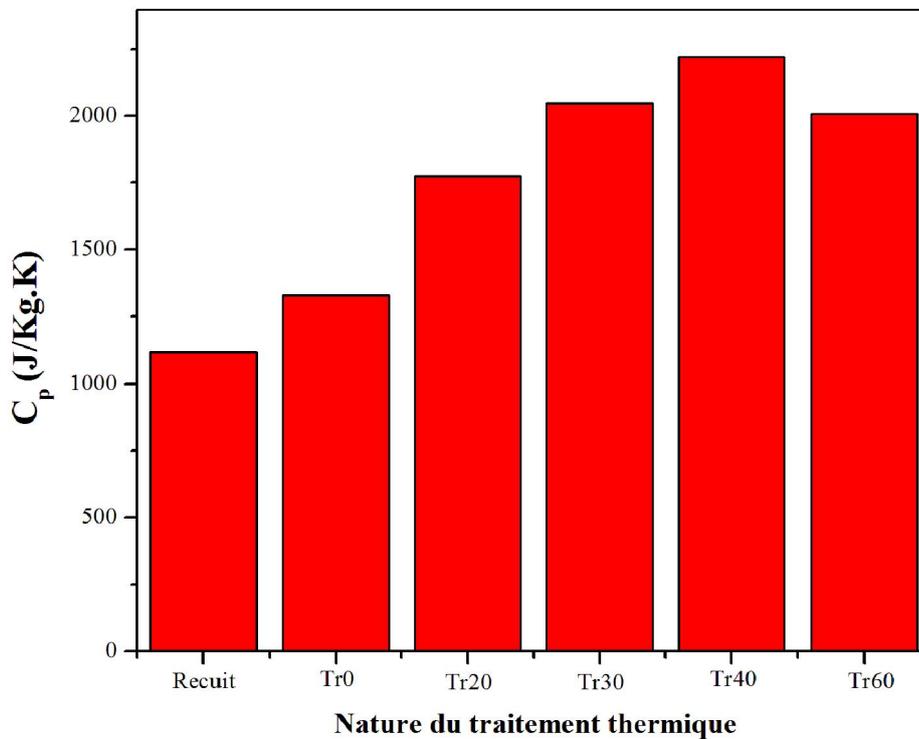


Figure IV.7. Variation du C_p du PC au dessous de T_g mesurée par DICO en fonction de la nature du traitement thermique.

IV.2. Etude des composites à base de polymère amorphe

IV.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

La composition chimique de la paraffine, du PC, des composites PCPR, PCCu et PCPRCu sont analysées en utilisant la méthode de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF). La paraffine est composée de liaisons $-CH_2$ et $-CH_3$ [3] et son spectre est représenté sur la figure IV.8. On constate l'apparition de deux pics forts aux 2848 et 2958 cm^{-1} qui montrent des vibrations d'élongations asymétriques et symétriques de la liaison C-H des groupements $-CH_2$ et $-CH_3$. D'autre part, les deux pics faibles et aigus qui apparaissent entre $1462-1472$ cm^{-1} montrent que les groupements $-CH_3$ sont déformés dans et hors du plan (rotation et torsion). En plus, les deux pics faibles à $718-887$ cm^{-1} ont montré les vibrations de déformations (cisaillement) de la liaison C-H des groupements fonctionnels $-CH_2$ et $-CH_3$ [9, 55].

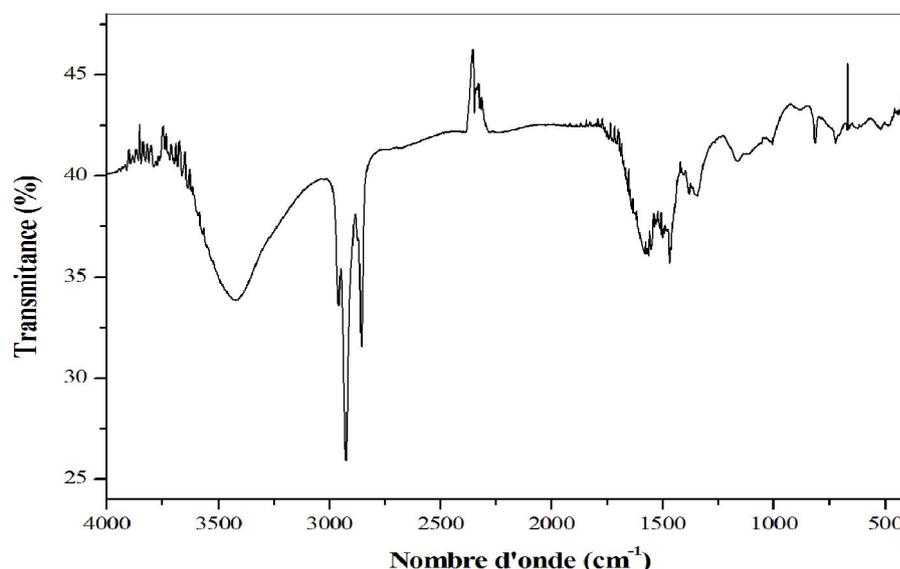


Figure IV.8. Spectre IRTF de la paraffine.

La figure IV.9 montre les spectres IR-TF du PC et ses composites. Le spectre du PC vierge montre cinq bandes caractéristiques confirmant la présence de différentes fonctions du PC (liaisons, groupements). Par exemple, vers 3050 cm^{-1} et 2950 cm^{-1} caractérisant les vibrations d'élongation des $C-H_{aromatique}$ et $C-H_{aliphatique}$, respectivement. Vers 1780 cm^{-1} qui caractérise les vibrations d'élongation des groupements carbonyles ($C=O$), $1600-1500$ cm^{-1} ($C=C$), et entre $1300-1000$ cm^{-1} ($C-O$ et $C-C$). Pour les composites on remarque qu'il n'y a aucune présence de nouvelle bande à part celle de PC. Sur cette base, il est vérifié qu'aucune réaction chimique n'a eu lieu entre le MCP et la matrice PC. Il est également vérifié que les bandes caractéristiques de la paraffine n'apparaissent pas ni dans le PCPR ni dans les

PCPRCu, ce qui révèle que la compatibilité chimique entre la paraffine et le PC est bonne [18].

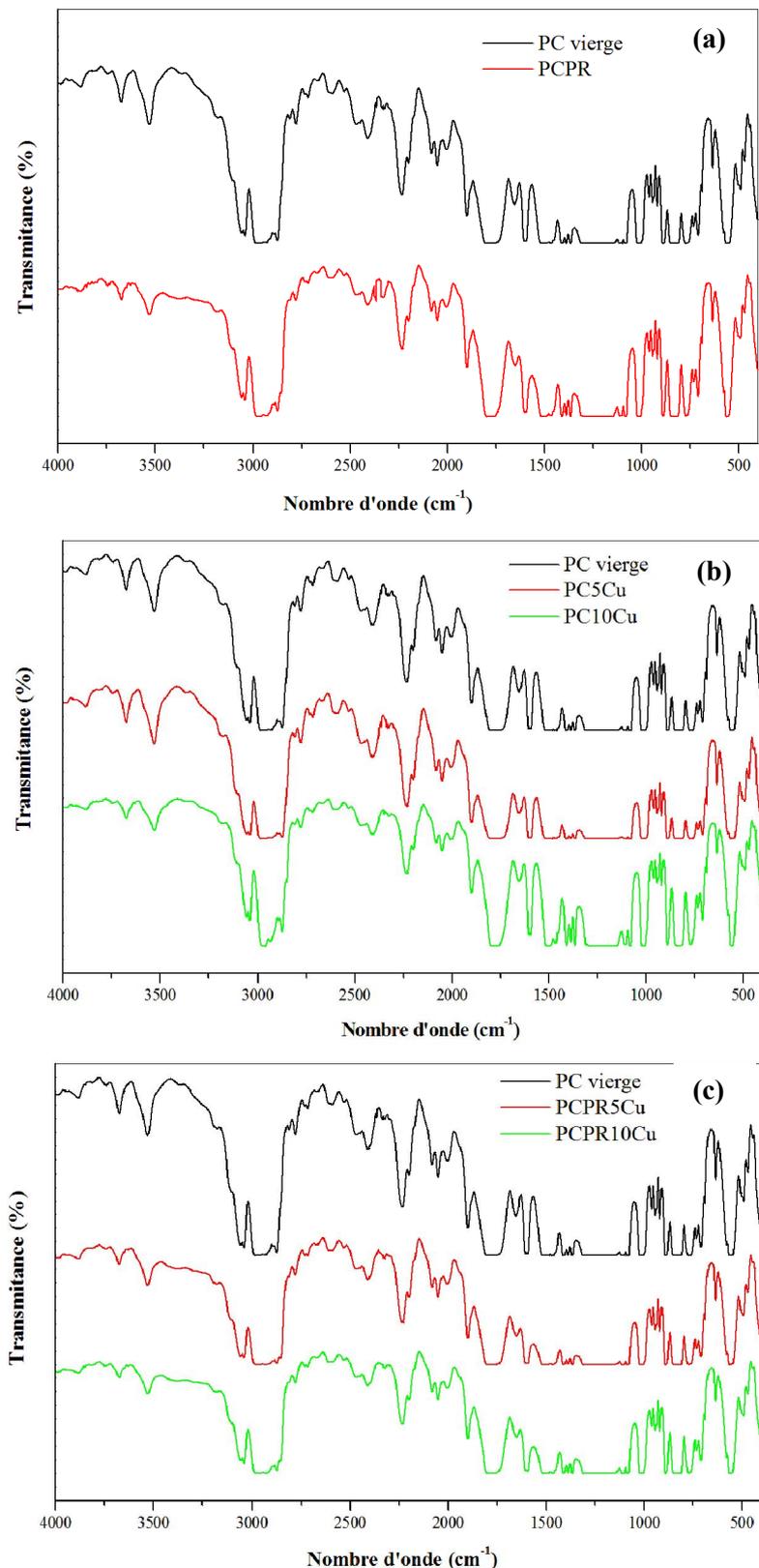


Figure IV.9. Spectre IRTF du PC vierge et ses composites : a) PC et PCPR, b) PCCu, c) PCPRCu.

IV.2.2. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Afin d'étudier l'effet de l'augmentation du taux de charge Cu ou l'ajout de la paraffine sur les propriétés thermiques du PC, des analyses DSC ont été effectuées sur les formulations PC vierge, paraffine, PCPR et PCPRCu. Les figures IV.10 et IV.11 résument leurs propriétés thermiques.

Tout d'abord, la paraffine a été étudiée seul et les thermogrammes sont présentés sur la figure IV.10. Pendant le chauffage, la paraffine a montré un pic endothermique à environ 5 °C correspondant à sa fusion avec une enthalpie de fusion de 166,46 J/g. Lors du refroidissement, deux pics exothermiques correspondant à la cristallisation ont été observés. La séparation de la cristallisation en deux étapes est due à différents mécanismes de nucléation induits par la microencapsulation [56]. Le premier pic de cristallisation est apparu à environ -18 °C et le second principal à environ -2 °C. L'enthalpie de cristallisation était de 161,8 J/g. Des résultats similaires ont été obtenus par **Marchetti et col.** [57].

Malgré les très bonnes propriétés de stockage de ce matériau, une surfusion de 8.98 °C est observée. Sur la courbe de flux présentée en Figure IV.10, on définit la surfusion par l'écart entre le maximum du pic en chauffage (correspondant à la fusion complète du matériau, d'après **Wunderlich** [58]), et le début du pic en refroidissement (correspondant au début de la solidification). Ce degré de surfusion dépend de la vitesse de refroidissement du matériau. Ici, un refroidissement de 10 °C/min a été imposé à l'échantillon. Le degré de surfusion est fonction de la vitesse de refroidissement et qui a été étudiée en détail par **Kousksou et col.** [59]. On observe aussi un phénomène intéressant présent uniquement lors du refroidissement avec l'apparition de deux pics exothermiques. Il est probable que ce phénomène soit lié à la composition de la paraffine. Ces matériaux sont en effet généralement composés de différentes molécules d'hydrocarbures. Ainsi, les différents composants peuvent avoir une même température de fusion mais des degrés de surfusion différents. On observe bien le caractère fortement exothermique du second pic.

Ensuite, les formulations PC, PCPR, PCPRCu ont été étudiés, et les thermogrammes ont été superposées sur la figure IV.11. Ces thermogrammes ont été obtenues après un premier chauffage à 50 °C et un refroidissement à -50 °C sous 10 °C/min (pour tous les échantillons contenant PR). Pour le PC, l'histoire thermique a été effacée par un premier chauffage à 180 °C et un refroidissement ultérieur jusqu'à 30 °C. On peut voir que ces composites avaient deux pics et un petit saut. Les deux pics sont dus à la transition de phase solide-solide et au changement de phase solide-liquide de la paraffine dispersée dans les composites. Le petit

saut correspond à la température de transition vitreuse (T_g) du PC qui est apparue à 141,8 °C. Lorsque des microcapsules de PR ont été ajoutées, la T_g du PC a diminué (122,3 °C). La paraffine agit comme un plastifiant (pendant la transformation, les microcapsules ont été cisailées et probablement que certaines d'entre elles ont été ouvertes). L'addition de particules de cuivre a diminué la T_g du PC, ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la conductivité thermique.

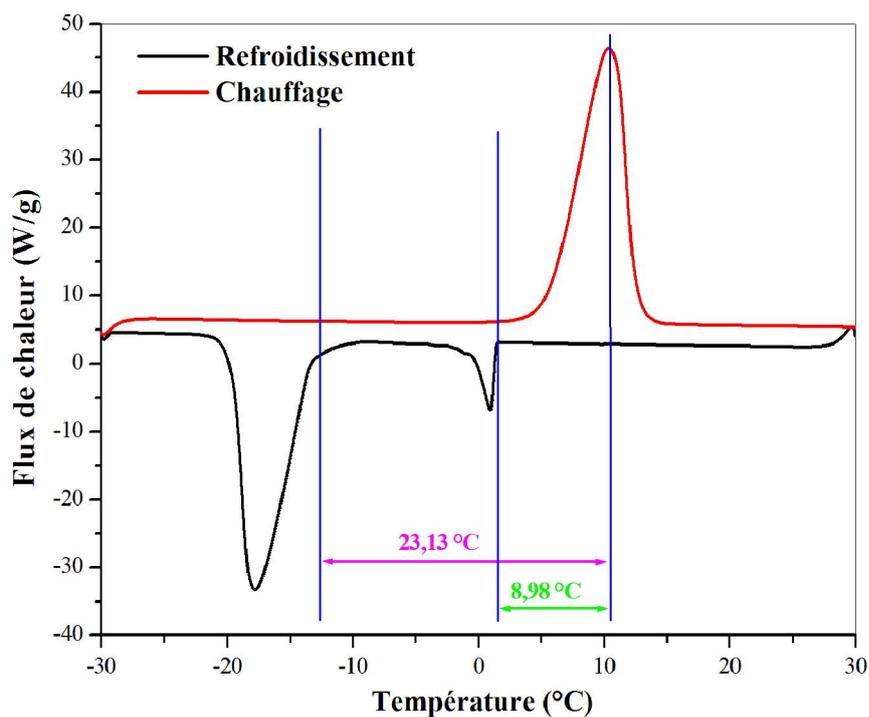


Figure IV.10. Thermogramme de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) de la paraffine.

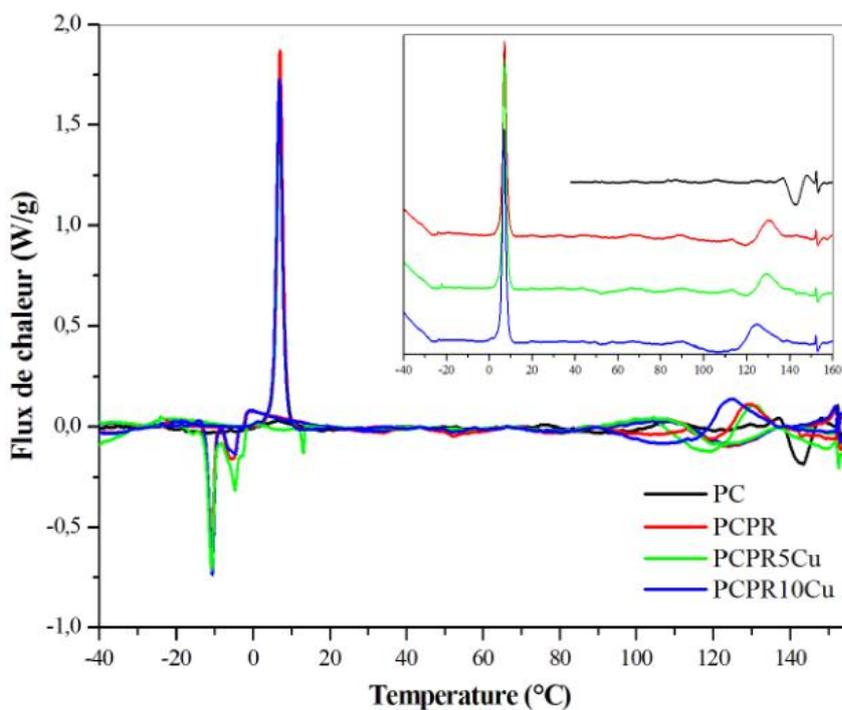


Figure IV.11. Thermogrammes de la calorimétrie différentielle à balayage du PC, PCPR et PCPRCu

IV.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure IV.12 représente les thermogrammes de l'analyse thermogravimétrique (TG-DTG) des formulations PC vierge, PCPR et PC10Cu, après la première trempe. La température correspondant au début de la décomposition (T_d) d'un matériau est essentielle pour évaluer sa stabilité thermique. Les thermogrammes TG montrent une diminution de la stabilité thermique du composite PCPR par rapport à celui du PC vierge. Pour les PC commerciaux, les taux maximum de perte de poids sont proches de 500-520 °C [60]. Différents produits résultent de la pyrolyse du PC, tels que le dioxyde de carbone, les phénols, le diphénylcarbonate et les hydrocarbures C1-C3 [60]. Dans la présente étude, le PC et le PC10Cu ont subi une décomposition en une seule étape, où la dégradation thermique commence à 477,1 °C et 478,2 °C respectivement, en raison de la rupture des liaisons C-C et C-O de la chaîne principale. On constate aussi que la vitesse de dégradation diminue avec l'incorporation du cuivre. Par contre, le composite PCPR montre clairement un processus en deux étapes, indiquant la présence de deux composants. La première étape est la dégradation du MCP (décomposition PR, environ 20 % de perte de masse), qui a lieu entre 379,3 et 410 °C. La deuxième étape correspondant à celle de la matrice PC (environ 60 % de la perte de masse) a lieu entre 455,5 et 511 °C. L'ajout de PR réduit donc la stabilité thermique de la matrice PC dans le composite, ce qui suggère que le mouvement thermique du PC a été amélioré du fait de l'insertion du PR entre les segments de chaînes du PC. Dans le même contexte, **Rezvanpour et col.** [61] ont récemment montré que la dégradation du MCP était commencée après environ 230 °C, et que le MCP était complètement dégradé à des températures supérieures à 400 °C. Les différentes grandeurs extraites des thermogrammes TG-DTG sont résumés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Les grandeurs mesurées lors de la dégradation du PR, PC et ses composites : PCPR et PC10Cu.

Formulation	T_{d1} (°C)	T_{dmax1} (°C)	T_{d2} (°C)	T_{dmax2} (°C)	Résidu à 590 °C (%)
PR	288,9	312,3	-	-	0
PC	-	-	477,1	514,2	24,6
PCPR	379,3	409,1	455,5	481,2	21,7
PC10Cu	-	-	478,2	514,2	32,8

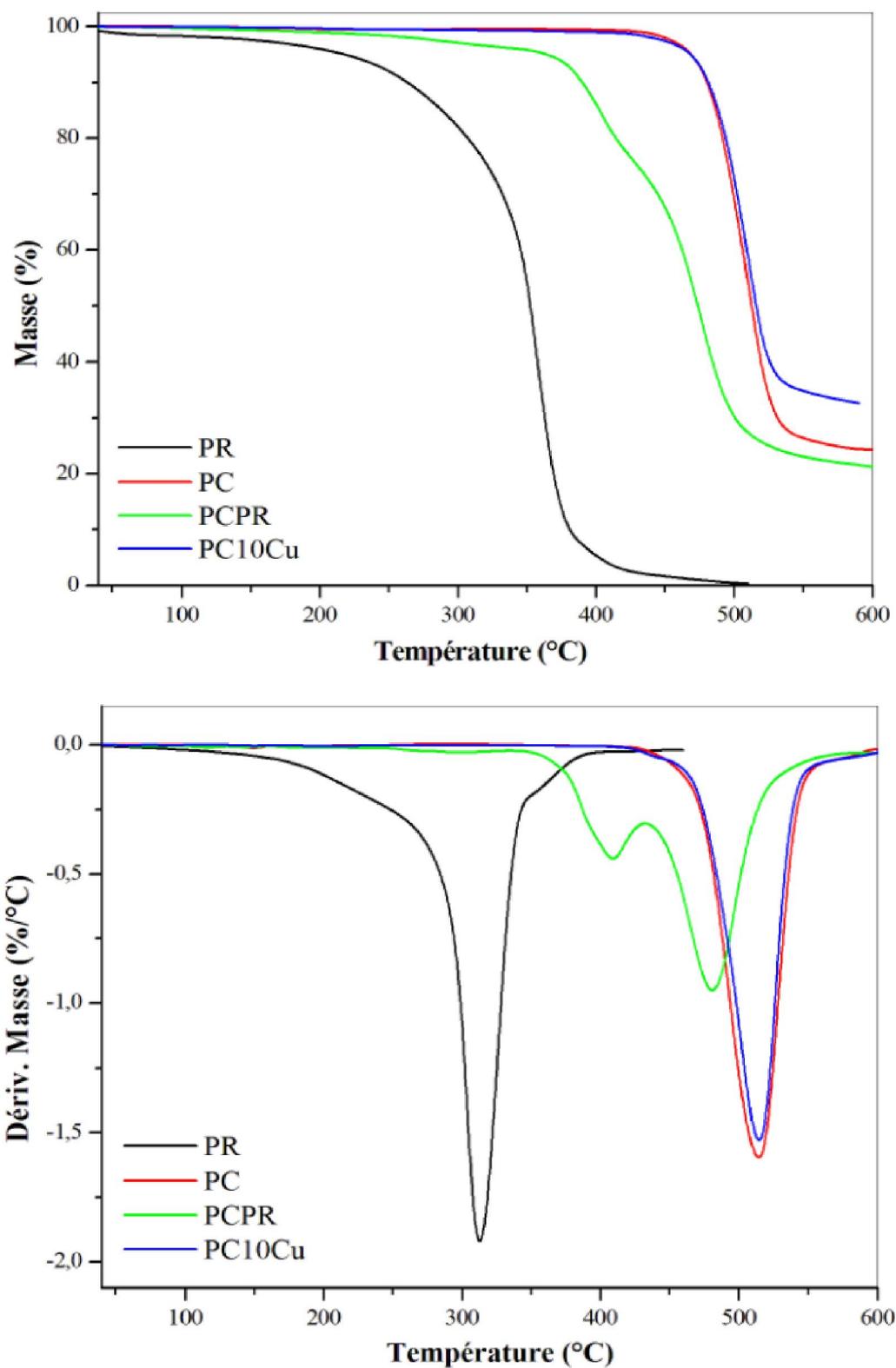


Figure IV.12. Thermogrammes TG-DTG des formulations : PR, PC vierge, PCPR et PC10Cu.

IV.2.4. Propriétés thermophysiques

IV.2.4.1. Conductivité et diffusivité thermique

L'évolution de la conductivité thermique et la diffusivité thermique mesurées pour les différents échantillons en fonction de différentes températures de traitement thermique par les deux méthodes sont reportées sur les figures IV.13 à IV.14 successivement. La conductivité thermique a augmenté lorsqu'on augmente la quantité de cuivre dans le matériau, par contre elle diminue avec l'addition de la paraffine, cela est due à la faible conductivité thermique du PR. Ces résultats attendus montrent qu'il est possible d'accroître significativement les propriétés thermophysiques d'un polymère en incorporant du cuivre et confirment des études récentes.

a. Disque chaud

Des expériences sur disque chaud ont été menées pour étudier l'effet du traitement thermique sur les propriétés thermophysiques du PC vierge, PCPR et PCCu. La figure IV.13 indique que les conductivités thermiques des composites augmentent avec l'ajout de cuivre et diminuent avec l'ajout de la paraffine. Pour les échantillons trempés à 35 °C, il a été trouvé que la conductivité thermique a atteint des valeurs supérieures à celle obtenue pour l'échantillon trempé à 0 °C; cependant, ces valeurs ne dépassent pas celles des échantillons recuits ou préalablement trempés. Le même effet du traitement thermique a été observé sur la diffusivité thermique qui est présentée sur la figure IV.14. Pour l'échantillon PCPR trempé à 0 °C qui présente une valeur de conductivité thermique supérieure à celle de l'échantillon trempé à 35 °C, cela est dû au décalage du mode de relaxation β_1 vers les plus basses températures (0 °C) (figure IV.28), par contre il présente une diffusivité thermique supérieure à celle de l'échantillon trempé à 0 °C, ce qui peut être expliqué par une diminution de la densité induite par l'augmentation du volume libre et une diminution de C_p à cause de l'ajout de la paraffine. Une évolution comparable a été observée sur des composites PC/3% TiO₂. La diminution de la conductivité thermique s'explique par l'existence d'un mode de relaxation en PC observé à 35 °C [26].

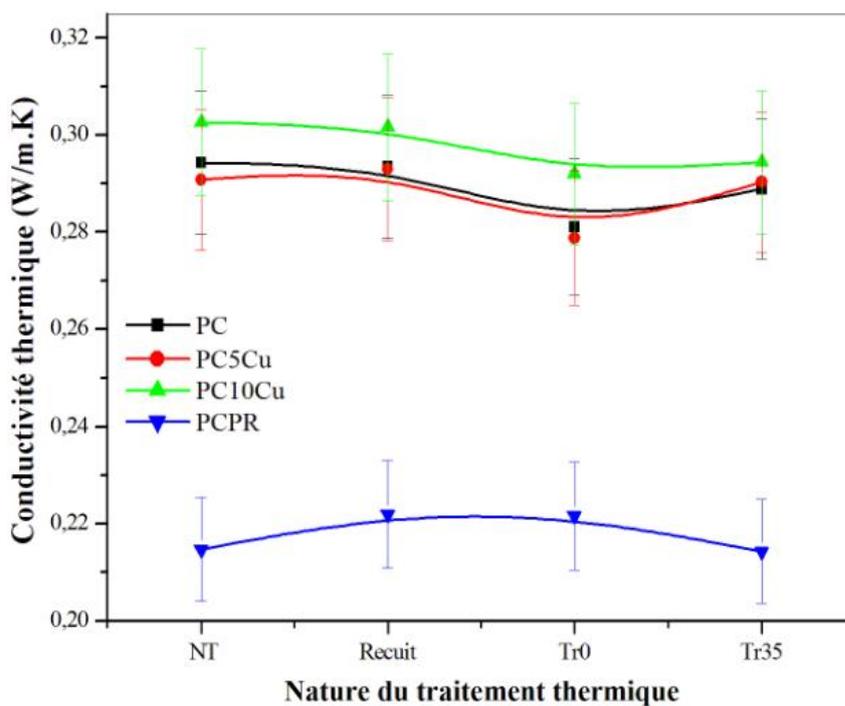


Figure IV.13. Variation de la conductivité thermique du PC, PCPR et PCCu en fonction de la nature du traitement thermique mesurée par disque chaud.

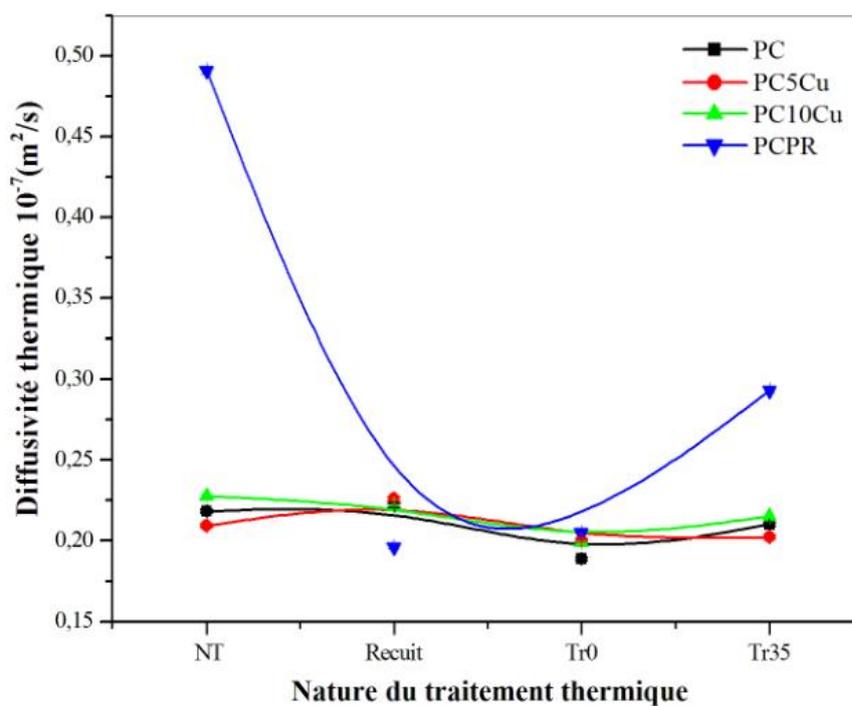


Figure IV.14. Variation de la diffusivité thermique du PC, PCPR et PCCu en fonction de la nature du traitement thermique mesurée par disque chaud.

b. DICO

L'évolution de la conductivité thermique (λ) et de la diffusivité (α) avec différentes températures de traitement thermique mesurées à l'aide des deux méthodes sont comparées et présentées dans les figures IV.15 à IV.18. La conductivité thermique obtenue avec la méthode du disque chaud était systématiquement supérieure à celle obtenue avec la méthode DICO, et les incertitudes étaient comparables autour de 4 %. Concernant la diffusivité, un effet inverse était visible: la diffusivité thermique obtenue avec disque chaud était globalement inférieure à celle obtenue avec la méthode DICO à l'exception de l'échantillon PCPR trempé à 35° C qui présente une valeur supérieure à celle mesurée par DICO, et les incertitudes étaient de l'ordre de 10 %. Pendant les mesures, le transfert de chaleur a existé sur des surfaces plus grandes dans les expériences DICO (toute la surface de l'échantillon), et cela peut avoir évité certaines divergences en raison d'échantillons non homogènes. Cependant, dans les mesures sur disque chaud, le transfert de chaleur n'existait que sur une petite surface, qui peut être influencée par des défauts d'échantillon. D'autre part, les mesures sur disque chaud prennent beaucoup moins de temps que les mesures DICO. Il a été observé que la conductivité thermique du PC était diminuée par l'ajout de PR, pour les échantillons recuits de 0,231 W/m.K pour le PC vierge à 0,200 W/m.K pour le PC contenant 5 % en PR. Cela est dû à la faible conductivité thermique du PR. Ce comportement est en accord avec les valeurs de conductivité thermique du PR et du PC trouvées dans la littérature [3, 14, 19]. Les mêmes tendances sont obtenues avec DICO concernant l'influence du traitement thermique sur les conductivités et diffusivités thermiques. Néanmoins, les incertitudes DICO sont toujours inférieures à celles obtenues par disque chaud, notamment lorsque les conditions expérimentales sont optimisées. C'est pourquoi de petites différences de conductivité thermique et de la diffusivité sont plus visibles avec DICO.

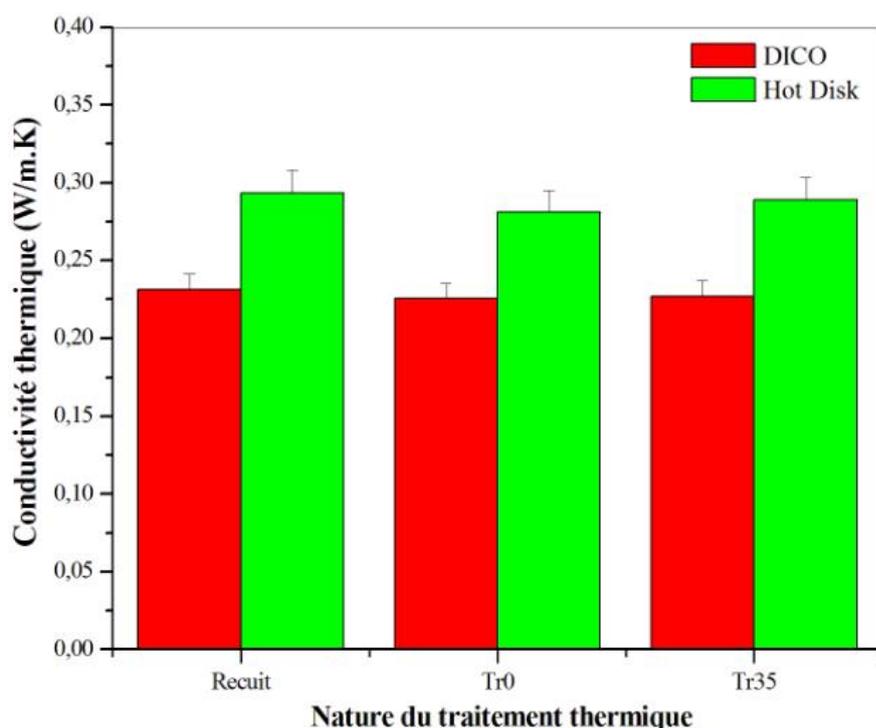


Figure IV.15. Variation de la conductivité thermique du PC mesurée par disque chaud et la DICO en fonction de la nature du traitement thermique.

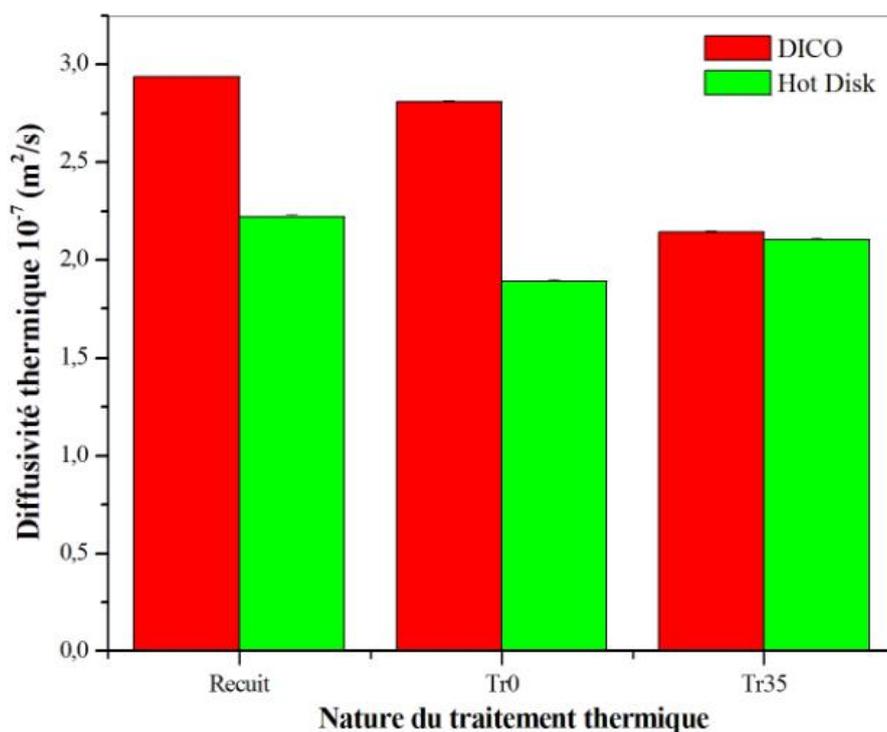


Figure IV.16. Variation de la diffusivité thermique du PC mesurée par disque chaud et la DICO en fonction de la nature du traitement thermique.

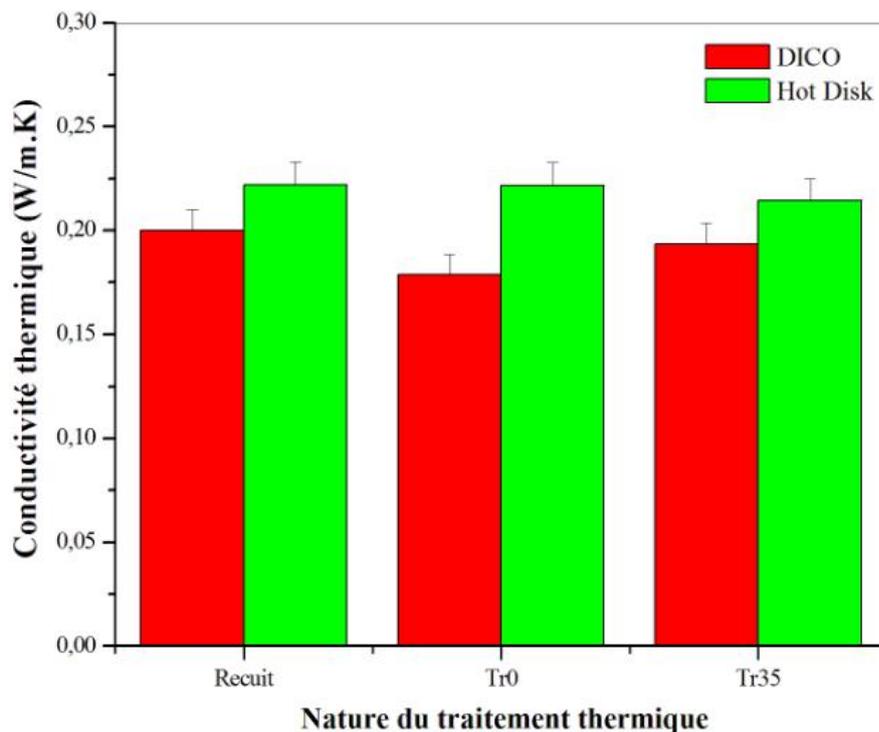


Figure IV.17. Variation de la conductivité thermique du PCPR mesurée par disque chaud et la DICO en fonction de la nature du traitement thermique.

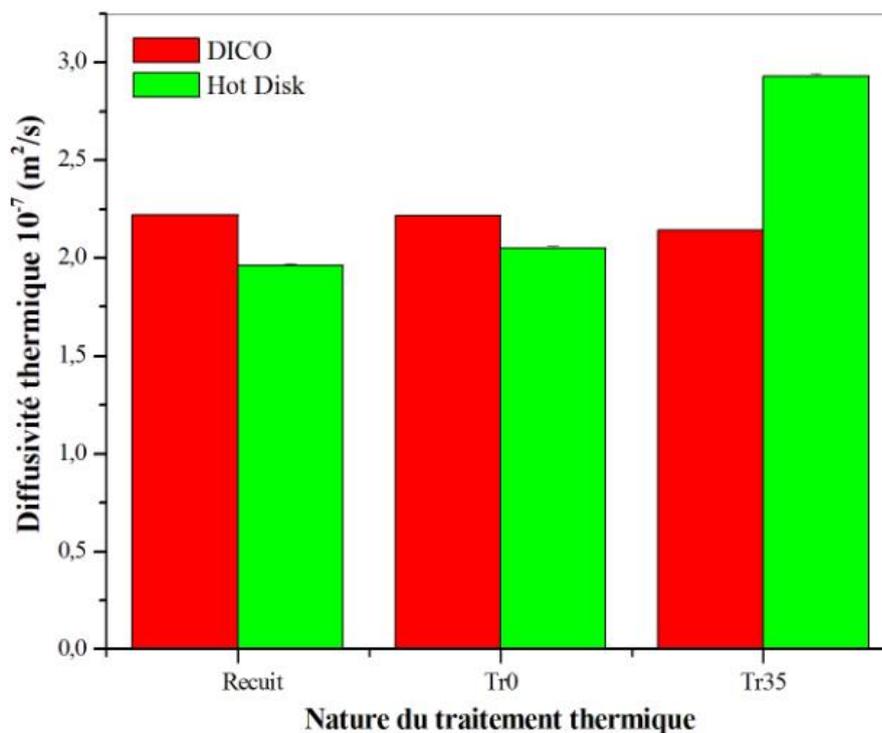


Figure IV.18. Variation de la diffusivité thermique du PCPR mesurée par disque chaud et la DICO en fonction de la nature du traitement thermique.

IV.2.4.2. Capacité thermique

Afin de valider et de confirmer l'effet de l'ajout de charge et celui du traitement thermique sur les paramètres thermophysiques du PC, une étude de la capacité thermique et la différence de température totale a été réalisée pour les formulations PC, PCPR et PCCu avec les différentes concentrations et pour les différents types du traitement thermique.

D'après la figure IV.19 qui présente l'évolution de la capacité thermique en fonction de la nature du traitement thermique, on remarque qu'il y a une légère diminution de la capacité thermique en fonction de l'augmentation de la concentration massique en charges. Concernant l'effet du traitement thermique, pour les échantillons trempés à 35 °C, il a été trouvé que la capacité thermique volumique a atteint des valeurs inférieures à celle obtenue pour l'échantillon trempé à 0 °C; et les valeurs les plus basses sont celles des échantillons recuits. Pour l'évolution de la différence de température totale montrée sur la figure IV.20 on observe qu'elle a présenté le même comportement. Ce qui confirme l'effet du traitement thermique trouvé avec la conductivité thermique.

Les incertitudes relatives sur la valeur de la capacité thermique ou sur celle de la différence de température totale identifiée est de 5 %. On remarque que ces dernières sont plus élevées que celles obtenues sur les valeurs de la capacité thermique. Néanmoins, elles restent tolérables.

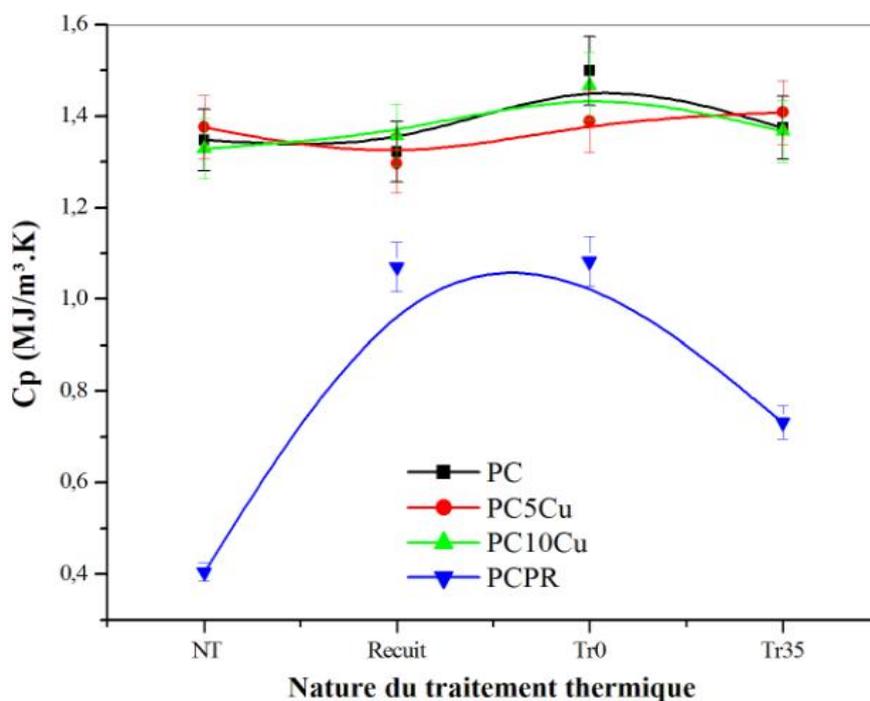


Figure IV.19. Variation de la capacité thermique volumique du PC et ses composites PCPR et PCCu obtenues par disque chaud en fonction de la nature du traitement thermique.

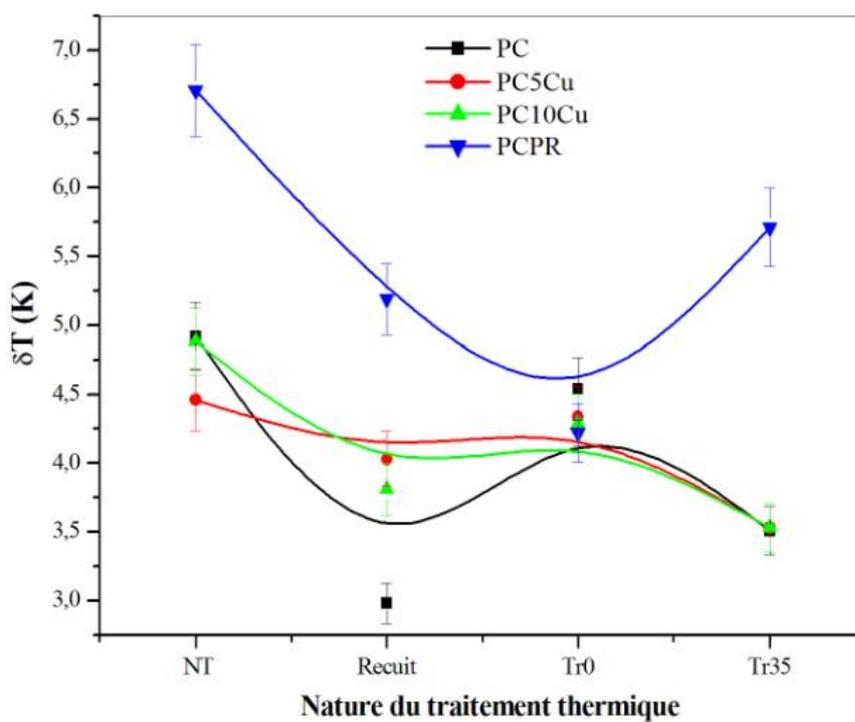


Figure IV.20. Variation de la différence de température totale du PC et ses composites PCPR et PCCu obtenues par disque chaud en fonction de la nature du traitement thermique.

IV.3. Etude des composites à base des polymères semi cristallins

IV.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Les structures chimiques du PE, PEPR, et leurs composites sont analysés en utilisant le spectre IRTF enregistré de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} et ils sont présentés sur les figures IV.21.

La figure IV.21(a) identifie le spectre IRTF du PE et PEPR, le spectre du PE montre les pics d'absorption à 2917 cm^{-1} , 2849 cm^{-1} , 1464 cm^{-1} et 719 cm^{-1} grâce à la même chaîne de groupements CH_2 . Pour le PEPR l'apparition des pics caractéristiques du PR à 2848 cm^{-1} et 2917 cm^{-1} représentent respectivement la vibration d'élongation (symétrique et asymétrique) de la liaison C-H des groupements fonctionnels $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$, ainsi que deux pics faibles et aigus à $1462\text{-}1472\text{ cm}^{-1}$ et deux pics faibles à $718\text{-}887\text{ cm}^{-1}$ qui se produisent des vibrations de déformation de la liaison C-H. Tous les pics du PE sont superposés à ceux du PR [62].

La figure IV.21(b) montre que les composite PE5Cu et PE10Cu ont le même spectre IRTF que PE.

D'autre part, et d'après les figures IV.21 (a) et IV.21 (c), l'intensité du pic caractéristique d'absorption (1464 cm^{-1}) du PE a diminué avec l'apparition des pics caractéristiques d'absorption du PR à $718\text{-}887\text{ cm}^{-1}$ en ajoutant de la paraffine. De plus, il n'y a pas de nouvelles bandes, ni de décalage de bandes significatifs par rapport a PE. Les résultats de l'analyse IR-TF montrent qu'il n'y a pas de réaction chimique entre le PE et les additifs, et que les interactions sont de type physique.

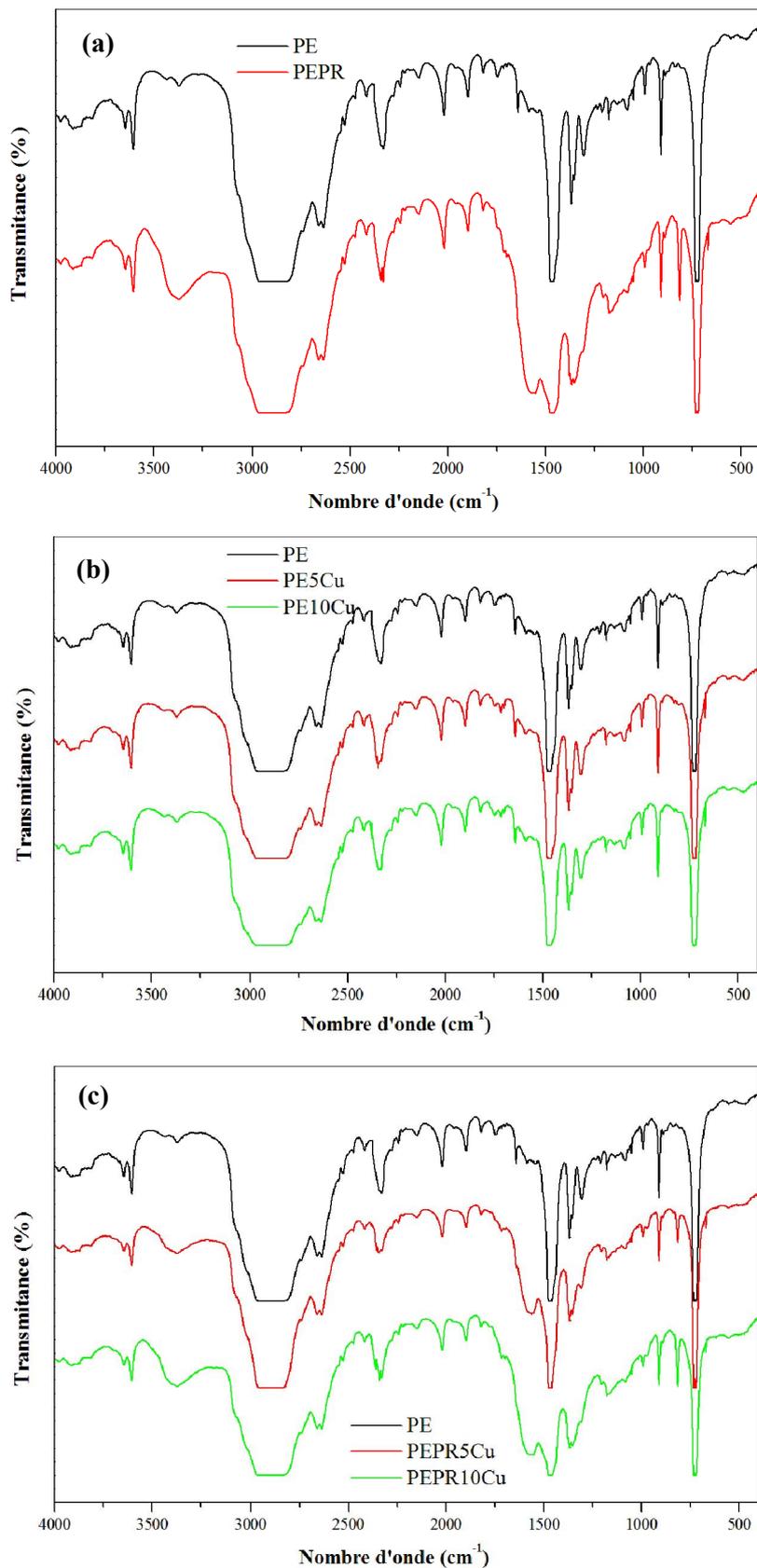


Figure IV.21. Spectre IR-TF du PE et ses composites : a) PE et PEPR ; b) PE et PECu ; c) PE et PEPRCu.

IV.3.2. Propriétés thermophysiques

IV.3.2.1. Conductivité et diffusivité thermique

Après avoir étudié et analysé le comportement thermophysique d'un composite constitué de charges de cuivre ou de paraffine dans une matrice de polycarbonate (amorphe), nous avons voulu vérifier si celui-ci est similaire dans une matrice de PE (semi cristallin). La figure IV.22 illustre la variation de la conductivité thermique des différentes formulations en fonction de la nature du traitement thermique. Une augmentation de la conductivité thermique est observée en fonction de la concentration en charges bien que l'ajout de la paraffine provoque une diminution de la conductivité thermique, cette diminution était attendue, car la conductivité thermique du cuivre est plus importante que celle du PE par contre celle de la paraffine est plus petite. Cependant, on note que les composites recuit possèdent des valeurs de conductivité thermique plus basses que ceux trempés à 0 °C et -20 °C, cette différence est plus marquée pour la forte concentration en charge PE10Cu. Pour le PEPR, la trempe à -20 °C provoque une légère diminution de la conductivité thermique. Sur la figure IV.23 est présentée l'évolution de la diffusivité thermique des composites PECu en fonction de la nature du traitement thermique. Contrairement à l'évolution de la conductivité, une diminution de la diffusivité thermique est observée en fonction du taux de charges. On note que l'effet du traitement thermique sur la diffusivité thermique et la conductivité thermique est identique pour les composite PECu, mais le PEPR recuit possèdent une plus grande diffusivité thermique que les composites trempés.

Les incertitudes relatives sur les valeurs de la conductivité et la diffusivité thermique identifiée sont de 5 %, On remarque que ces incertitudes sont plus élevées que celles obtenues avec la DICO dans le cas du PC.

D'autre part, on note que les incertitudes sur les valeurs de la conductivité et la diffusivité thermique des différents composites sont plus élevées pour le mélange PEPR.

Par ailleurs, les incertitudes relatives sur les mesures de la conductivité et la diffusivité thermique sont supérieures pour les composites PECu par rapport à celles obtenues pour les composites PCCu.

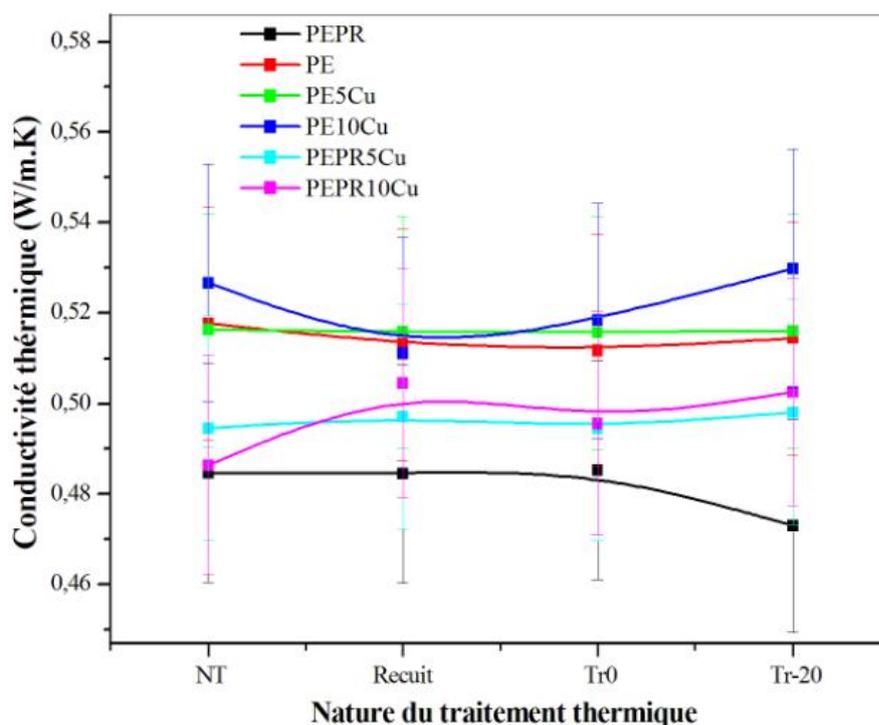


Figure IV.22. Variation de la conductivité thermique du PE et ses différents composites en fonction de la nature du traitement thermique mesurés par disque chaud.

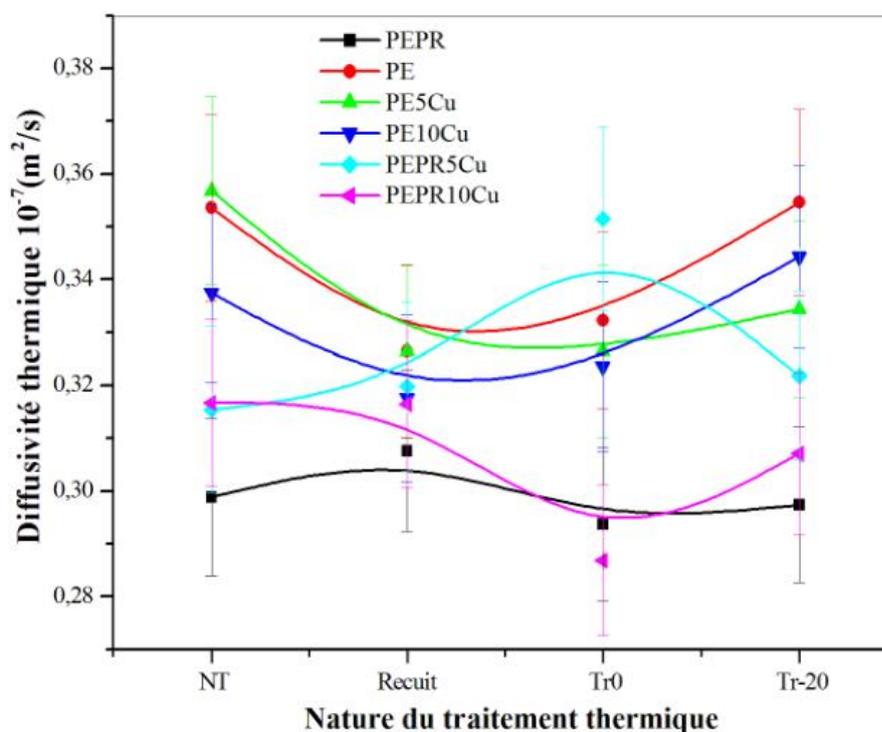


Figure IV.23. Variation de la diffusivité thermique du PE et ses différents composites en fonction de la nature du traitement thermique mesurés par disque chaud.

IV.3.2.2. Capacité thermique et différence de température totale

Comme le cas du PC et ses composites, la capacité thermique et la différence de température totale du PE et ses composites est retrouvée par disque chaud pour but de vérifier le comportement thermophysique de ces derniers. Les variations de la capacité thermique des composites PECu en fonction de la nature du traitement thermique sont présentées sur la figure IV.24. On trouve que C_p diminue avec l'augmentation du taux de charge bien que l'ajout de la paraffine augmente C_p , et contrairement à l'évolution de la conductivité et la diffusivité thermique en fonction de la nature du traitement thermique, les composites PECu recuit possèdent des valeurs de C_p plus élevées que celles des composites PECu trempés à 0 °C et -20 °C, Pour le PEPR et contrairement au comportement de la diffusivité thermique en fonction de la nature du traitement thermique, le recuit et la trempe à -20 °C provoque une légère diminution du C_p mais la trempe à 0 °C provoque une légère augmentation. Ce qui confirme le comportement de la conductivité et la diffusivité thermique. Les variations de la différence de température totale des différents composites en fonction de la nature du traitement thermique sur la figure. IV.25 sont presque similaires à celles de la capacité thermique .

Cependant, les incertitudes sur les valeurs du C_p des différents composites sont très proches.

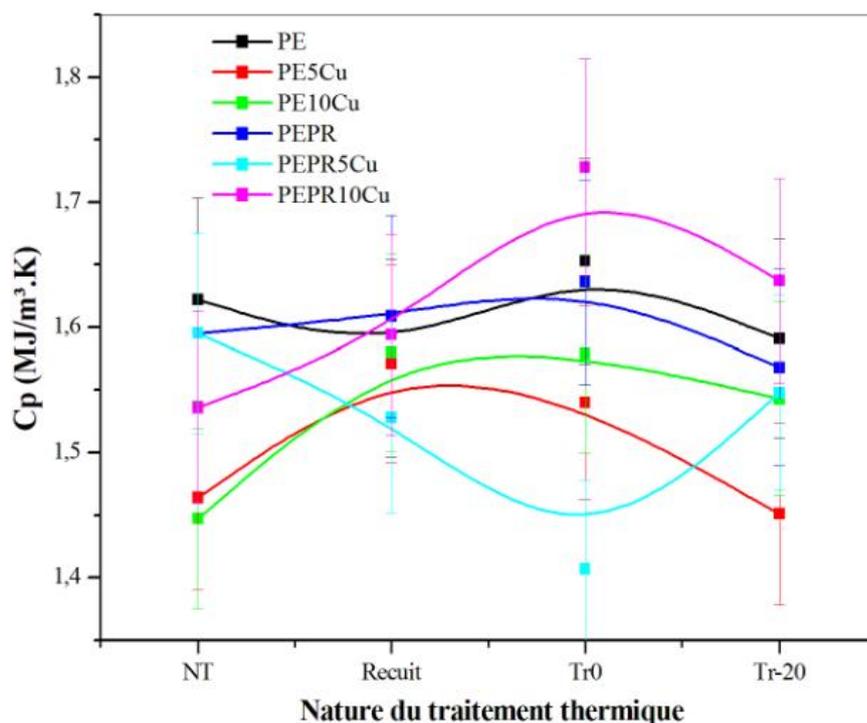


Figure IV.24. Variation de la capacité thermique volumique du PE et ses composites en fonction de la nature du traitement thermique.

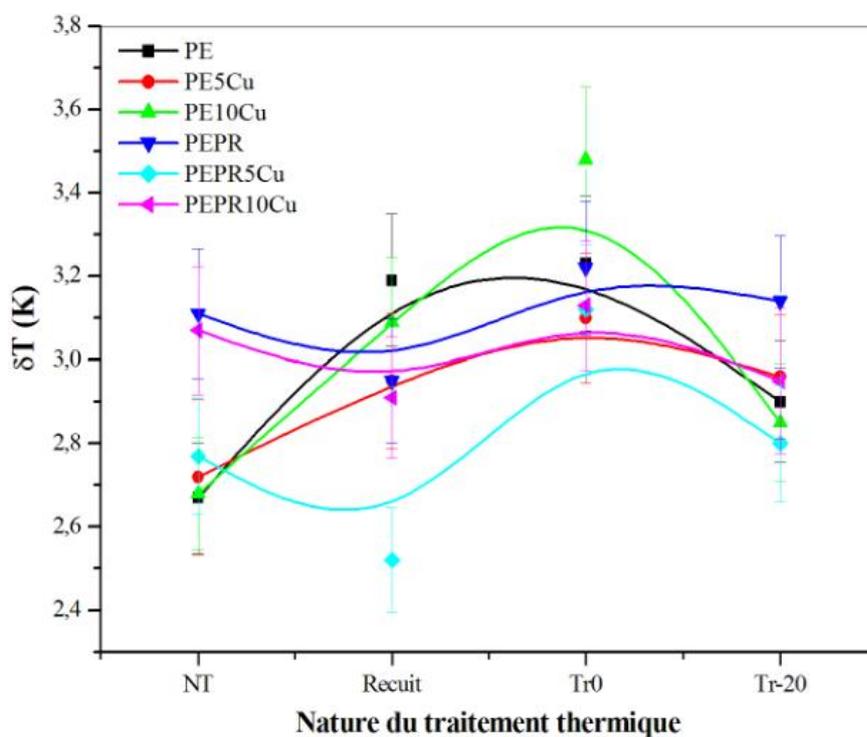


Figure IV.25. Variation de la différence de température totale du PE et ses composites en fonction de la nature du traitement thermique.

IV.3.3. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

Les thermogrammes DSC du PE et ses composites sont présentés sur la figure IV.26. Dans le tableau IV.2 sont donnés les différentes valeurs de l'enthalpie de fusion ΔH_f , les températures de fusion ainsi que les taux de cristallinité. La température de fusion, correspondant au maximum du pic se situe entre 132 °C et 133 °C pour les différentes formulations. La présence d'un seul pic de fusion pour chacun des thermogrammes des composite PECu, montre la présence d'une seule phase cristalline, mais avec les échantillons qui contiennent de la paraffine il y a deux pics de fusion ce qui implique la présence de deux phases cristallines. Une légère augmentation des points de fusion des composites PECu a été trouvée par rapport à celle du PE, ce qui indique une structure cristalline plus parfaite, par contre la paraffine provoque une diminution ce qui prouve son effet plastifiant, les composites PEPRCu présentent une T_f inférieure à celle du PEPR. L'enthalpie de fusion du PE était estimée de 193.12 J/g est le plus élevé parmi les autres échantillons, Le PEPR et les composites contiennent 5 et 10 % de Cu présentant une enthalpie de fusion de 180.06 J/g, 186.01 J/g et 181.30 J/g respectivement, tandis que L'enthalpie de fusion des échantillons contiennent 5 % en PR et diverses concentrations de Cu montre l'enthalpie la plus faible. On peut supposer que 10 % en Cu présentent les meilleures caractéristiques conductrices thermiques. Les enthalpies de cristallisation des composites sont très proches des valeurs obtenues pour les enthalpies de fusion. Des résultats similaires ont été rapportés par **Sari et Karaipekli** [63]. Le taux de cristallinité est calculé à partir du rapport de l'enthalpie de fusion (ΔH_f) à l'enthalpie de fusion du polymère 100 % cristallin ($\Delta H_f^\circ = 273$ J/g) [64]. D'un autre côté on peut confirmer que le taux de cristallinité des composites avec 5 et 10 % en Cu est supérieur à celui du PE. Ceci est dû au fait que le Cu dispersé dans la matrice PE peut favoriser la nucléation hétérogène. Généralement, le Cu affecte le degré de cristallinité de la matrice polymère à travers les processus de nucléation et de croissance des cristaux. Avec l'ajout de Cu dans la matrice PE, les particules de Cu en tant que noyaux hétérogènes efficaces pourraient faciliter le processus de nucléation, ce qui entraîne l'augmentation du degré de cristallinité des composites. Par contre, la diminution du taux de cristallinité du PEPR et des composites qui contiennent de la paraffine confirme son rôle plastifiant.

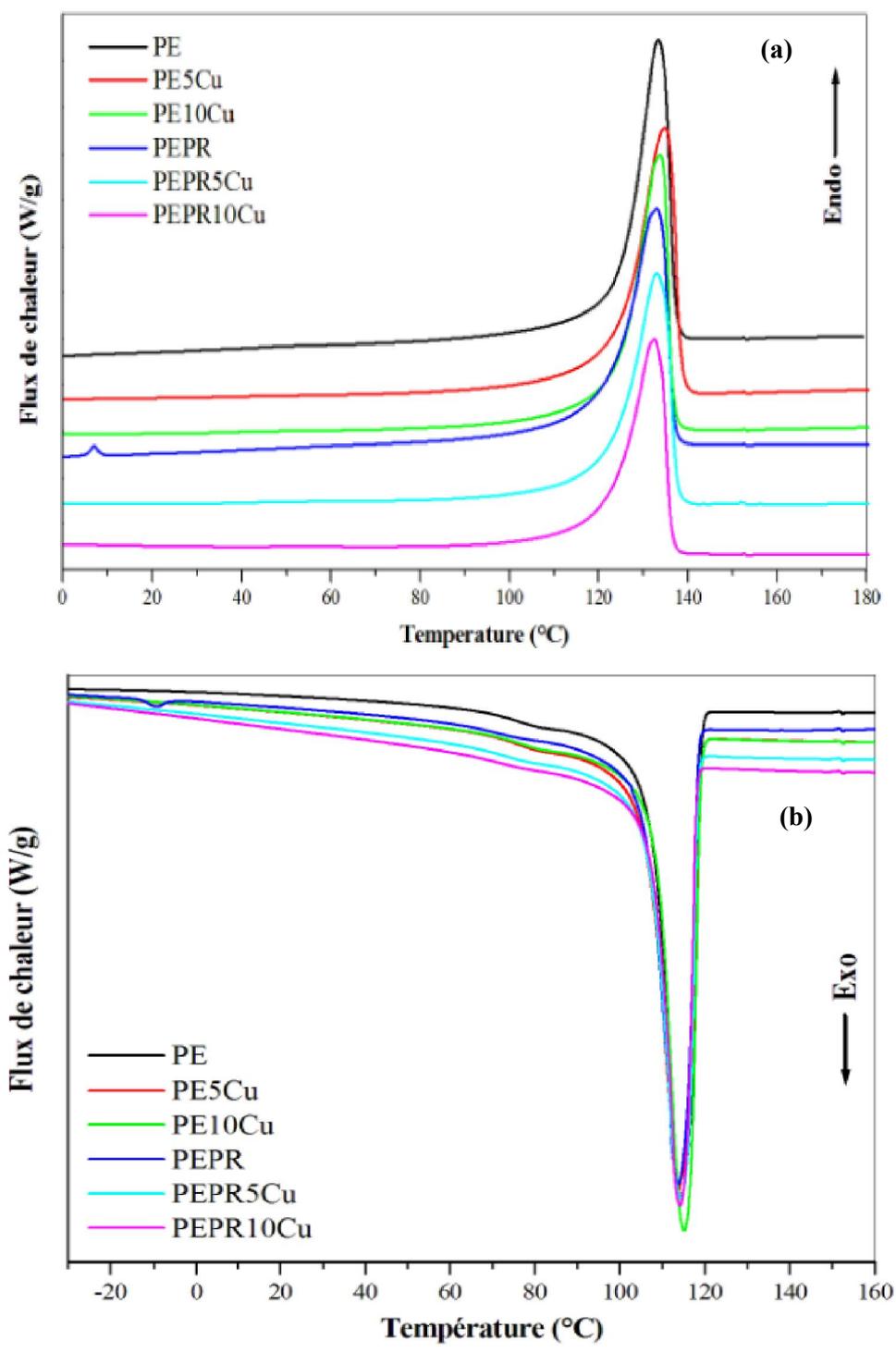


Figure IV.26. Thermogrammes DSC du PE et ses composites PEPR, PECu et PEPRCu: (a) Chauffage ; (b) Refroidissement.

Les paramètres résultants de l'analyse calorimétrique différentielle à balayage sont résumés dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Les propriétés thermiques du PE et ses composites PEPR, PECu et PEPRCu.

Formulations	T _f (°C)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	ΔH _c (J/g)	X _c (%)
PE	133,39	114,43	193,12	190,42	70,73
PE5Cu	134,88	113,92	186,01	183,62	71,72
PE10Cu	133,35	115,27	181,30	180,42	73,78
PEPR	132,73	113,83	180,06	179,17	69,42
PEPR5Cu	132,96	114,36	174,73	177,03	71,11
PEPR10Cu	132,24	114,36	150,37	157,79	64,80

IV.3.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La figure IV.27 illustre les thermogrammes (TG-DTG) du PR, PE et ses composites, les températures de début de décomposition, la température de dégradation maximale T_{dmax} et les résidus correspondants détaillés dans le tableau IV.3. La décomposition de la paraffine commence à plus de 250 °C et se termine à environ 400 °C, le PE vierge a la stabilité thermique la plus élevée et sa décomposition commence à 453,50 °C, l'introduction du Cu provoque une diminution de la température de début de décomposition et ça se déroulent en une seule étape, mais dans le cas du PEPR et des composites contiennent de la paraffine, ce processus se déroule en deux étapes, la première est liée à la décomposition de la paraffine et la seconde au PE. Ce comportement de dégradation est typique des mélanges non miscibles dont les composants ont des températures de décomposition très différentes, et leur stabilité thermique est inférieure à celle du PE et celle des composites PECu mais leur plage de décomposition s'est élargie par rapport à celui du PE. **Xiang et Drzal** [65] ont suggéré que c'est probablement que le Cu améliore l'interaction de liaison physique entre les molécules PR pour augmenter la résistance à la chaleur des composites. Les résultats indiquent que Cu est un additif approprié pour améliorer la stabilité thermique des composites. Un comportement similaire se retrouve dans le cas des mélanges de PE et le stearyl alcool [44]. Deux pics apparaissant dans les thermogrammes DTG des composites PEPR et PEPRCu sont attribués à la décomposition du PR et du PE respectivement. D'un autre côté, les pourcentages de perte de masse peuvent être clairement corrélés à la quantité initiale de composants des composites,

à 500 °C. Le PE, PR et le PEPR ont été complètement décomposés thermiquement. Par contre, dans le cas des composites PE5Cu, PEPR5Cu, PE10Cu et PEPR10Cu, le Cu n'est pas affecté et leur pourcentage de résidus était de 5 %, 7 %, 10 % et 15 %, respectivement. La perte de masse diminue avec l'augmentation du taux des additifs, ce qui implique que Cu sert non seulement à améliorer la conductivité thermique mais également à prévenir la migration de la paraffine. D'autre part, on constate que la vitesse de dégradation diminue tout en incorporant le PR, le Cu ou bien les deux ensembles. Des résultats similaires sont trouvés dans la littérature [66, 67].

Les différentes grandeurs extraites des thermogrammes (TG-DTG) sont résumés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Les grandeurs mesurées lors de la dégradation du PR, PE et ses composites PEPR, PECu et PEPRCu.

Formulation	T _{d1} (°C)	T _{dmax1} (°C)	T _{d2} (°C)	T _{dmax2} (°C)	Résidu à 540 °C (%)
PR	288,9	312,9	-	-	0
PE	-	-	453,50	485,87	0
PEPR	-	396,51	447,42	486,77	0
PE5Cu		-	441,63	485,87	2,7
PE10Cu	-	-	435,05	482,10	7,8
PEPR5Cu	-	404,00	439,74	486,77	5,3
PEPR10Cu	-	398,41	439,74	487,66	16,8

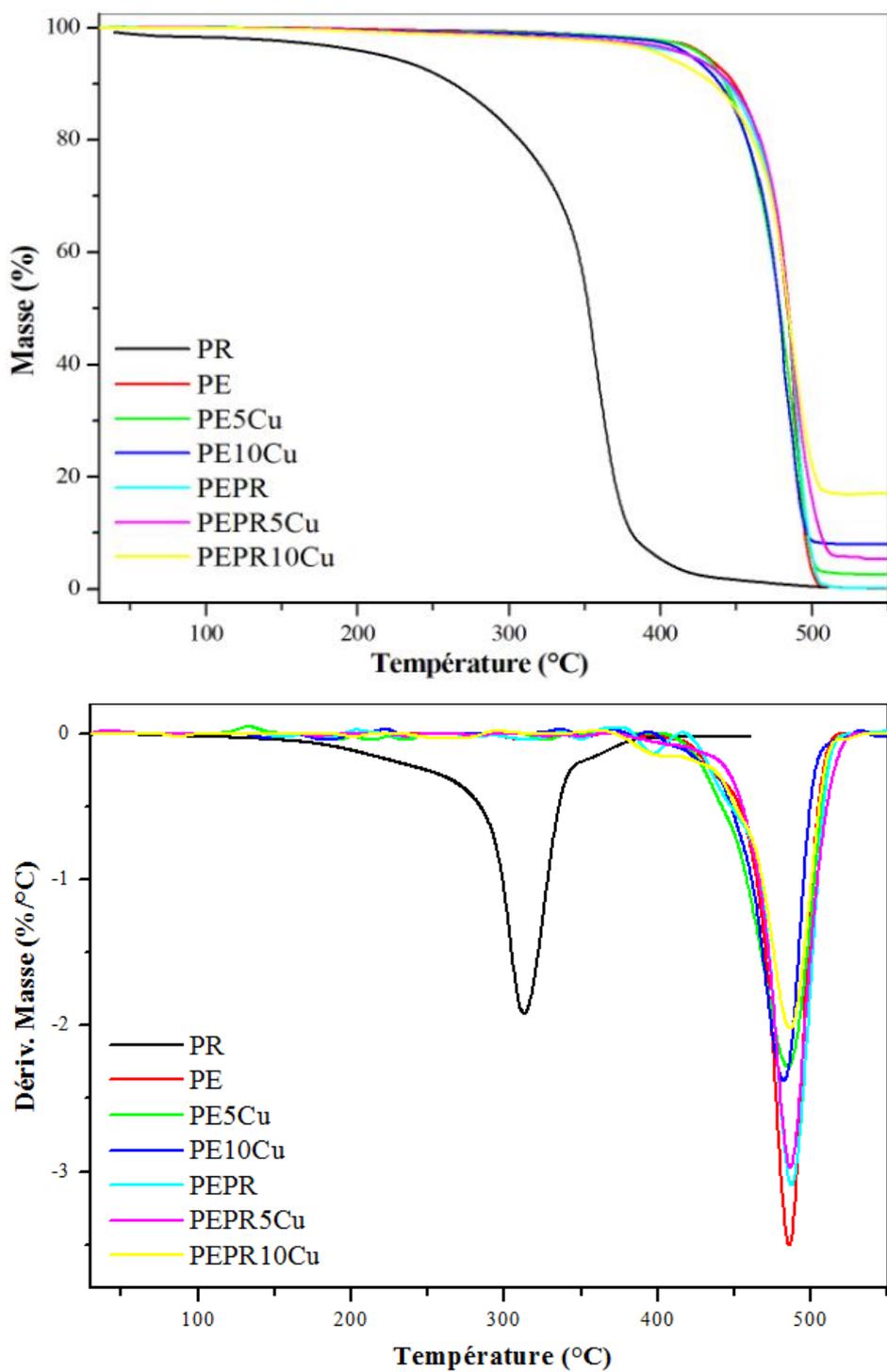


Figure IV.27. Thermogrammes TG-DTG du PR, PE et ses composites PEPR, PECu et PEPRCu.

IV.4. Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les propriétés mécaniques dynamiques comme le module de stockage (E'), le module de perte (E'') ainsi que le facteur de perte ($\tan\delta$) du PC et PCPR sont évaluées à une gamme de température allant de - 150 à 160 °C. L'analyse mécanique dynamique a été réalisée afin d'étudier les différents modes de relaxations existants, d'évaluer les changements possibles dans la température de transition vitreuse du PC avec l'ajout de la paraffine, également pour étudier la miscibilité entre ces deux composants et confirmer les résultats trouvée par DSC et IR-TF. Malheureusement, il n'a pas été possible d'analyser la paraffine pure par DMA car elle était trop fragile. La tangente de perte de PC recuit et PCPR est représentée en fonction de la température sur la figure IV.28. Dans le cas du PC recuit, On observe trois modes de relaxation moléculaires. Ils ont été nommés α , β_1 et γ de haute à basse température, chaque mode de relaxation visible sur les courbes de $\tan\delta$ correspond à une baisse du module de stockage E' . La baisse associée à la relaxation γ à -97 °C est observée entre -130 °C et -50 °C. Le mode de relaxation α à 144,5 °C sur les courbes de $\tan\delta$ correspond à la transition vitreuse et est associé à une diminution brusque du module de stockage E' , un pic β_1 apparaît à environ 35 °C, Comme ce dernier a été refroidi très lentement, aucune contrainte résiduelle n'est présent à l'intérieur de cet échantillon. La plupart du temps, ce pic n'est pas mis en évidence par les études DMA sur PC. De plus, **Sacher et col.** [68] ont montré que la rigidité des chaînes PC entraîne des pertes secondaires de faible ampleur, nécessitant un équipement sensible pour leur observation.

Lee-Sullivan et col. [69] ainsi que d'autres auteurs ont observé ce pic et ont conclu qu'il était insensible à l'histoire thermique, insaisissable et insensible au vieillissement thermique. L'origine de cette mode de relaxation reste flou; il est simplement décrit comme étant dû à des mouvements segmentaires de longueur intermédiaire, c'est-à-dire entre des mouvements à longue chaîne se produisant à la transition vitreuse et des mouvements à chaîne courte responsables de la relaxation γ .

Matsuoka [70] a décrit la relaxation α comme étant due à des mouvements coopératifs coordonnés entre approximativement sept à dix conformères étroitement compactés, c'est à dire deux ou trois unités de répétition, bien que les unités ne fassent pas nécessairement partie de la même chaîne. Il a aussi décrit l'unité responsable de la relaxation γ à -100°C comme étant approximativement de la même taille que l'unité de répétition du PC qui consiste en trois segments flexibles distincts ou conformères, chacun étant capable d'effectuer une rotation indépendante. D'après **Varadarajan et col.** [71], le pic γ est composé d'un

recouvrement de trois pics, γ_1 , γ_2 , et γ_3 , dans l'ordre décroissant de la température avec γ_1 qui implique le mouvement de phénylène, γ_2 la combinaison du mouvement du carbonate et du phénylène et γ_3 qui résulte du mouvement du groupement carbonate.

Dans le cas du PCPR trois relaxations sont visibles. La première (α) localisée à 123 °C proche de Tg de PC avec une diminution dans l'aire du pic et un décalage vers les plus basses températures par rapport à celle du PC recuit, Ce fait révèle que la mobilité des chaînes est affectée de manière significative par la présence de la paraffine, donc la plastification du PC est améliorée par la paraffine ce qui confirme les résultats trouvés par DSC. La deuxième relaxation γ avec une diminution dans l'intensité du pic. Et on remarque l'absence du pic β_1 contrairement au PC recuit car Le mode de relaxation β_1 est sensible aux traitements thermiques [26]. L'apparition du pic de fusion de la paraffine vers 5 °C et l'absence du pic qui correspond au Tg de la paraffine confirme qu'il y a une miscibilité partielle entre les deux composants du mélange. Ces résultats sont en accord avec les travaux obtenus par IR-TF.

L'évolution du module de stockage E' du PC recuit et PCPR est représenté en fonction de la température sur la figure IV.28. Le module E' diminue brusquement en passant par la région de transition vitreuse du PC recuit est accompagné par l'apparition du maximum du $\text{Tan}\delta$ qui correspond à l'activation de la mobilité moléculaire au passage de la transition vitreuse. On constate que la présence de la paraffine confère plus de diminution au module de stockage E' et ce qui indique son effet plastifiant. Il est possible d'identifier deux types de comportement autour de 5 °C qui pourraient être considérés comme la température de fusion de la PR et ça se voit très bien sur la courbe du module de perte E'' sous forme d'un pic à 5 °C. La paraffine à l'état solide, inférieure à 5 °C, immobilise les chaînes polymères. Cependant, après la fusion de la paraffine, la diminution du module est plus prononcée.

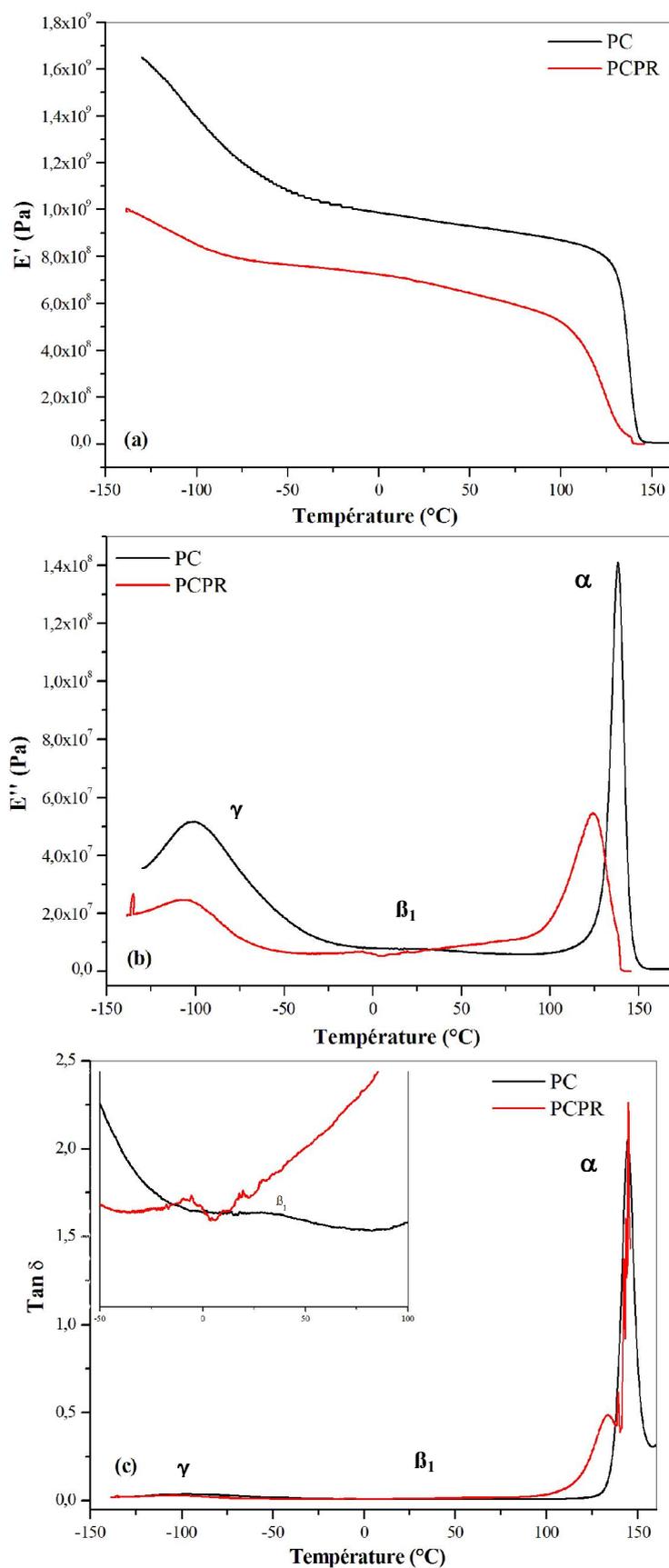


Figure IV.28. Courbes DMA du PC recuit et du PCPR : (a) le module de stockage E' ; (b) le module de perte E'' ; (c) le facteur de perte $\tan \delta$.

Conclusions générales

Conclusions générales

Dans cette étude, les composites PCPRCu et PEPRCu ont été synthétisés comme un nouveau matériau à changement de phase stable pour le système d'énergie thermique. Dans les composites, PR est le matériau à changement de phase pour stocker et libérer l'énergie thermique, le PC et le PE sont utilisés comme des matériaux de support pour éviter les fuites, par contre le Cu sert non seulement à améliorer la conductivité thermique mais également à prévenir les fuites.

L'additif Cu n'a pas d'influence sur la stabilité chimique des composites sur la base des résultats de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR et la compatibilité chimique entre la paraffine et les matrices polymères est bonne.

D'après les résultats de la DSC, l'ajout de la paraffine provoque une diminution de la température de transition vitreuse du PC et une diminution de la température de fusion du PE. Le processus de solidification de la PR implique deux changements de phase: transition liquide-solide et transition solide-liquide et cela apparaissait avec les composites également. L'addition de particules de cuivre a diminué la T_g du PC et a augmenté la T_f du PE ce qui indique une structure cristalline plus parfaite. L'enthalpie de fusion du PE était estimée de 193.12 J/g est le plus élevé parmi les autres échantillons, Le PEPR et les composites contiennent 5 et 10 % de Cu présentant une enthalpie de fusion de 180.06 J/g, 186.01 J/g et 181.30 J/g respectivement, tandis que L'enthalpie de fusion des échantillons contenant 5 % en PR et différentes concentrations de Cu montre l'enthalpie la plus faible.

L'ATG révèle que la paraffine diminue la stabilité thermique des polymères mais leur plage de décomposition s'est élargie et se déroule en deux étapes. L'introduction du Cu provoque une diminution de la température de début de décomposition mais le taux de migration diminue en augmentant le taux de Cu dans le MCPS.

D'après les résultats obtenus par la DMA et en absence des contraintes résiduelles (trempé en dessous de T_g), une relaxation moléculaire β_1 a été observée à approximativement 35°C sur l'échantillon recuit; la mobilité des chaînes est affectée de manière significative par la présence de la paraffine vue le décalage du pic α vers les plus basses températures par rapport à celle du PC recuit,

En combinant les résultats obtenus par DSC et par DMA, nous pouvons conclure que la paraffine joue le rôle d'un plastifiant.

Les propriétés thermophysiques du PC pur pour différentes températures de trempe au-dessus et en dessous de T_g et des composites PCPRCu et PCPRCu ont été présentées et analysées. Le minimum de densité atteint après une deuxième trempe s'explique par l'augmentation de la résistance de contact thermique sous l'effet du grand volume libre au début de la relaxation. En absence de contraintes résiduelles, la trempe à une température correspondant au mode de relaxation du polymère augmente la résistance de contact thermique et diminue les valeurs de conductivité thermique et de diffusivité thermique par rapport à l'échantillon recuit, ce comportement inhabituel était lié à l'existence d'un mode de relaxation β_1 localisé autour de 35 °C. Nous avons noté que les valeurs de la conductivité et de la diffusivité thermique variaient en fonction de la concentration des charges et que l'ajout de la paraffine provoque une diminution de la conductivité thermique. Les valeurs obtenues par DICO ne sont pas en accord avec celles obtenues par disque chaud mais l'évolution en fonction du traitement thermique présente des tendances similaires.

La capacité thermique volumique et la différence de température totale du PE, PC et leurs composites sont retrouvée par disque chaud. Les valeurs de la capacité thermique volumique et la différence de température totale se comporte dans l'ensemble contrairement à l'évolution de la conductivité et la diffusivité thermique en fonction de la nature du traitement thermique.

Enfin, nous avons mis en évidence l'influence du traitement thermique des composites sur les propriétés thermophysique des composite PEPRCu. Inhabituellement le recuit n'entraîne pas de variation importante de la conductivité thermique et cela peut être du a un mauvais choix des conditions de traitement du recuit.

Il est conclu que le Cu peut améliorer efficacement la conductivité thermique et la stabilité thermique du MCPS. Comme décrit à la fin, les composites PEPR avec l'additif de Cu ont les caractéristiques d'une excellente stabilité, enthalpie à changement de phase élevé et conductivité thermique élevée, ce qui garantit l'application prometteuse du système de stockage de chaleur latente.

Perspectives

Pour compléter et développer mieux cette étude, nous recommandons:

- Réaliser des MCPS avec des taux de charge plus élevé et en pourcentage volumique plutôt qu'en pourcentage massique.
- Modifier les conditions du traitement thermique.
- Etudier l'effet du traitement thermique des MCPS et leurs composants purs sur les propriétés thermiques et mécaniques.
- Mesure des C.R par la méthode d'enlèvement de couche.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S. M. Lebedev et O. S. Gefle, « **Evaluation of electric, morphological and thermal properties of thermally conductive polymer composites** ». Applied Thermal Engineering, (2015), Vol. 91, pp. 875-882.
- [2]: H. Ebadi-Dehaghani et M. Nazempour, « **Thermal Conductivity of Nanoparticles Filled Polymers** ». **In:** A. Hashim, « **Smart Nanoparticles Technology** ». InTech Publisher, Rijeka, Croatia, (2012), pp. 519-540.
- [3] J. Jaguemont, N. Omar, P. Van Den Bossche et J. Mierlo, « **Phase-change materials (PCM) for automotive applications: A review** ». Applied Thermal Engineering, (2018), Vol. 132, pp. 308-320.
- [4] F. Kuznik, D. David, K. Johannes et J. J. Roux, « **A review on phase change materials integrated in building walls** ». Renewable and Sustainable Energy Reviews, (2011), Vol. 15, N° 1, pp. 379-391.
- [5] X. Huang, G. Alva, Y. Jia et G. Fang, « **Morphological characterization and applications of phase change materials in thermal energy storage: A review** ». Renewable and Sustainable Energy Reviews, (2017), Vol. 72, pp. 128-145.
- [6] P. Sobolčiak et col., « **Heat transfer performance of paraffin wax based phase change materials applicable in building industry** ». Applied Thermal Engineering, (2016), Vol. 107, pp. 1313-1323.
- [7] M. M. Kenisarín et K. M. Kenisarína, « **Form-stable phase change materials for thermal energy storage** ». Renewable and Sustainable Energy Reviews, (2012), Vol. 16, N° 4, pp. 1999-2040.
- [8] Z. Li, et col., « **Preparation of novel copper-powder-sintered frame/paraffin form-stable phase change materials with extremely high thermal conductivity** » Applied Energy, (2017), Vol. 206, pp. 1147-1157.
- [9] D. Dsilva Winfred Rufuss et col., « **Low mass fraction impregnation with graphene oxide (GO) enhances thermo-physical properties of paraffin for heat storage applications** ». Thermochemica Acta, (2017), Vol. 655, pp. 226-233.
- [10] X. Zhang et col., « **Enhancement of thermal conductivity by the introduction of carbon nanotubes as a filler in paraffin/expanded perlite form-stable phase-change materials** ». Energy and Buildings, (2017), Vol. 149, pp. 463-470.
- [11] F. Rouabah, « **Contribution a l'étude des contraintes thermiques dans le cas des polymères vitreux et de leurs effets sur les propriétés mécaniques, thermiques et physiques** ». Thèse de Doctorat, Université de Sétif, Algérie, (2007), 216p.

- [12] N. Burger et col., « **Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory** ». Progress in Polymer Science, (2016), Vol. 61, pp. 1-28.
- [13] J. L. Battaglia et J. R. Puiggali, « **Introduction aux transferts thermiques : Cours et exercices corrigés** ». Dunod, Paris, (2010).
- [14] I. L. Ngo, S. Jeon et C. Byon, « **Thermal conductivity of transparent and flexible polymers containing fillers: A literature review** ». International Journal of Heat and Mass Transfer, (2016), Vol. 98, pp. 219-226.
- [15] H. Chen et col., « **Thermal conductivity of polymer-based composites: Fundamentals and applications** ». Progress in Polymer Science, (2016), Vol. 59, pp. 41-85.
- [16] R. N. Rotheron et C. DeArmitt, « **Composites Using Nano-Fillers** ». In: R. N. Rotheron, « **Particulate-Filled polymer composites** ». Deuxième édition, Rapra Technology Limited, Manchester, (2003), pp. 489-514.
- [17] M. Xanthos, « **Functional Fillers for Plastics - Part One: Polymers and Fillers** ». Deuxième édition, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, (2010).
- [18] J. E. Mark, « **Sources of Fillers, Their Chemical Composition, Properties, and Morphology** ». In: « **Polymer Data Handbook** ». Oxford University Press, Inc. (1999).
- [19] P. Sobolciak, M. Karkri, M. A. Al-Maadeed et I. Krupa, « **Thermal characterization of phase change materials based on linear low-density polyethylene, paraffin wax and expanded graphite** ». Renewable Energy, (2016), Vol. 88, pp. 372-382.
- [20] H. Nagai et col., « **Thermal conductivity measurement of liquid materials by a hot-disk method in short-duration microgravity environments** ». Materials Science and Engineering, (2000), Vol. A276, pp. 117-123.
- [21] Y. Lin, Y. Jia, G. Alva et G. Fang, « **Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage** ». Renewable and Sustainable Energy Reviews, (2018), Vol. 82, pp. 2730-2742.
- [22] K. Pielichowska et K. Pielichowski, « **Phase change materials for thermal energy storage** ». Progress in Materials Science, (2014), Vol. 65, pp. 67-123.
- [23] L. F. Cabeza et col., « **Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review** ». Renewable and Sustainable Energy Reviews, (2011), Vol. 15, N° 3, pp. 1675-1695.
- [24] J. Giro-Paloma, M. Martínez, L. F. Cabeza et A. I. Fernández, « **Types, methods, techniques, and applications for microencapsulated phase change materials**

- (MPCM): A review** ». Renewable and Sustainable Energy Reviews, (2016), Vol. 53, pp. 1059–1075.
- [25] R. Al Shannaq et M. M. Farid, « **Microencapsulation of phase change materials (PCMs) for thermal energy storage systems** ». Advances in Thermal Energy Storage Systems, (2015), pp. 247-284.
- [26] F. Rouabah et col., « **Mechanical and Thermal Properties of Polycarbonate, Part 1: Influence of Free Quenching** ». Journal of Applied Polymer Science, (2008), Vol. 109, pp. 1505-1514.
- [27] A. Bencid, F. Rouabah, M. Fois et H. Djidjelli, « **Effect of the Free Quenching on Mechanical and Thermomechanical Properties of ABS** ». Russian Journal of Applied Chemistry, (2018), Vol. 90, N° 12, pp. 2009-2015.
- [28] F. Rouabah, D. Dadache, M. Fois et N. Haddaoui, « **Effect of the quenching temperature on the mechanical and thermophysical properties of polycarbonate pigmented with titanium dioxide** ». Journal of Polymer Engineering, (2014), Vol. 34, N° 7, pp. 657-663.
- [29] D. Dadache, F. Rouabah, M. Fois et M. Guellal, « **Effects of Free Quenching on Mechanical, Thermomechanical and Thermophysical Properties of Titanium Dioxide-Pigmented Polystyrene** ». Russian Journal of Applied Chemistry, (2018), Vol. 91, N° 12, pp. 1974-1983.
- [30] F. Rouabah, D. Dadache et N. Haddaoui, « **Thermophysical and Mechanical Properties of Polystyrene: Influence of Free Quenching** ». ISRN Polymer Science, (2012), Vol. 2012, pp. 1-8.
- [31] H. J. Park et col., « **Experimental study on the thermal and mechanical properties of MWCNT/polymer and Cu/polymer composites** ». Applied Thermal Engineering, (2016), Vol. 107, pp. 907-917.
- [32] S. Zhang et col., « **The effects of particle size and content on the thermal conductivity and mechanical properties of Al₂O₃/high density polyethylene (HDPE) composites** ». Express Polymer Letters, (2011), Vol. 5, N° 7, pp. 581-590.
- [33] I. Tavman et col., « **Measurement of heat capacity and thermal conductivity of HDPE/expanded graphite nanocomposites by differential scanning calorimetry** ». International Scientific Journal, (2011), Vol. 50, pp. 56-60.
- [34] I. Krupa et col., « **The mechanical and adhesive properties of electrically and thermally conductive polymeric composites based on high density polyethylene filled with nickel powder** ». Materials and Design, (2013), Vol. 51, pp. 620-628.

- [35] T. K. Dey et col., « **Thermal properties of silicon powder filled high-density polyethylene composites** ». *Thermochimica Acta*, (2010), Vol. 502, pp. 35-42.
- [36] Y. K. Shin et col., « **Effect of BN filler on thermal properties of HDPE matrix composites** ». *Ceramics International*, (2013), Vol. 39, pp. S569-S573.
- [37] P. Rajeshwari et col., « **Finite element modelling and experimental investigation on effective thermal conductivity of AlN (nano) particles reinforced HDPE polymer nanocomposites** ». *Thermochimica Acta*, (2016), Vol. 638, pp. 103-112.
- [38] B. Weidenfeller, M. H. Fer et F. R. Schilling, « **Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity of particle filled polypropylene** ». *Composites*, (2004), Vol. A 35, pp. 423-429.
- [39] C. Yu, J. R. Youn et Y. S. Song, « **Encapsulated Phase Change Material Embedded by Graphene Powders for Smart and Flexible Thermal Response** ». *Fibers and Polymers*, (2019), Vol. 20, N° 3, pp. 545-554.
- [40] Fang et col., « **Phase change materials of paraffin in h-BN porous scaffolds with enhanced thermal conductivity and form stability** ». *Energy and Buildings*, (2018), Vol. 158, pp. 1184-1188.
- [41] A. Boudenne, « **Etude expérimentale et théorique des propriétés thermophysiques de matériaux composites à matrice polymère** ». Thèse de Doctorat, Université Paris-Est Créteil, France, (2003), 196p.
- [42] S. C. Lin et H. H. Al-Kayiem. « **Evaluation of copper nanoparticles – Paraffin wax compositions for solar thermal energy storage** ». *Solar Energy*, (2016), Vol. 132, pp. 267-278.
- [43] M. E. Sotomayor, I. Krupa, A. Várez et B. Levenfeld, « **Thermal and mechanical characterization of injection moulded high density polyethylene/paraffin wax blends as phase change materials** ». *Renewable Energy*, (2014), Vol. 68, pp. 140-145.
- [44] Y. Tang, Y. Lin, Y. Jia et G. Fang, « **Improved thermal properties of stearyl alcohol/high density polyethylene/expanded graphite composite phase change materials for building thermal energy storage** ». *Energy and Buildings*, (2017), Vol. 153, pp. 41-49.
- [45] A. Yadegari, J. Morshedian, H. A. Khonakdar et U. Wagenknecht, « **Influence of annealing on anisotropic crystalline structure of HDPE cast films** ». *Polyolefins Journal*, (2016), Vol. 3, N° 1, pp. 1-9.
- [46] ISO. « **Plastiques - Analyse calorimétrique différentielle (DSC) - Partie 1 : principes généraux** ». ISO 11357-1: 2009 F, Belgique, (2009), pp. 1-12.

- [47] ISO. « **Plastics - Thermogravimetry (TG) of polymers - Part 1: General principles** ». ISO 11358-1: 2014, Belgique, (2014), pp. 1-8.
- [48] ISO. « **Plastics - Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity - Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method** ». ISO 22007-2: 2008, Première édition, Genève, Suisse, (2008), pp. 1-24.
- [49] ISO. « **Plastics - Determination of dynamic mechanical properties - Part 4: Tensile vibration - Non-resonance method** ». ISO 6721-4: (2008), Belgique, (2008), pp. 1-8.
- [50] C. S. Kwok, L. Tong et J. R. White, « **Generation of large residual stresses in injection moldings** ». Polymer Engineering and Science, (1996), Vol. 36, N° 5, pp. 651-657.
- [51] J. A. Brydson, « **Plastics Materials** ». Septième édition, Butterworth-Heinemann, Oxford, (1999).
- [52] J. P. Mercier, G. Zambelli et W. Kurz, « **Traité des Matériaux, Tome 1 : Introduction à la Science des Matériaux** ». Troisième édition, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, (2002).
- [53] A. A. Tager, « **Physicochemistry of Polymers** ». Khimiya, Moscow, 1968, pp. 131.
- [54] L. N. Novichenok et S. M. Ovchinnikova, « **Thermal conductivity of certain oriented polymers** ». Journal of Engineering Physics, (1982), Vol. 42, N° 6, pp. 648-651.
- [55] G. Alva, Y. Lin, L. Liu, G. Fang, « **Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: A review** ». Energy and Buildings, (2017), Vol. 144, pp. 276-294.
- [56] Y. F. Fan et col., « **Super-cooling prevention of microencapsulated phase change material** ». Thermochemica Acta, (2004), Vol. 413, N° 1-2, pp. 1-6.
- [57] M. Marchetti et col., « **Comparative study in the identification of liquid to solid transition phase with DSC, Raman spectra analysis and chemometrics methods applied to phase change materials used for icing-delay in civil engineering infrastructures** ». Applied Thermal Engineering, (2018), Vol. 130, pp. 49-61.
- [58] B. Wunderlich, « **Thermal analysis of polymeric materials** ». Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2005), pp. 329-348.
- [59] T. Kousksou et col., « **Crystallization of supercooled PCMs inside emulsions: DSC applications** ». Solar Energy Material Solar Cells, (2012), Vol. 107, pp. 28-36.
- [60] P. K. Gallagher et S. Z. D. Cheng, « **Applications to Polymers and Plastics** ». Première édition, Elsevier Science B.V., Amsterdam, (2002).

- [61] M. Rezvanpour et col., « **Synthesis and characterization of micro-nanoencapsulated n-icosane with PMMA shell as novel phase change materials for thermal energy storage** ». *Materials Chemistry and Physics*, (2018), Vol. 215, pp. 299-304.
- [62] Y. Tang et col., « **Synthesis and thermal properties of the MA/HDPE composites with nano-additives as form-stable PCM with improved thermal conductivity** ». *Applied Energy*, (2016), Vol. 180, pp. 116-129.
- [63] A. Karaipekli, A. Biçer, A. Sari et V. V. Tyagi, « **Thermal characteristics of expanded perlite/paraffin composite phase change material with enhanced thermal conductivity using carbon nanotubes** ». *Energy Conversion and Management*, (2017), Vol. 134, pp. 373-381.
- [64] Y. Nouar, « **Contribution à l'étude d'un agromatériau à base de farine de Genêt d'Espagne** ». Thèse de Doctorat, Université de Sétif 1, Algérie, (2018), 115p.
- [65] J. Xiang et L.T. Drzal, « **Investigation of exfoliated graphite nanoplatelets (xGnP) in improving thermal conductivity of paraffin-based phase change material** ». *Solar Energy Material Solar Cells*, (2011), Vol. 95, pp. 1811-1818.
- [66] L. Peizhao, L. Chenzhen et R. Zhonghao, « **Experiment study on the thermal properties of paraffin/kaolin thermal energy storage form-stable phase change materials** ». *Applied Energy*, (2016), Vol. 182, pp. 475-487.
- [67] Z. Qian et col., « **Phase change materials of paraffin in h-BN porous scaffolds with enhanced thermal conductivity and form stability** ». *Energy and Buildings*, (2018), Vol. 158, pp. 1184-1188.
- [68] E. Sacher, « **The impact strength of polycarbonate** ». *Journal of Macromolecular Science, Part B : Physics*, (1974), Vol. 9, N° 1, pp. 163-167.
- [69] P. Lee-Sullivan, D. Dykeman et Q. Shao, « **Mechanical relaxations in heat-aged polycarbonate. Part I: Comparison between two molecular weights** ». *Polymer Engineering and Science*, (2003), Vol. 43, N° 2, pp. 369-382.
- [70] S. Matsuoka, « **Relaxation phenomena in polymers** ». Hanser Publishers, New York, (1992).
- [71] K. Varadarajan et R. F. Boyer, « **Effects of thermal history, crystallinity, and solvent on the transitions and relaxations in poly(bisphenol-A carbonate)** ». *Journal Polymer Science : Polymer Physics*. (1982), Vol. 20, N° 1, pp. 141-154.

Annexes

Tableau 1. Valeurs de la conductivité, diffusivité thermiques des différentes formulations et leurs incertitudes relatives mesurées par Hot Disk.

Formulations	λ (W/m.K)	Incertitude relative (%)	$\alpha \times 10^7$ (m ² /s)	Incertitude relative (%)
PC NT	0,2943	0,01471	2,184	0,0109
PC recuit	0,2935	0,01476	2,219	0,01109
PC tr0	0,2811	0,01405	1,890	0,0094
PC 35	0,2889	0,01444	2,102	0,0106
PC5Cu NT	0,2908	0,01454	2,094	0,0104
PC5Cu recuit	0,2930	0,01465	2,261	0,0113
PC5Cu tr0	0,2788	0,01394	2,006	0,0100
PC5Cu 35	0,2903	0,01451	2,023	0,0101
PC10Cu NT	0,3026	0,01513	2,277	0,0113
PC10Cu recuit	0,3016	0,01508	2,221	0,0111
PC10Cu tr0	0,2920	0,01460	1,991	0,0099
PC10Cu 35	0,2944	0,01472	2,153	0,0107
PCPR NT	0,2147	0,01073	4,908	0,0245
PCPR recuit	0,2219	0,01109	1,960	0,0098
PCPR tr0	0,2216	0,01108	2,049	0,0102
PCPR 35	0,143	0,01071	2,930	0,0146

Tableau 2. Valeurs de la conductivité, diffusivité thermiques des différentes formulations et leurs incertitudes relatives mesurées par DICO.

Formulations	λ (W/m.K)	Incertitude relative (%)	$\alpha \times 10^7$ (m ² /s)	Incertitude relative (%)
PC recuit	0,23133	0,01	2,935	0,0060
PC tr0	0,22530	0,01	2,811	0,0033
PC 35	0,22684	0,01	2,143	0,0049
PCPR recuit	0,20009	0,01	2,219	0,0043
PCPR tr0	0,17856	0,01	2,216	0,0035
PCPR 35	0,19346	0,01	2,143	0,0036

Tableau 3. Valeurs de la capacité calorifique, la différence de température totale des différentes formulations et leurs incertitudes relatives mesurées par disque chaud.

Formulations	Cp (MJ/m³.K)	Incertitude relative (%)	ΔT (K)	Incertitude relative (%)
PC NT	1,233/1,348	0,0674	3,83/4,92	0,246
PC recuit	1,287/1,322	0,0661	2,67	0,133
PC tr0	1,499/1,487	0,0749	3,49/4,54	0,227
PC 35	1,337/1,374	0,0687	3,51/4,53	0,175
PC5Cu NT	1,389/1,376	0,0688	4,46/3,62	0,223
PC5Cu recuit	1,296/1,297	0,0648	4,67/4,03	0,201
PC5Cu tr0	1,389/1,368	0,0694	4,34/3,68	0,217
PC5Cu 35	1,435/1,408	0,0704	4,23/3,53	0,176
PC10Cu NT	1,329 /1,215	0,0664	4,88/3,85	0,244
PC10Cu recuit	1,365/1,358	0,0679	3,81/4,35	0,190
PC10Cu tr0	1,510/1,466	0,0733	3,59/4,29	0,214
PC10Cu 35	1,367/1,392	0,0683	4,40/3,53	0,176
PCPR NT	0.4044/0.4375	0,0200	6,71/7,89	0,335
PCPR recuit	1,070/1,133	0,0535	4,16/5,19	0,259
PCPR tr0	1,082/1,082	0,0541	4,22/4,16	0,211
PCPR 35	0,7270/0,7315	0,0365	4,67/5,71	0,233

Tableau 4. Valeurs de la conductivité, diffusivité thermiques des différentes formulations et leurs incertitudes relatives mesurées par disque chaud.

Formulations	λ (W/m.K)	incertitudes relatives (%)	$\alpha \times 10^7$ (m²/s)	incertitudes relatives (%)
PE NT	0,5176	0,0258	0,3536	0,0176
PE recuit	0,5130	0,0256	0,3265	0,0163
PE tr0	0,5117	0,0255	0,3323	0,0166
PE tr-20	0,5144	0,0257	0,3546	0,0177
PE5Cu NT	0,5162	0,0258	0,3568	0,0178
PE5Cu recuit	0,5157	0,0257	0,3208	0,0163
PE5Cu tr0	0,5156	0,0257	0,3251	0,0163
PE5Cu tr-20	0,5160	0,0258	0,3344	0,0167
PE10Cu NT	0,5266	0,0263	0,3374	0,0168
PE10Cu recuit	0,5111	0,0255	0,3176	0,0158
PE10Cu tr0	0,5183	0,0259	0,3236	0,0161
PE10Cu tr-20	0,5298	0,0264	0,3443	0,0172
PEPR NT	0,4839	0,0241	0,2989	0,0149
PEPR recuit	0,4849	0,0242	0,3076	0,0153
PEPR tr0	0,4833	0,0241	0,2937	0,0146
PEPR tr-20	0,4730	0,0236	0,2974	0,0148
PEPR5Cu NT	0,4946	0,0247	0,3154	0,0157
PEPR5Cu recuit	0,4971	0,0248	0,3198	0,0159
PEPR5Cu tr0	0,4945	0,0247	0,515	0,0175
PEPR5Cu tr-20	0,4981	0,0249	0,3218	0,0160
PEPR10CuNT	0,4864	0,0243	0,3167	0,0158
PEPR10Cu recuit	0,5045	0,0252	0,3165	0,0158
PEPR10Cu tr0	0,4956	0,0247	0,2868	0,0143
PEPR10Cu tr-20	0,5026	0,0251	0,3071	0,0153

Tableau 5. Valeurs de la capacité calorifique, la différence de température totale des différentes formulations et leurs incertitudes relatives mesurées par disque chaud.

Formulations	Cp (MJ/m³.K)	incertitudes relatives (%)	ΔT (K)	incertitudes relatives (%)
PE NT	1,622	0,0811	2,67	0,133
PE recuit	1,575	0,0787	2,84/3,19	0,159
PE tr0	1,653	0,0826	2,90/3,23	0,161
PE tr-20	1,591	0,0795	2,90	0,145
PE5Cu NT	1,464	0,0732	2,72/4,05	0,186
PE5Cu recuit	1,571	0,0785	2,95/3,10/2,95	0,162
PE5Cu tr0	1,540	0,0770	3,24/2,84	0,155
PE5Cu tr-20	1,451	0,0725	3,41/2,96	0,148
PE10Cu NT	1,447	0,0723	3,50/3,13/2,68	0,134
PE10Cu recuit	1,580	0,0790	3,09/2,77	0,154
PE10Cu tr0	1,579	0,0789	3,48/3,10/2,69	0,174
PE10Cu tr-20	1,543	0,0771	3,30/2,85	0,142
PEPR NT	1,595	0,0797	3,11/2,82	0,155
PEPR recuit	1,609	0,0804	3,29/2,95	0,147
PEPR tr0	1,636	0,0818	2,72/3,22	0,161
PEPR tr-20	1,568	0,0784	3,14/2,89	0,157
PEPR5Cu NT	1,595	0,0797	2,77/2,54/2,56	0,138
PEPR5Cu recuit	1,528	0,0764	2,94/2,52	0,126
PEPR5Cu tr0	1,407	0,0703	3,12/2,67	0,156
PEPR5Cu tr-20	1,548	0,0774	3,04/2,80	0,140
PEPR10CuNT	1,536	0,0768	3,07/2,68	0,153
PEPR10Cu recuit	1,594	0,0797	3,21/2,91	0,145
PEPR10Cu tr0	1,728	0,0864	2,91/3,13	0,156
PEPR10Cu tr-20	1,637	0,0818	2,95/3,02	0,174

Tableau 6. Valeurs de la conductivité et de la diffusivité thermique du PC recuit et trempé à différentes températures au-dessus de Tg et leurs incertitudes.

Formulation	λ (W/m.K)	Incertitude relative (%)	$\alpha \times 10^7$ (m ² /s)	Incertitude relative (%)	C _p (J/kg.K)
PC recuit	0,22	0,002	1,64	0,05 10 ⁻⁷	1117,866
Trempé à 0°C	0,18	0,003	1,53	0,20 10 ⁻⁷	986,144
Trempé à 20°C	0,21	0,002	1,25	0,00 10 ⁻⁷	1404,682
Trempé à 30°C	0,20	0,002	1,49	0,04 10 ⁻⁷	1126,075
Trempé à 40°C	0,20	0,001	1,46	0,05 10 ⁻⁷	1153,083
Trempé à 60°C	0,22	0,002	1,65	0,05 10 ⁻⁷	1116,694

Tableau 7. Valeurs de la conductivité et de la diffusivité thermique du PC recuit et trempé à différentes températures inférieures à Tg et leurs incertitudes.

Formulation	λ (W/m.K)	Incertitude relative (%)	$\alpha \times 10^7$ (m ² /s)	Incertitude relative (%)	C _p (J/kg.K)
PC recuit	0,22	0,002	1,64	0,05 10 ⁻⁷	1117,886
Trempé à 0°C	0,06	0,001	0,88	0,0410 ⁻⁷	1328,01
Trempé à 20°C	0,08	0,009	1,01	0,2510 ⁻⁷	1774,26
Trempé à 30°C	0,12	0,001	1,22	0,03 10 ⁻⁷	2046,69
Trempé à 40°C	0,14	0,001	1,32	0,04 10 ⁻⁷	2221,42
Trempé à 60°C	0,11	0,001	1,09	0,03 10 ⁻⁷	2007,70

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude de l'effet du traitement thermique sur les propriétés thermophysique d'un MCPS à base d'un polymère amorphe et un polymère semi-cristallin. Tout d'abord, nous avons fait une étude sur deux polymères amorphes le PC et le PMMA en présence et en absence de C.R., pour montrer l'effet de la structure d'un polymère sur les propriétés thermophysique. Ensuite, une comparaison s'est faite entre le PC et le PEHD et leurs composites pour savoir l'effet de l'ajout de Cu et/ou le MCP. L'étude par ATG a montré que la paraffine diminue la stabilité thermique des polymères mais le Cu améliore la stabilité thermique d'un MCPS. D'autre part, l'analyse par DSC a montré que la paraffine joue un rôle de plastifiant. Les résultats DMA ont montré que le recuit provoque l'apparition d'un pic β_1 à environ 35 °C vue l'absence des C.R. L'étude par DICO et disque chaud révèlent que Cu peut améliorer efficacement la conductivité thermique du MCPS et présentent des valeurs différentes mais l'évolution en fonction du traitement thermique présente des tendances similaires.

Mots Clés : Matériau à changement de phase ; Cuivre ; Polymère amorphe ; Polymère semi-cristallin ; Traitement thermique ; Propriétés thermophysiques.

Abstract

This thesis deals the effect of heat treatment on the thermophysical properties of an MCPS based on an amorphous and a semi-crystalline polymers. First of all, we did a study on two amorphous polymers, PC and PMMA in the presence and absence of C.R, to show the effect of the structure of a polymer on the thermophysical properties. Then, a comparison was made between PC and HDPE and their composites to find out the effect of adding Cu and/or MCP. The study by TGA showed that paraffin decreases the thermal stability of polymers but Cu improves the thermal stability of an MCPS. On the other hand, analysis by DSC showed that paraffin plays a role of plasticizer. The DMA results showed that the annealing causes the appearance of a β_1 peak at around 35 °C due to the absence of C.R. The DICO and Hot disk reveal that Cu can effectively improve the thermal conductivity of MCPS and have different values but the evolution as a function of the heat treatment shows similar trends.

Keywords: Phase change material ; Copper ; Amorphous polymer ; Semi-crystalline polymer ; Heat treatment ; Thermophysical properties.

ملخص

تركز هذه الأطروحة على دراسة تأثير المعالجة الحرارية للمادة متغيرة الحالة المستقرة على الخصائص الفيزيائية الحرارية للبوليمر غير المتبلور و البوليمر شبه البلوري. أولاً، و لإظهار تأثير بنية البوليمر على الخصائص الحرارية الفيزيائية، قمنا بدراسة على اثنين من البوليمرات غير المتبلورة (البوليكربونوات و البوليبيثيل ميثاكريلات) في وجود و غياب الضغوط المتبقية. ثم تم إجراء مقارنة بين البوليكربونوات و البوليبيثيلين عالي الكثافة ومركباتهم لمعرفة تأثير إضافة النحاس و/أو البارافين أظهر التحليل الكتلتي الحراري التي أجريناها أن البارافين يقلل من الاستقرار الحراري للبوليمرات ولكن إضافة النحاس يحسن الاستقرار الحراري للمواد متغيرة الحالة. من ناحية أخرى، أظهر التحليل الحراري التفاضلي أن البارافين يلعب دور الملدن. أظهرت نتائج الدراسة الميكانيكية الحركية أن المعالجة الحرارية تتسبب في ظهور ذروة 1 عند حوالي 35 درجة مئوية بسبب غياب الضغوط المتبقية. من ناحية أخرى، أثبتت دراسة الخصائص الفيزيائية الحرارية أن إضافة النحاس يمكن أن يحسن بشكل فعال الناقلية الحرارية للمواد متغيرة الحالة و يظهر قيم مختلفة ولكن مخطط التغيرات وفقاً للمعالجة الحرارية يحافظ على نفس الشكل.

الكلمات المفتاحية: المواد متغيرة الحالة ، النحاس ، البوليمر غير المتبلور ، البوليمر شبه البلوري ، المعالجة الحرارية ، الخصائص الفيزيائية الحرارية.