

Conductivité effective des polymères chargés bons conducteurs de chaleur:

*Prédiction, effet de différents facteurs et caractérisation
de la résistance de contact inclusion/matrice*

B. Garnier, F. Danes, A. Boudenne, E. Chapelle

LTN- Nantes + CERTES -Créteil

Contexte

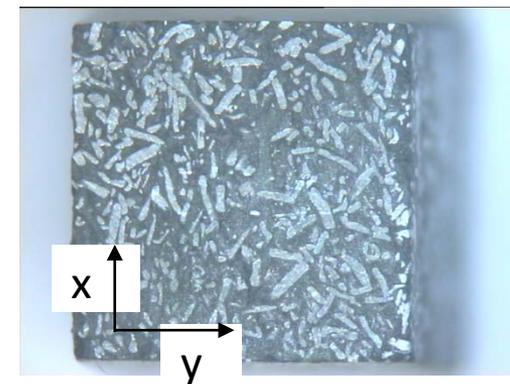
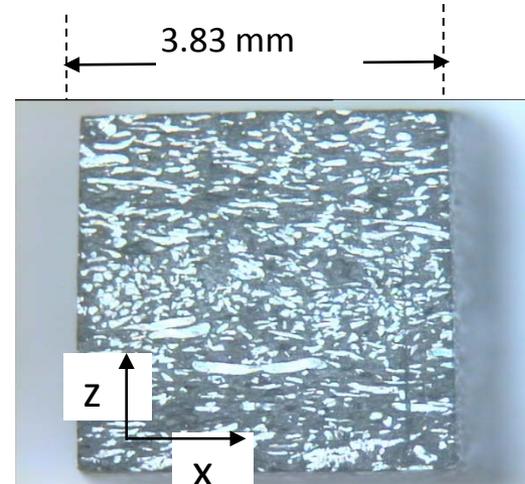
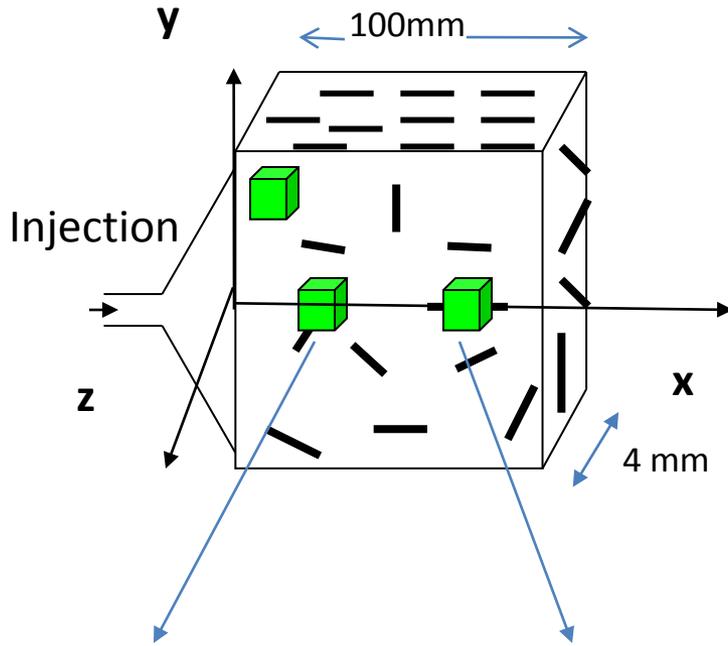
- Elaboration de polymères chargés bons conducteurs de chaleur
- objectif : $k_{\text{eff}} = 4 \text{ à } 6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ avec des procédés d'injection

Table 1 : Transverse thermal conductivity of thermoplastics filled with metallic particles

Matrix ($k_m / \text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Filler ($k_f / \text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	Shape	Size μm	filler % vol.	k_{eff} $\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$	Ref.
HDPE	Cu	powder	<38	24	1.7	[Molefi2009]
HPDE(0.50)	Bronze(64)	powder	<100	23	1.9	[Sofian2001]
HPDE(0.50)	Cu(384)	powder	<60	24	1.1	[Sofian2001]
HPDE(0.50)	Fe(80)	powder	<100	24	1.3	[Sofian2001]
HPDE(0.55)	Sn(64)	spherical	20 to 40	16	1.1	[Kumlutas2006]
HPDE(0.50)	Zn(116)	powder	<5	20	0.88	[Sofian2001]
i-PP(0.12)	Ni(90)	powder	40	3.4	0.15	[Maiti1990]
LDPE(0.31)	Cu	powder	<38	24	0.72	[Luyt2006]
LLDPE(0.36)	Cu	powder	<38	24	0.76	[Luyt2006]
PE(0.26)	Cu (390)	powder	3.3	30	1.8	[Agari1986]
PP(0.26)	Al (220)	fiber	100/1250	15	0.72	[Bigg1986]
PP(0.26)	Al (220)	fiber	100/1250	28	2.1	[Bigg1979]
PP	Cu(401)	irregular	15	36	2.3	[Weindenfeller2004]
PBT(0.24)	Al (160)	fiber	90/2000	45	2.2	[Danes2003]

HDPE-high density polyethylene, i-PP isotactic polypropylene, LDPE- low density polyethylene, LLDPE-linear low-density polyethylene, PA- polyamide, PE-polyethylene, PP-polypropylene, PBT-polybutylene terephthalate, PVC-poly(vinyl chloride)

PBT + 45%vol.fibre aluminium ($\phi=90\mu\text{m}$ $L=1.5\text{mm}$) -Danes et al. 2003-



en $x/L=0,175$
et $y/L=0$:

$$\lambda_x = 7,0 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\lambda_y = 4,3 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\lambda_z = 1,6 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

en $x/L=0,825$
et $y/L=0$:

$$\lambda_x = 7,6 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\lambda_y = 5,0 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\lambda_z = 2,1 \text{ W.m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\lambda_z \ll \lambda_y < \lambda_x$$

1. Prédiction de la conductivité effective

2. Effet des différents facteurs

3. Résistance thermique d'interface inclusion/matrice

- Sphère conductrices dans une matrice isolante avec résistance d'interface r_c ,
- Milieu périodique : arrgt cubique simple

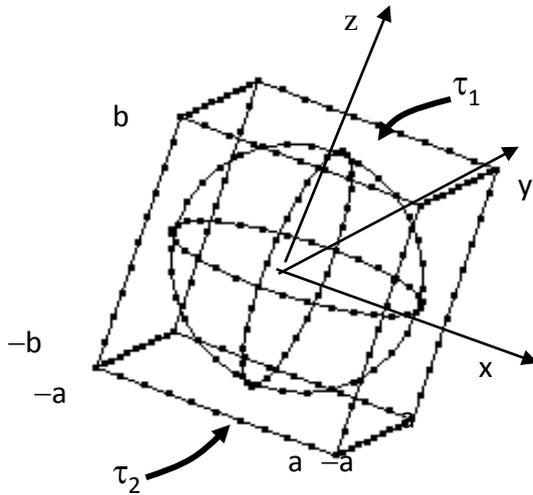


Fig. 1a Crystallographic unit cell

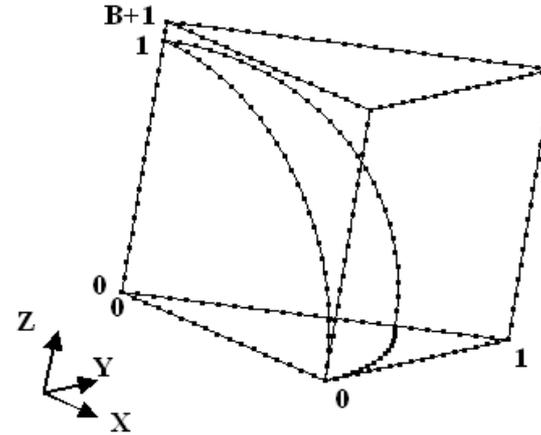


Fig. 1b FE – Computed elementary cell

Reduced effective conductivity:

$$E = \frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_m}$$

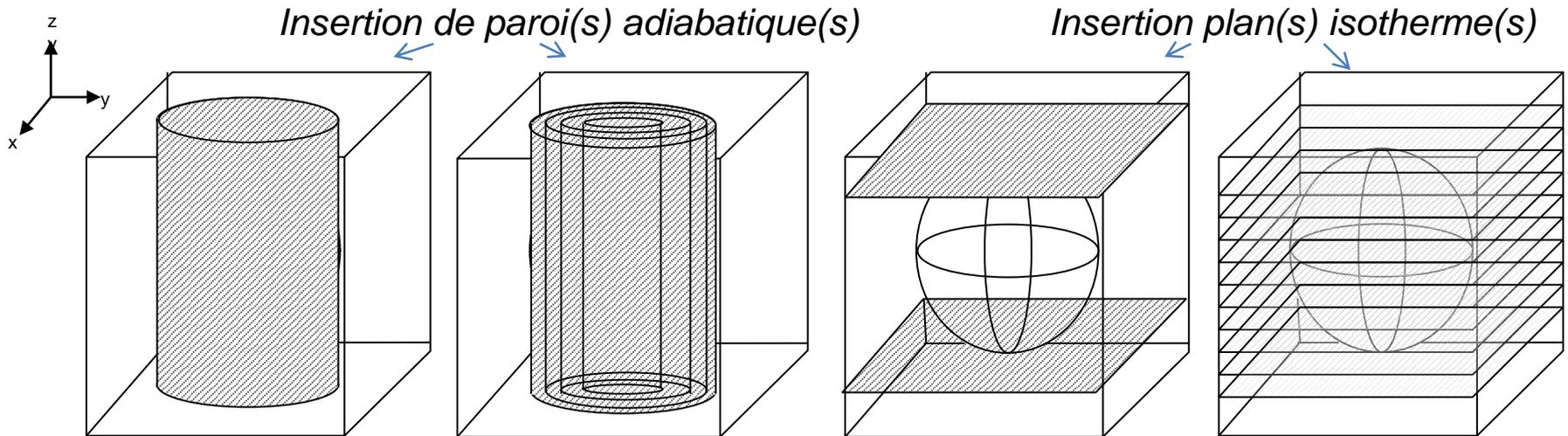
eff: effective
f: filler
m: matrix

E = E(B,C,D) with:

$$B = \frac{b-a}{a} \qquad C = \frac{r_c \cdot \lambda_m}{a} \qquad D = \frac{\lambda_m}{\lambda_f}$$

Prédiction de la conductivité effective

Modèle à bornes inf. et sup avec insertion de parois adiabatiques et isothermes



(1a) : E_{W1a}

(1b) : $E_{W\infty a}$

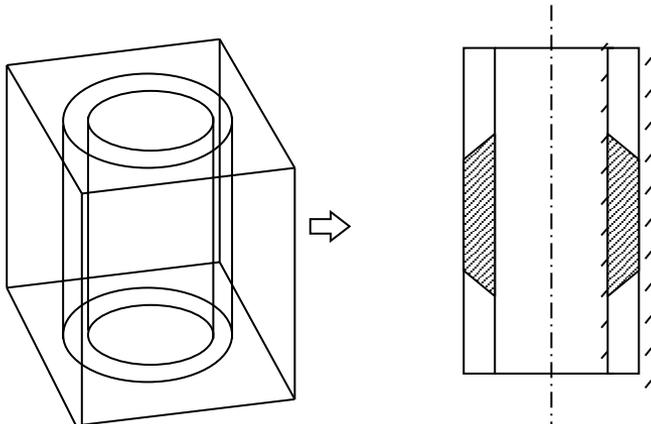
(1c) : E_{W1b}

(1d) : $E_{W\infty b}$

z : main heat flux direction

Insertion de paroi(s) adiabatique(s)

(borne inf.)

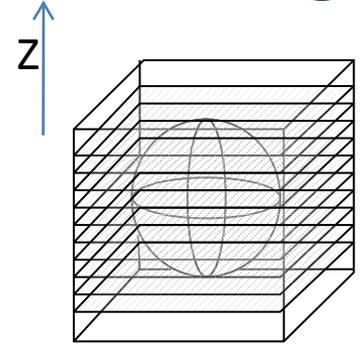


$$E_{inf a} = 1 - \frac{\pi}{4(B+1)^2} \left(1 + 2 \frac{1-G + \ln G}{(1-G)^2} \right)$$

avec

$$G = \frac{B+C+D}{1+B}$$

Insertion de plan(s) isotherme(s) (borne sup.)



The ODE *system*, for $0 \leq Z \leq 1$, is the following:

$$dT/ dZ = (U-T)/ B \quad (B10a)$$

$$dS/ dZ = D \cdot (V-T)/ B \quad (B10b)$$

T(Z): matrix temp.

S(Z): particle temp.

$$B \cdot \left(\frac{2 \cdot (1+B)^2}{\pi} - \frac{1-Z^2}{2} \right) \frac{dU}{dZ} = \left(\frac{2 \cdot (1+B)^2}{\pi} - \frac{1-Z^2}{2} - B \cdot Z \right) \cdot (U-T) + B^2 \cdot \frac{T-S}{C} \quad (B10c)$$

$$B \cdot \left(\frac{1-Z^2}{2} \right) \frac{dV}{dZ} = \left(\frac{1-Z^2}{2} \right) \cdot (U-T) + B \cdot Z \cdot (V-T) - B^2 \cdot \frac{T-S}{C} \quad (B10d)$$

$$\text{The four limits are : } Z=0, S=0; \quad Z=0, T=0; \quad Z=1, U=1; \quad Z=1, V=1 \quad (B11)$$

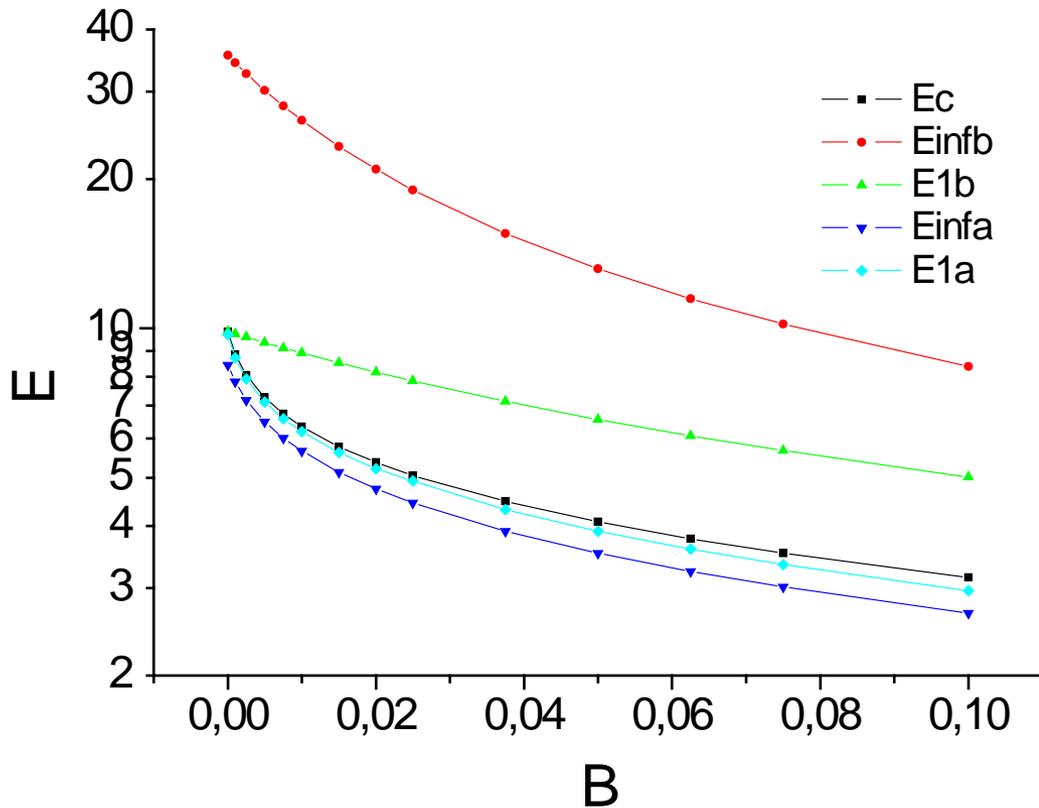
The solution of the differential system (B10, B11) is

$$E = (1 + 1/ B) \cdot (1 - T'_{Z=1}) \quad (B12) \quad \text{where } T'_{Z=1} \text{ is the } T \text{ value at } Z = 1.$$

Résolution

$$Y' = f(X, Y) \quad \rightarrow \quad 1/(1-Z) \text{ terms} \quad \rightarrow \quad \text{Singular boundary value problem}$$

↓
Algorithme de Shampine



Ec : modèle éléments finis

Einfa : modèle avec une infinité de cylindres adiabatiques(eq.2) – borne inf.-

E1a : modèle avec un seul cylindre adiabatique –borne inf.-

Einfb : modèle avec une infinité de plans isothermes- borne sup.-

E1b : modèle avec un seul plan isotherme- borne sup.-

Table 3 Global features of the bound deviations

Bound model			logarithmic deviation $\varepsilon, \%$		
Name	symbol	proposed by	average	min	max
Variational - 3rd order, lower	V3L	Torquato & Rintoul*	-28	-127	-2
Wall insertion- infin. diab.long.	$W_{\infty a}$	this work	-13	-45	-6
Wall insertion- single diab. long.	W1a	this work	-3	-6	-1
Wall insertion- infin. isotherm. transv.	$W_{\infty b}$	this work	97	4	332
Variational - 3rd order, upper	V3U	Torquato & Rintoul	368	6	827

→ Bornes inf et sup plus resserrées que celles obtenues par Torquato & Rintoul (1995)

*Torquato & Rintoul (1995) -lower bound-:

$$E_{V3L} = \frac{1}{1 - \varphi + \varphi \cdot (D + 3 \cdot C) - \frac{2 \cdot \varphi \cdot \{(1 - \varphi) \cdot (1 - D - C) \cdot (1 - D - 3 \cdot C) + 3 \cdot C\}^2}{(1 - \varphi) \cdot (1 - D - C)^2 \cdot [3 - (1 - D) \cdot (2 - 2 \cdot \varphi + \xi)] + 3 \cdot C \cdot \Phi}}$$

where Φ means $\Phi = 1 + 2 \cdot (C + D)^2 + \varphi \cdot (1 - D - C) \cdot \left\{ 4 \cdot (C + D) + (1 - C - D) \cdot \left[\frac{8}{27} + \frac{\varphi \cdot (5 + \varphi)}{2} \right] \right\}$

1. Prédiction de la conductivité effective

2. Quantification de l'effet des différents facteurs

3. Résistance thermique d'interface inclusion/matrice

- Sphère conductrices dans une matrice isolante avec résistance d'interface r_c ,
- Milieu périodique : arrgt cubique simple

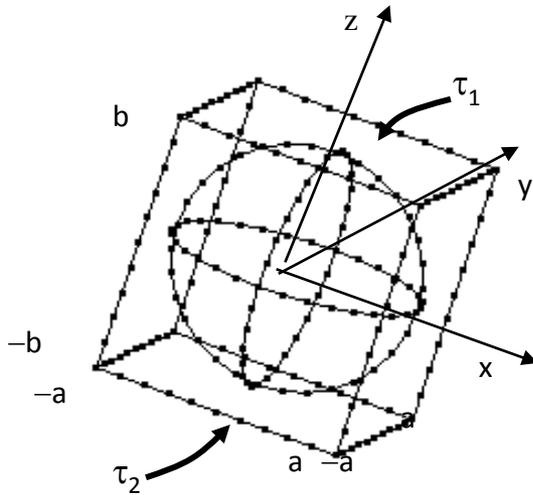


Fig. 1a Crystallographic unit cell

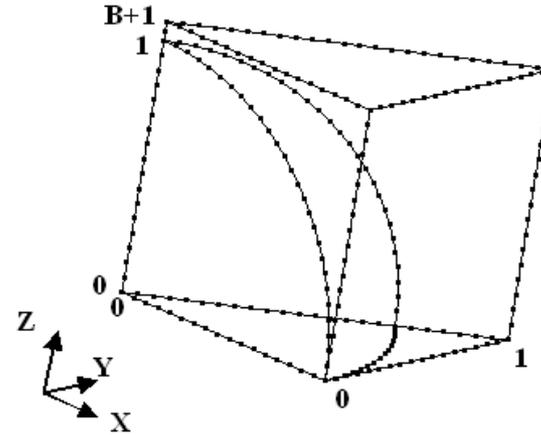


Fig. 1b FE – Computed elementary cell

Reduced effective conductivity:

$$E = \frac{\lambda_{\text{eff}}}{\lambda_m}$$

eff: effective
f: filler
m: matrix

E = E(B,C,D) with:

$$B = \frac{b-a}{a} \qquad C = \frac{r_c \cdot \lambda_m}{a} \qquad D = \frac{\lambda_m}{\lambda_f}$$

3D stationary heat transfer FE module (Comsol)

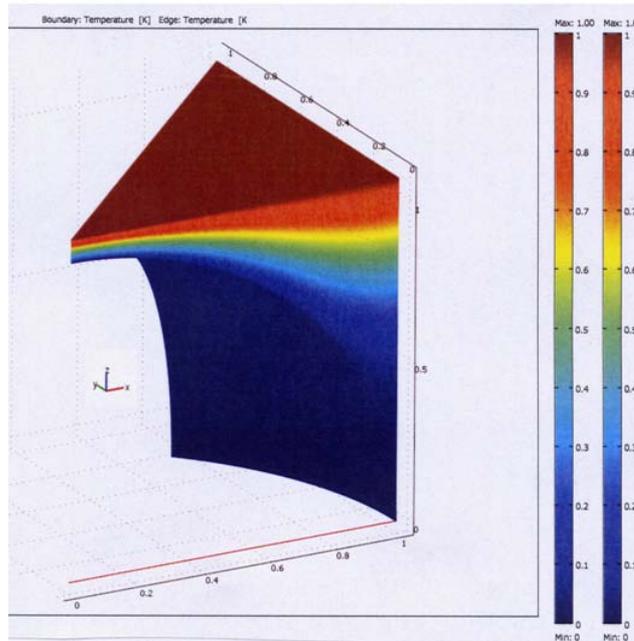


Fig. 1c Temperature in 3D elementary cell

$$J_z = \frac{\partial T}{\partial Z}$$

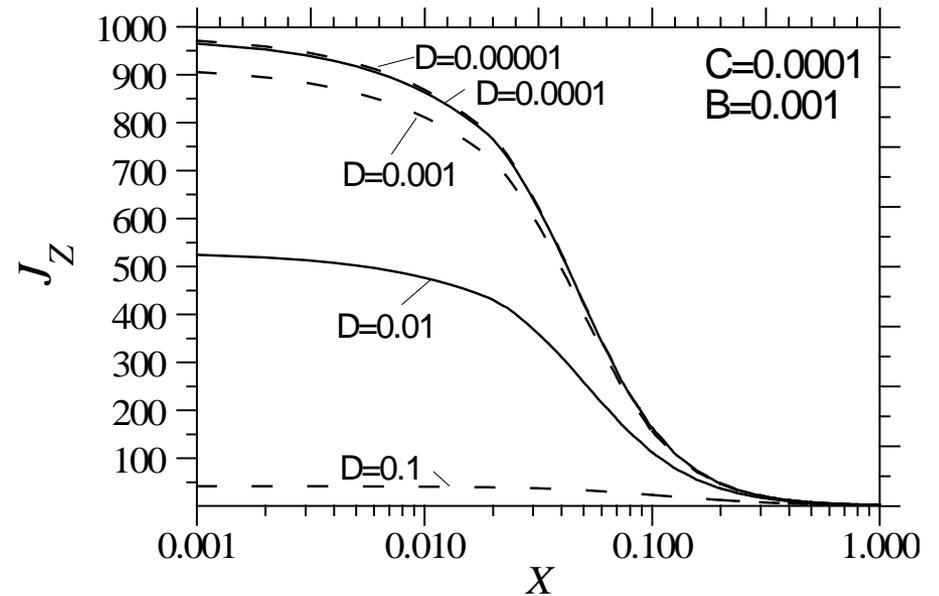


Fig. 2a. Effect of the inner thermal resistance **D** on the longitudinal heat flux density, along the line $Y=0, Z=1.001$.

$$Q = \int_0^l \left(\int_0^X \frac{\partial T}{\partial Z} \Big|_{Z=B+1} dY \right) dX \quad \rightarrow \quad E = 2 \cdot Q \cdot (1+B)$$

Weights of pure factors B, C, and D within the total variation of the effective longitudinal conductivity E

$$0.001 \leq B, C \text{ and } D \leq 0.1$$

$$D = \frac{\lambda_m}{\lambda_f}$$

$$B = \frac{b-a}{a}$$

$$C = \frac{r_c \cdot \lambda_m}{a}$$

f: filler

m: matrix

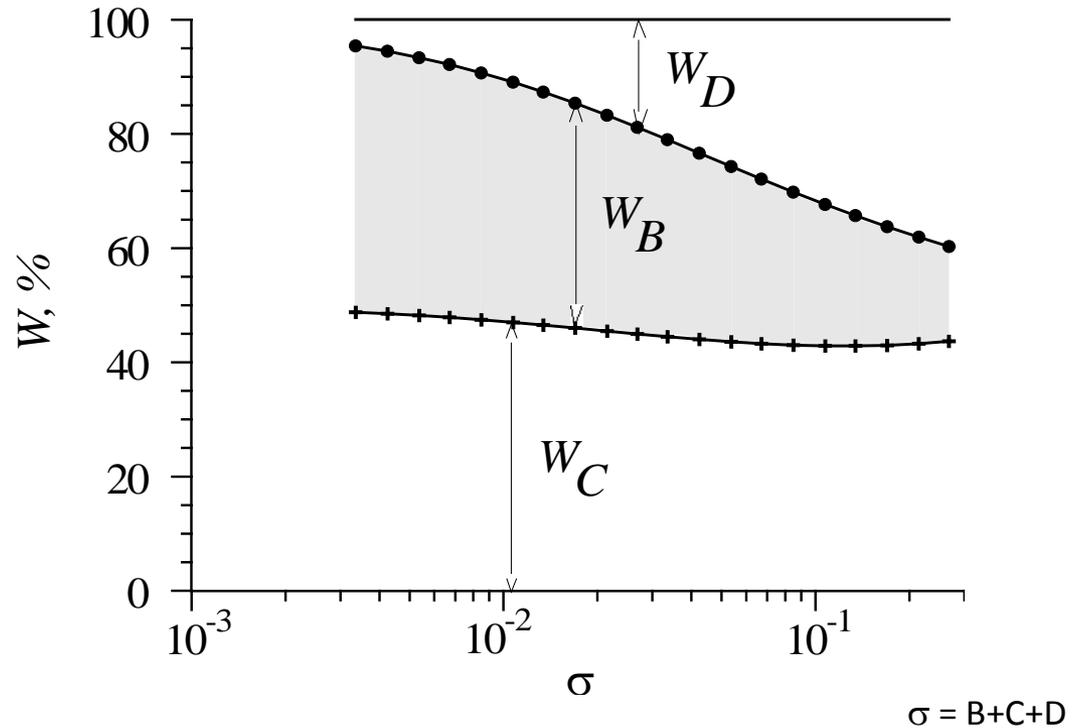
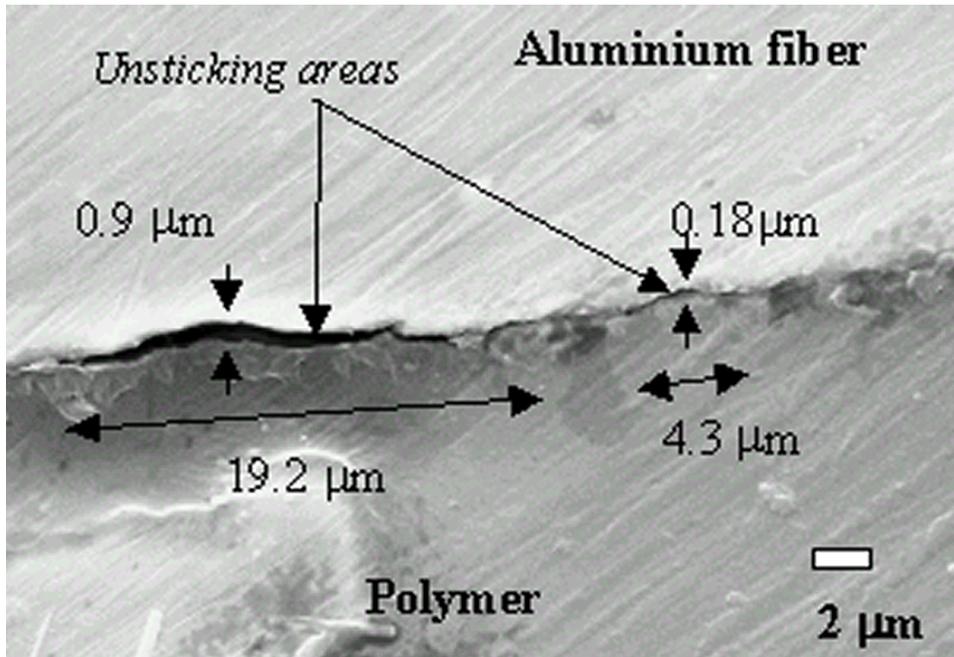


Fig. 6 Weights of pure factors B, C, and D within the total variation of the effective longitudinal conductivity E, at nearby equal values of the three factors

1. Prédiction de la conductivité effective

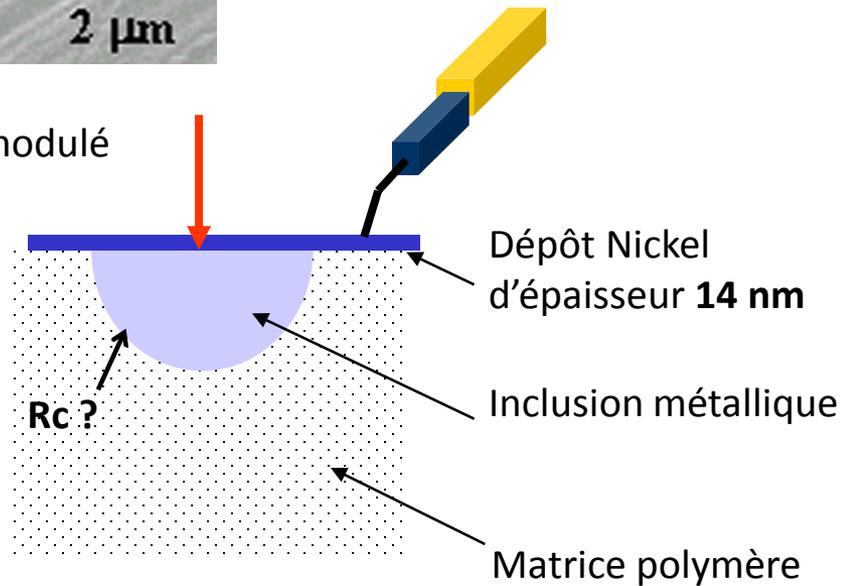
2. Effet des différents facteurs

3. Résistance thermique d'interface inclusion/matrice



$$\bar{R}_c = (3.81 \pm 0.59) \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$$

Faisceau laser modulé



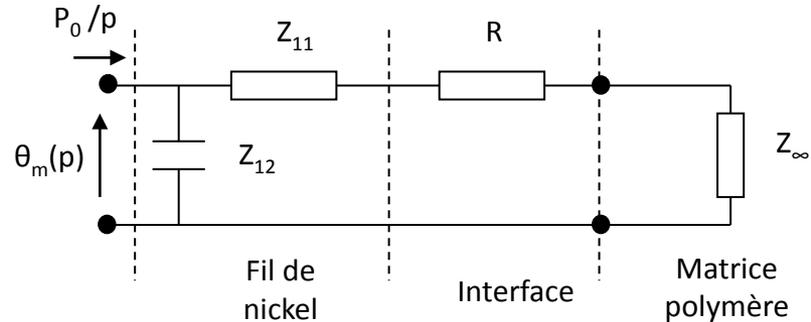
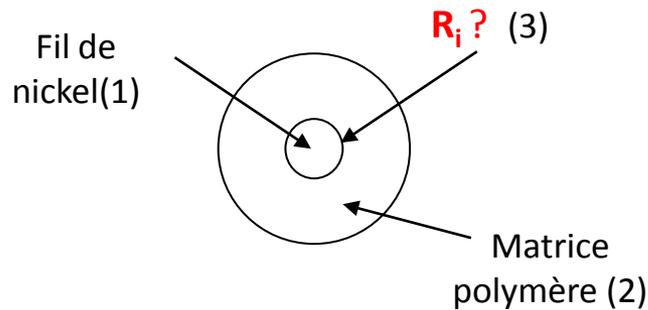
Résistance thermique d'interface inclusion/matrice, R_i :

Caractérisation? Effet de la taille des inclusions? Effet de la température?

Méthode: fil chaud + estimation de paramètres ($R_i, \lambda_{\text{polymère}}$)

- Inclusions: fils de nickel avec ϕ 26,9; 55,8 et 122,9 μm
- Polymères: thermodurc. , thermoplast.

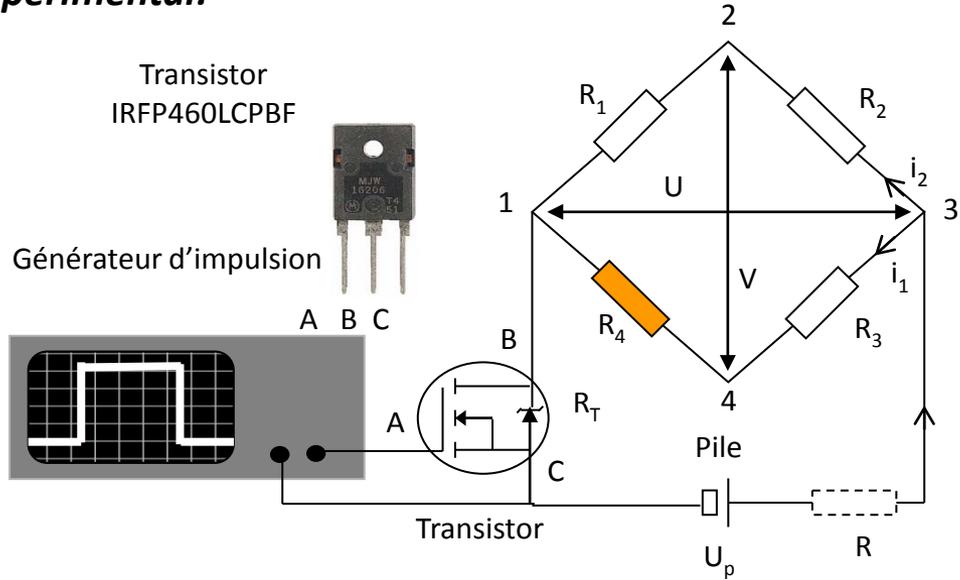
Modèle thermique:



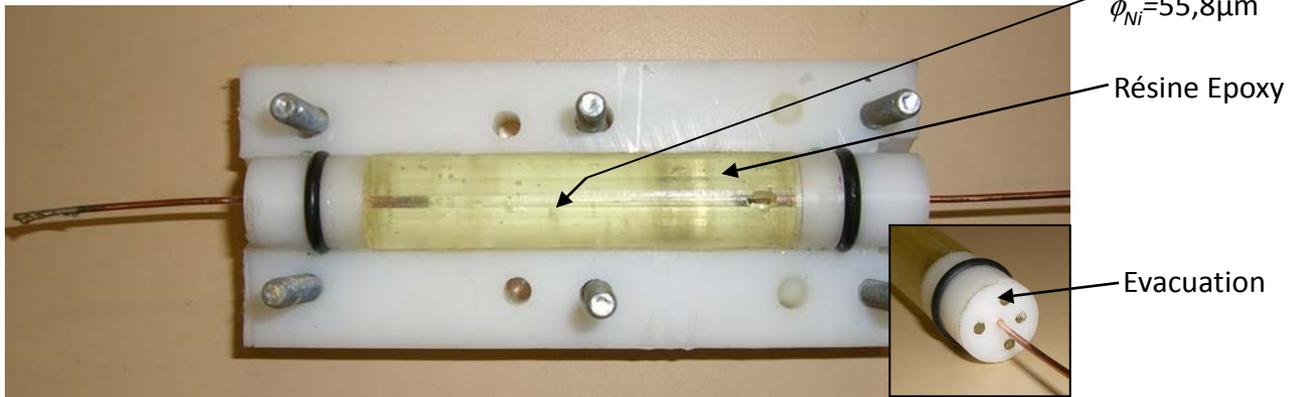
$$\left. \begin{aligned} \theta_m(p, R_i) &= \frac{P_0}{p} \cdot Z \\ \frac{1}{Z} &= \frac{1}{Z_{12}} + \frac{1}{Z_{11} + R + Z_{\infty}} \end{aligned} \right\}$$

$$T_a(t, R_i) = \frac{\ln(2)}{t} \sum_{j=1}^{10} V_j \theta_m\left(\frac{j \cdot \ln(2)}{t}, R_i\right)$$

Dispositif expérimental:



Fabrication échantillon fil de nickel+ matrice thermodurc.



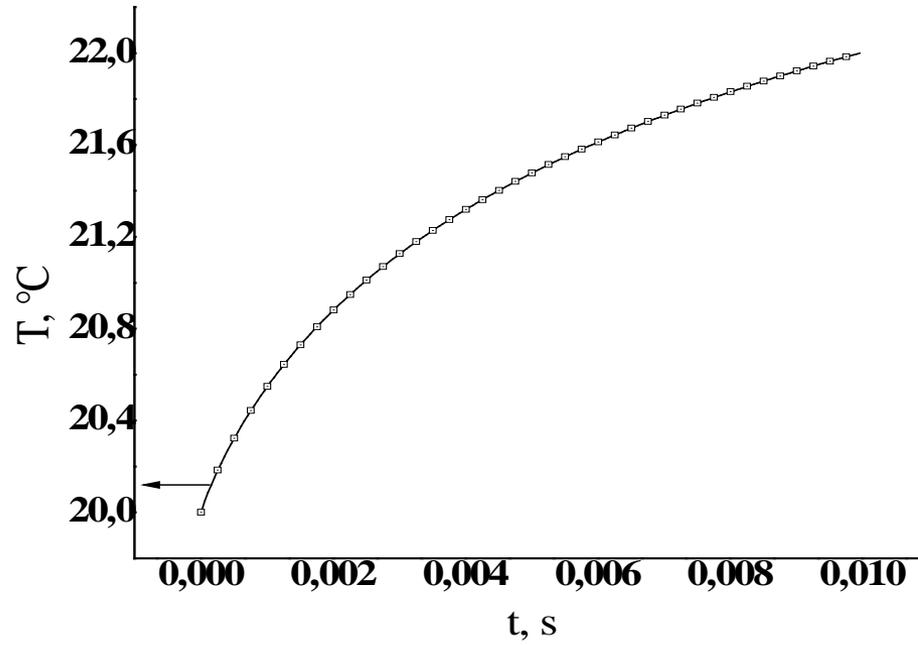


Fig.7. Evolution de la température du fil de nickel

→ Estimation de R_i et de λ_m

m: matrix

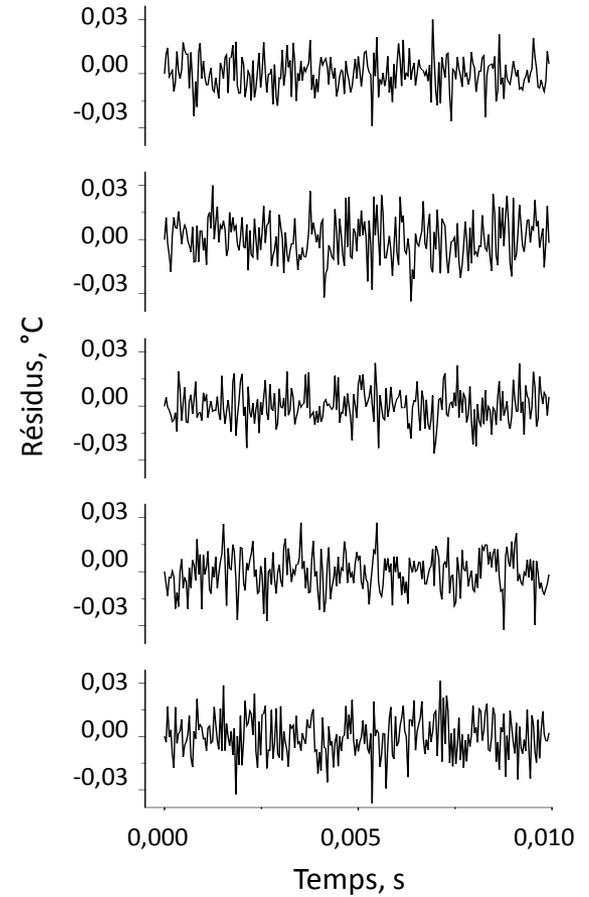


Fig.8. Résidus de l'estimation – Fil 26,9µm dans l'époxy à 20°C pour 5 mesures

Résultats R_i fil de nickel/matrice thermodurc.

Tab.8. Résultats des mesures de R_i [$10^{-5} \text{m}^2 \text{K/W}$] entre **fil de nickel et résine époxy***

$T, ^\circ\text{C} \downarrow$	$\phi_{\text{Ni}}, \mu\text{m} \rightarrow$	26,9	55,8	122,9
20		$0,38 \pm 0,10$	$0,57 \pm 0,13$	$0,87 \pm 0,13$
35		$0,48 \pm 0,07$	$0,69 \pm 0,09$	$1,27 \pm 0,13$
50		$0,53 \pm 0,08$	$0,90 \pm 0,12$	$1,63 \pm 0,12$

*: Araldite LY5052+Aradur 5052 (Huntsman)

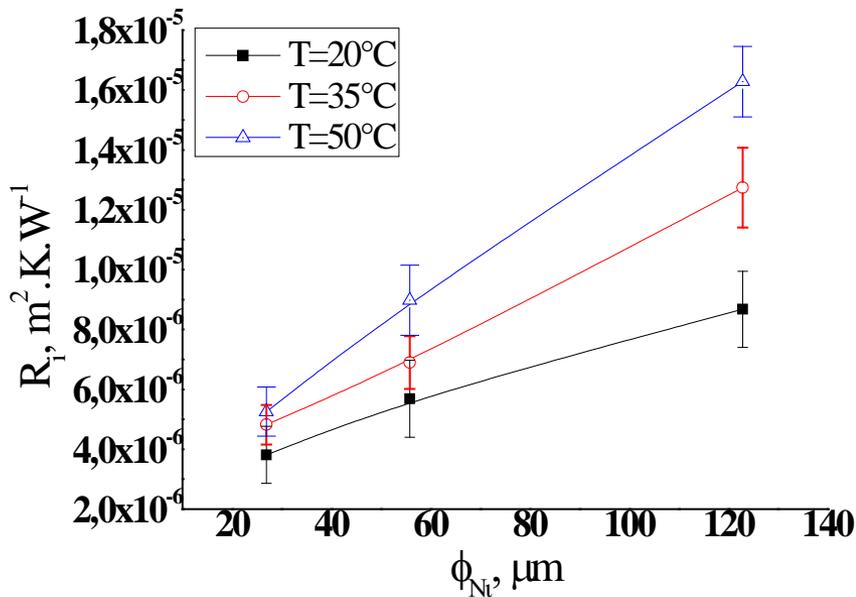


Fig.9-a. Dépendance de R_i au diamètre du fil de nickel

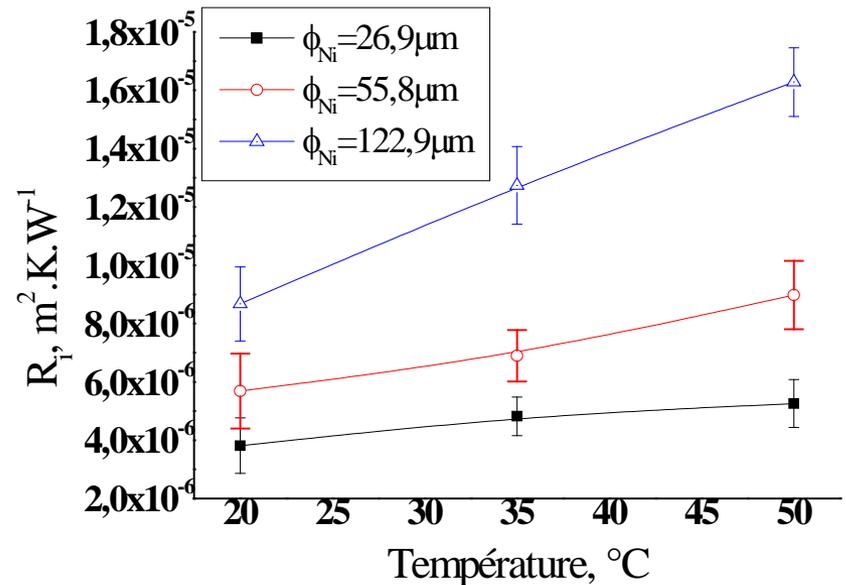
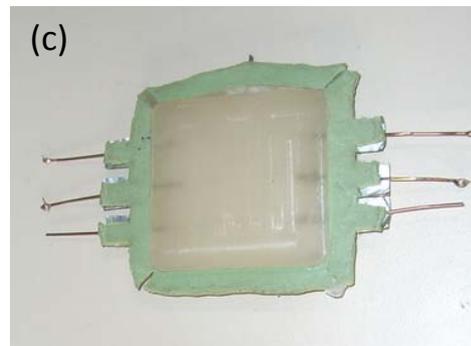
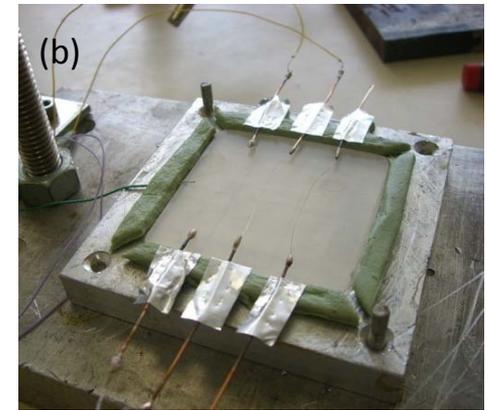
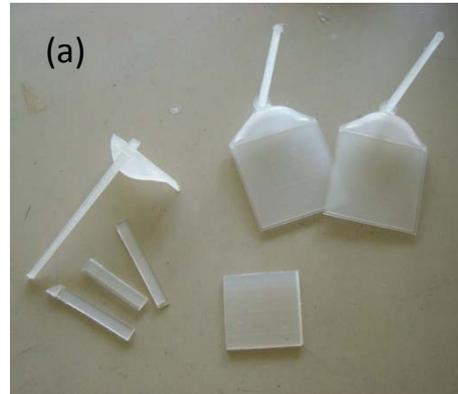
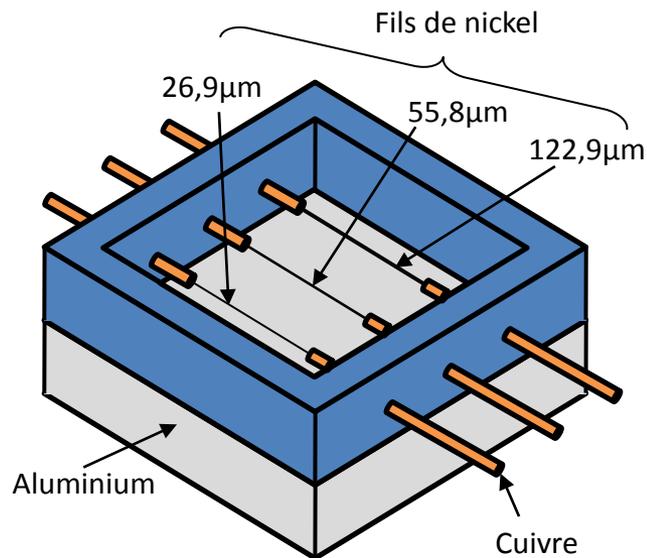


Fig.9-b. Dépendance de R_i à la température

Fabrication des échantillons : fil de nickel/matrice thermoplastique.

- Fil tendu de nickel (Goodfellow : fil étiré à 99% de pureté) dans une matrice en résine polypropylène (Solvay : PP-HV252) fabriqués à 180°C
- Réalisation des échantillons à partir de plaques injectées



(a) Plaques de PP découpées

(b) Moule avec plaque inférieure et fils de nickel tendus

(c) Echantillon de PP après refroidissement à 20°C

Résultats R_i fil de nickel/matrice thermoplastique.

Tab.14. Résultats de R_i [$10^{-5}m^2K/W$] entre fil de nickel et polypropylène

$T_i, ^\circ C \downarrow$	$\phi_{Ni}, \mu m \rightarrow$	26,9	55,8	122,9
20		0,13±0,04	0,31±0,04	0,65±0,12
35		0,13±0,04	0,31±0,05	0,66±0,11
50		0,15±0,04	0,31±0,05	0,69±0,12
65		0,16±0,04	0,34±0,08	0,72±0,12

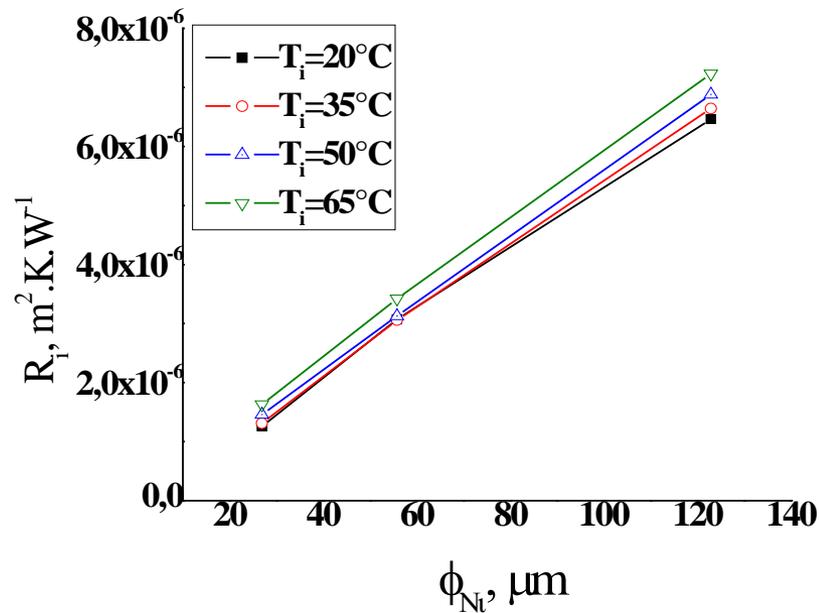


Fig.11. Dépendance de R_i au diamètre du fil de nickel

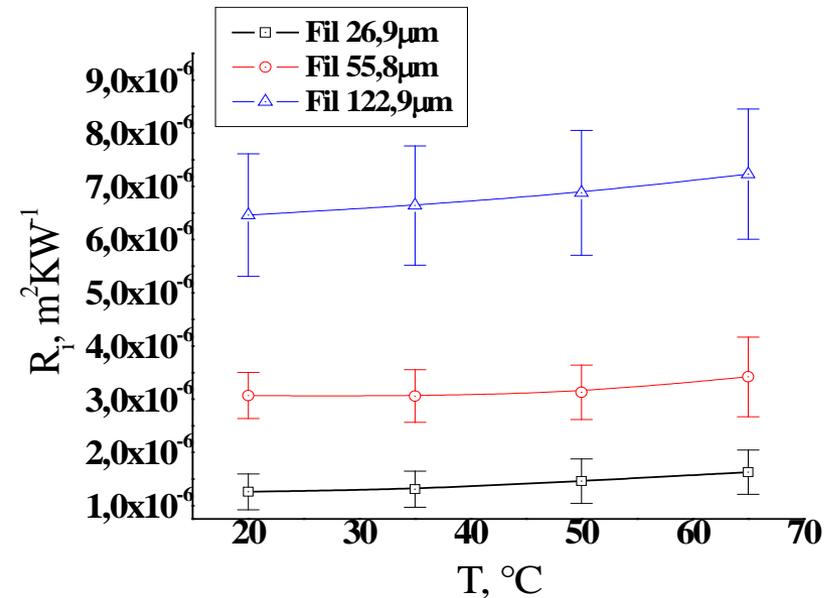


Fig.12. Dépendance de R_i à la température

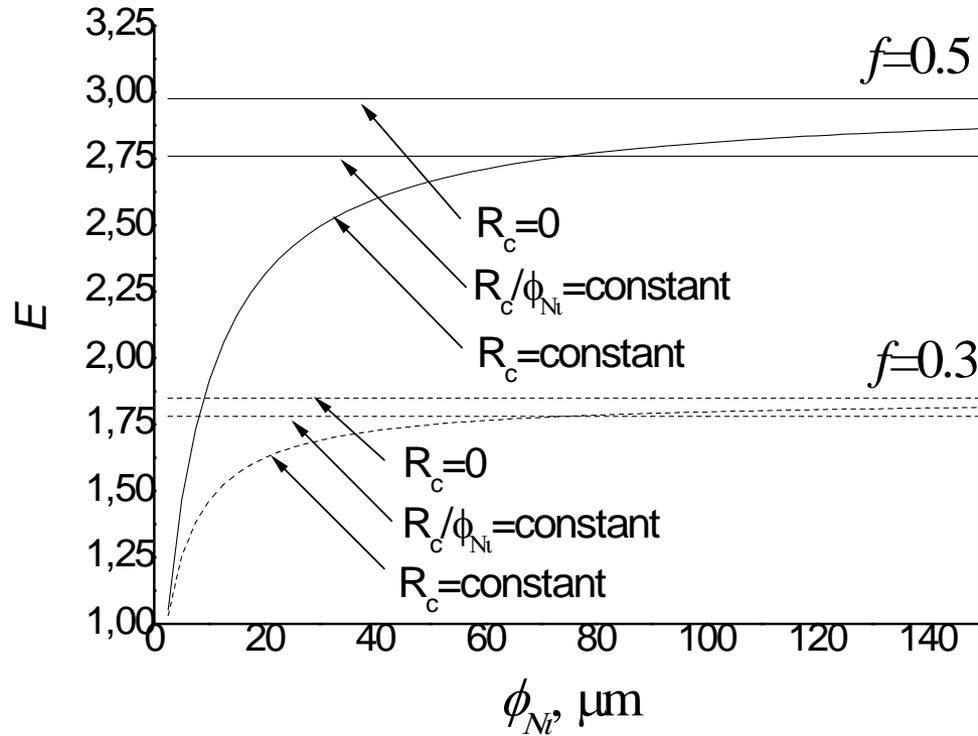
Tab.14. Calcul du rapport R_i / ϕ_{Ni} [10^{-2} mK/W] entre **fil de nickel et polypropylène**

$T, ^\circ\text{C} \downarrow$	$\phi_{Ni}, \mu\text{m} \rightarrow$	26,9	55,8	122,9
20		4,83	5,56	5,29
35		4,83	5,56	5,29
50		5,58	5,56	5,29
65		5,95	5,56	5,29

 $R_i / \phi_{Ni} = (5,38 \pm 0,61) 10^{-2} \text{mK/W}$

Tab.15. Rugosité des fils de nickel obtenues à l'aide d'un profilomètre optique UBM microfocus

$\phi_{Ni}, \mu\text{m}$	26,9	55,8	122,9
R_a (circonférence), μm	0,27	0,35	0,48
R_a (génératrice), μm	0,14	0,17	0,14



f : tx vol. de charge

Modèle de Hasselman et Johnson 1987 :

(fibres longues uniformément distribuées \perp flux de chaleur)

$$E = \frac{1 + C + D + f(1 - C - D)}{1 + C + D - f(1 - C - D)} \quad E = \frac{\lambda_{comp}}{\lambda_{PP}} \quad C = \frac{2R_c \lambda_{PP}}{\phi} \quad D = \frac{\lambda_{PP}}{\lambda_{Ni}}$$