AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Ecole Doctorale EMMA

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Science des Matériaux

Présentée par :

NICOLAS BURGER

Amélioration de la conductivité thermique des résines époxy par incorporation de charges conductrices

---

Thèse confidentielle soutenue le 18 Novembre 2014 à Metz devant le jury composé de :

M. Michel FERRIOL	Professeur, Université de Lorraine	Directeur de thèse
M. René MULLER	Professeur, Université de Strasbourg	Rapporteur
M. Yves GROHENS	Professeur, Université de Bretagne-Sud	Rapporteur
M. Abdelghani LAACHACHI	Docteur, CRP Henri Tudor	Examinateur
Mme. Martine LUTZ	Docteur, Thales Alenia Space	Examinateur
M. Patrick HUGONNOT	Docteur, Thales Alenia Space	Examinateur
Mme. Valérie TONIAZZO	Docteur, CRP Henri Tudor	Invitée

Laboratoire Matériaux Optiques Photonique et Systèmes (LMOPS)
E.A. 4423 – Rue Victor Demange BP 80105 – F-57503 Saint-Avold Cedex

Université de Lorraine - Pôle M4 : Matière, Matériaux, Métallurgie, Mécanique

Confidentiel

« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. Ici, nous avons réuni théorie et pratique : Rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi ! »

Albert Einstein

Confidentiel

RÉSUMÉ

L'industrie aéronautique et aérospatiale fait appel à des technologies de plus en plus avancées. Plus concrètement, dans certains matériaux tels que les panneaux de satellites, la dissipation de chaleur est une réelle problématique pour les ingénieurs, pour éviter une dégradation prématurée des matériaux. En d'autres termes, l'amélioration de la conductivité thermique de certains matériaux composites constituant un satellite est devenue un enjeu majeur.

Ce travail de thèse a notamment permis d'étudier et de comprendre un peu plus en détails, les mécanismes de transfert thermiques par conduction. Plus précisément, certains paramètres, telle que l'influence des interfaces, la distance moyenne inter-particulaire ou toute modification dans la régularité d'une structure cristalline, se sont révélés être particulièrement préjudiciables pour améliorer la conductivité thermique. L'état de dispersion, la fonctionnalisation des charges ou les nanoparticules n'entraînent pas nécessairement une augmentation de la conductivité thermique, mais peuvent éventuellement impacter sur d'autres propriétés, telle que la conductivité électrique. En revanche, certains paramètres intrinsèques à la charge, telle que la taille des particules, le facteur de forme, la surface spécifique, la cristallinité ou la morphologie, sont essentiels pour améliorer la conductivité thermique d'un matériau à matrice polymère. Ce travail a également permis d'illustrer la complexité du mécanisme de conduction thermique, par l'intermédiaire des résultats obtenus et hypothèses formulées dans la suite de ce mémoire.

Par ailleurs, dans le cadre de cette thèse, les matériaux considérés sont des composites à base de polymères époxy, très utilisés dans les applications spatiales. L'objectif de cette thèse est, avant tout, d'améliorer la conductivité thermique des résines époxy par incorporation de charges conductrices. Nous proposons également une étude originale, basée sur l'alignement et la structuration de charges conductrices, pour mettre en évidence l'importance de l'anisotropie sur la conductivité thermique. Plusieurs charges ont été étudiées, révélant le graphite et le graphène comme les charges les plus intéressantes. L'objectif industriel de cette thèse a ainsi été largement atteint, grâce à une étude approfondie de ces charges.

Confidentiel

ABSTRACT

Aerospace and Aeronautics applications require more and more high-performance technology. More specifically, in some advanced materials such as radiator panels in satellites, the heat dissipation is a real concern for engineers, in order to avoid any premature degradation or any other negative behavior of the material. Hence, improving the thermal conductivity of some satellite's components has become an important issue.

This PhD work helped us studying and understanding in details the heat transfer mechanisms by conduction. More precisely, some parameters, such as the influence of interfaces, the mean inter-particle distance or any modification in the linearity of a crystalline structure, were revealed to be pretty detrimental for improving the thermal conductivity. The dispersion state, fillers functionalizations or nanoparticles did not necessarily show an enhancement of the thermal conductivity, but could eventually impact on other properties, such as electrical conductivity. However, some intrinsic parameters of the filler, such as the particle's size, the aspect ratio, the specific surface area, the crystallinity or the morphology of the filler, are essential to enhance the thermal conductivity of an epoxy-based material. This work allowed us to illustrate the complexity of the thermal conduction mechanisms, through the results obtained and the assumptions made in the following manuscript.

Besides, in the context of this PhD work, the materials considered here are epoxy-based composites, widely used in satellites applications. The main objective of this work is therefore to improve the thermal conductivity of epoxy resins by incorporating thermally-conductive fillers. An original study is also proposed here, based on structured and aligned thermally-conductive fillers, in order to highlight the importance of the anisotropic aspect of thermal conductivity. Several fillers were then studied, revealing graphite and graphene as most interesting particles. The industrial objective of this PhD work has been amply achieved, through a thorough study of these particles.

Confidentiel

REMERCIEMENTS

Je tiens avant tout à remercier les entités ayant participé au financement de cette thèse, à savoir THALES ALENIA SPACE (TAS), le Centre de Recherche Public Henri Tudor (CRP HT) – futur LIST (Luxembourg Institute for Science and Technology) dans le cadre d'un projet de regroupement du CRP HT et du CRP Gabriel Lippmann – et le Fonds National de la Recherche (FNR) du Luxembourg.

Je souhaite particulièrement remercier le Dr. Abdelghani LAACHACHI, mon responsable scientifique au CRP HT, le Pr. Michel FERRIOL, mon directeur de thèse et directeur du département Chimie à l'IUT de Moselle-Est, et la Dr. Martine LUTZ, responsable de la coordination R&D des matériaux avancés chez TAS, pour m'avoir encadré tout au long de cette thèse. Je les remercie infiniment pour m'avoir proposé un sujet de recherche si passionnant, pour leurs conseils et leur disponibilité. J'ai été enchanté d'avoir pu travailler sous leur direction, d'avoir eu constamment leur soutien et leur confiance durant ces trois années, car sans eux, cette thèse n'aurait pu aboutir.

J'adresse mes plus sincères remerciements au Dr. David RUCH, directeur du département AMS (Advanced Materials & Structures), et au Dr. Valérie TONIAZZO, responsable de l''unité Matériaux au CRP HT, pour leur excellent accueil et pour m'avoir offert un cadre de travail idéal.

Je suis très sensible à l'honneur que me font le Pr. Yves GROHENS, professeur au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne, de Lorient, et le Pr. René MULLER, professeur à l'Ecole européenne de Chimie, Polymères et Matériaux, de l'Université de Strasbourg, en acceptant d'être les rapporteurs de ce travail, ainsi que le Dr. Patrick HUGONNOT, du département de coordination et d'expertise thermique de TAS, pour sa participation au jury. Je leur en suis profondément reconnaissant.

Je souhaite témoigner ma profonde gratitude envers le Pr. Alain DEGIOVANNI et le Dr. Yves JANNOT, tous deux enseignants-chercheurs au LEMTA-INPL de Nancy, pour la caractérisation par Laser Flash de certains échantillons et leur aide dans ce domaine ; la Pr. Tanja SCHILLING, professeur à l'Université du Luxembourg en Science Théorique des Matériaux, pour son apport théorique sur les transferts thermiques ; ainsi que les Pr. René MULLER et Pr. Christophe SERRA, de l'ECPM, pour leurs enseignements sur les transferts thermiques. Je remercie également le Dr. Bohayra MORTAZAVI, pour son travail sur la

modélisation de nos systèmes, ainsi que la Dr. Fatima EDDOUMY, docteur à l'Ecole Centrale de Lille, pour nous avoir permis d'utiliser l'appareil Hot Disk.

Je tiens naturellement à saluer tous les membres du département AMS, pour leur aide et leur accueil, et plus particulièrement à Jean-Luc BIAGI, Jérôme BOUR, Thierry FOUQUET, Frédéric ADDIEGO, Doriane DEL FRARI et Benoît MARCOLINI pour m'avoir formé et aidé aux différentes techniques de caractérisation, ainsi que Pierre VERGE, Kui WANG, Julien BARDON, Iulia MIHAI et Ludivine FETZER, pour leur implication dans cette étude.

Enfin, j'adresse mes plus profonds sentiments à mes parents, Jacqui & Martine BURGER, qui m'ont toujours soutenu et encouragé dans toutes mes entreprises et sans qui, ce travail n'aurait pas été le mien, ainsi qu'à ma compagne, Maeva BREVOT, pour m'avoir supporté et encouragé dans les moments difficiles.

A toutes ces personnes, *MERCI* !!!

SOMMAIRE

RÉSUMÉ **2**

ABSTRACT **3**

REMERCIEMENTS **3**

SOMMAIRE **5**

NOMENCLATURE **9**

INTRODUCTION GÉNÉRALE **11**

PARTIE I - INTRODUCTION AUX TRANSFERTS THERMIQUES DANS LES COMPOSITES **14**

I.1. Introduction 15

I.2. Notions de base 16

I.2.1. Polymères thermodurcissables 16

I.2.2. Composites 17

I.2.3. Autres propriétés étudiées 17

I.3. Théorie sur les transferts thermiques 18

I.3.1. Sources thermiques 18

I.3.2. Mécanismes de transfert thermique 20

I.3.3. Conductivité thermique : définition, mécanisme & paramètres 27

I.4. Bibliographie 45

I.4.1. Nature et taux des charges 45

I.4.2. Mise en œuvre 47

I.4.3. Dispersion 47

I.4.4. Interfaces charge/matrice 48

I.4.5. Tailles et facteur de forme 50

I.4.6. Alignement de charges 51

I.4.7. Fonctionnalisation des charges 53

I.5. Conclusion 56

PARTIE II - MATÉRIEL & TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES 58

II.1. Produits utilisés 59

II.1.1. Résines époxy 59

II.1.2. Charges utilisées 60

II.1.3. Produits chimiques 64

II.2. Méthodes d'élaboration 64

II.2.1. Modalités de préparation 64

II.2.2. Techniques de dispersion 65

II.2.3. Méthodes de mise en œuvre 67

II.2.4. Méthodes d'usinage 68

II.3. Techniques de caractérisation 69

II.3.1. Techniques d'analyse thermique 69

II.3.2. Techniques d'analyse spectrale 72

II.3.3. Techniques d'analyse diverses 76

II.3.4. Techniques d'analyse de conductivité thermique 79

PARTIE III - ÉTUDE PRÉLIMINAIRE 89

III.1. Introduction 90

III.2. Échantillons et données de référence 91

III.2.1. Résines époxy : DGEBA & RTM6 91

III.2.2. Échantillons de référence HEXCEL / TAS 96

III.2.3. Panel de nanocomposites GANF 102

III.3. Recherche préalable sur les nanofibres de carbone (GANF) 110

III.3.1. Etude de la dispersion 110

III.3.2. Fonctionnalisation acide 112

III.3.3. Fonctionnalisation non-covalente 116

III.3.4. Fonctionnalisation de Friedel-Crafts des GANF 121

III.3.5. Fonctionnalisation de Friedel-Crafts des CNT 124

III.3.6. Discussion des résultats 127

III.4. Comparaison et combinaison de charges conductrices thermiques 129

III.4.1. Echantillons élaborés 129

III.4.2. Conductivité thermique 135

III.4.3. Conductivité électrique 138
III.4.4. Propriétés thermiques 141
III.5. Conclusion 142

PARTIE IV - ÉTUDE DES COMPOSITES EG/ÉPOXY 143
IV.1. Introduction 144
IV.2. Impact d'EG sur la conductivité thermique 144
IV.2.1. Panel d'échantillons 144
IV.2.2. Influence du processus de mise en œuvre 150
IV.2.3. DGEBA vs. RTM6 153
IV.3. Étude expérimentale approfondie 156
IV.3.1. Combinaison de charges avec EG 156
IV.3.2. Panneaux HEXCEL 167
IV.4. Recherche annexe et perspectives sur l'EG 172
IV.4.1. Autres propriétés des composites EG/Epoxydes 172
IV.4.2. Modélisation 174
IV.5. Conclusion 177

PARTIE V - MORPHOLOGIE, STRUCTURE & INTERFACES : IMPACT SUR LA CONDUCTIVITE THERMIQUE 179
V.1. Introduction 180
V.2. Alignement / réseau de charges 181
V.2.1. Elaboration d'échantillons modèles 181
V.2.2. Analyse de la conductivité thermique 184
V.2.3. Conductivités thermiques axiale et radiale 187
V.2.4. Interprétation & conclusion 194
V.3. Taille des charges 196
V.3.1. Echantillons élaborés 196
V.3.2. Résultats des conductivités 199
V.3.3. Discussion des résultats 200

V.4. Facteur de Forme & Surface Spécifique 204
V.4.1. Graphène : charge idéale ? 204
V.4.2. Echantillons graphène / époxy 205
V.4.3. Résultats des mesures de conductivité 208
V.4.4. Discussion des résultats 211
V.5. Interfaces charge/matrice 213
V.5.1. Fonctionnalisation Friedel-Crafts du graphène 213
V.5.2. Fonctionnalisation non-covalente 214
V.5.3. Résultats expérimentaux 215
V.5.4. Discussion des résultats 216
V.6. Conclusion 220

BILAN GÉNÉRAL 222
CONCLUSION GÉNÉRALE 223
RÉFÉRENCES 226

NOMENCLATURE

α	Diffusivité thermique
λ	Longueur d'onde ou conductivité thermique (lorsque précisé)
λ_i	Longueur d'onde du rayonnement incident
λ_r	Longueur d'onde du rayonnement réfléchi
λ_t	Longueur d'onde du rayonnement transmis
v	Fréquence de l'onde électromagnétique ou vélocité moyenne des phonons
$\vec{v}$	Vitesse de la particule
ρ	Densité
σ	Conductivité électrique
τ_c	Temps caractéristique d'un matériau lors de la diffusion Thermique
φ	Flux thermique ou flux de chaleur
Φ_i	Flux énergétique du rayonnement incident
Φ_r	Flux énergétique du rayonnement réfléchi
Φ_s	Flux énergétique du rayonnement diffusé
Φ_a	Flux énergétique du rayonnement absorbé
Φ_t	Flux énergétique du rayonnement transmis
Φ_e	Flux énergétique du rayonnement émis
à g.	A gauche
à d.	A droite
Ag	Argent
Al	Aluminium
AlN	Nitrure d'Aluminium
ATR	Réflectance Totale Atténuée
BN	Nitrure de Bore
BTC	Acide Benzènetricarboylique
BTE	Equation de Transport de Boltzmann
C	Capacité thermique ou calorifique
C_p	Capacité calorifique massique
C.P.	Curing Process (Processus de Réticulation)
Cal	Calorie
CB	Noir de Carbone
CNF	Nanofibres de Carbone
CNT	Nanotubes de Carbone
CTE	Coefficient de Dilatation Thermique
Cu	Cuivre
CVD	Dépôt Chimique en phase Vapeur
d	Densité
DDS	4,4'-Diaminodiphenylsulfone
DGEBA	Diglycidyl Ether Bisphenol A
DMA	Analyse Mécanique Dynamique
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	Calorimètre Différentielle à Balayage
e.g.	Par exemple (=*Exempli Gratia*)
E	Energie d'un oscillateur atomique chargé
EDS	Analyse Dispersive en Energie

EG	Graphite Expansé
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
GANF	Nanofibres de Carbone de la Grupo Antolin
GFG	Graphite Expansé (grosses particules)
GNP	Nanofeuillets de Graphène
h	Constante de Planck
H_2SO_4	Acide sulfurique
HDPE	High-Density Polyethylene
HNO_3	Acid nitrique
i.e.	C'est-à-dire (=*Id Est*)
k	Conductivité thermique
k_e	Conductivité thermique électronique (due aux électrons)
k_p	Conductivité thermique phonique (due aux phonons)
k_{in}	Conductivité thermique radiale
k_{thru}	Conductivité thermique axiale
l	Libre Parcours Moyen des Phonons
L_c	Distance caractéristique d'un matériau lors de la diffusion thermique
LDPE	Low-Density Polyethylene
LFA	Analyse par Laser Flash
m	Masse
MALDI-TOF	Ionisation/Désorption Laser Assistée par Matrice avec Analyseur à Temps de Vol
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MWCNT	Nanotube de Carbone Multi-feuillets
P_2O_5	Pentoxyde de Phosphore
PCA	Acide pyrènecarboxylique
PMMA	Polyméthacrylate de Méthyle
PP	Polypropylène
Q	Energie thermique
$\dot{Q}$	Densité de flux de chaleur
S	Surface
Si	Silicium
SiC	Carbure de silicium
SWCNT	Nanotube de Carbone Mono-feuillets
t	Temps
T	Température
T_g	Température de transition vitreuse
TAS	THALES ALENIA SPACE
TGA	Analyse Thermogravimétrique
THF	Tetrahydrofurane
TiO_2	Dioxyde de Titane
UV	Ultraviolet
V	Volume
vol.	Volumique
x	Epaisseur
XPS	Spectrométrie Photoélectronique X

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La technologie des matériaux est une science en progrès constant. Les domaines aérospatial et aéronautique en sont de parfaits exemples, illustrant la nécessité de recourir perpétuellement à de nouveaux matériaux, plus performants, moins chers et si possible recyclables. Ces objectifs permettent naturellement de répondre aux besoins commerciaux croissants dans ces industries, mais également de développer une technologie plus avancée, offrant de nouvelles possibilités. Dans ces domaines à la pointe de la technologie, créer des matériaux de plus en plus légers est devenu le principal défi des ingénieurs et chercheurs depuis des décennies. Fabriquer des fusées, des avions ou des voitures plus légers permet de réduire les coûts des constructeurs, mais également de réduire la consommation de carburant et donc, l'impact environnemental.

Dans le domaine spatial par exemple, la question sur un possible gain de masse se pose pour chaque objet à envoyer dans l'espace et pour les différents satellites à mettre en orbite par exemple, qui représentent la charge utile de la fusée, contribuant à la masse totale de celle-ci. L'entreprise TAS, spécialisée dans la conception, fabrication et assemblage de satellites, cherche à réduire la masse de panneaux radiateurs confectionnant le satellite (Fig. Intro. 1), pour faire face à l'augmentation de la puissance à dissiper pour les futurs satellites de télécommunication. Ce travail de thèse résulte donc d'une collaboration entre TAS (Cannes-La-Bocca, France) et le département AMS (Advanced Materials & Structure) du CRP Henri Tudor (Hautcharage, Luxembourg) – spécialisé dans la conception de nouveaux matériaux avancés.

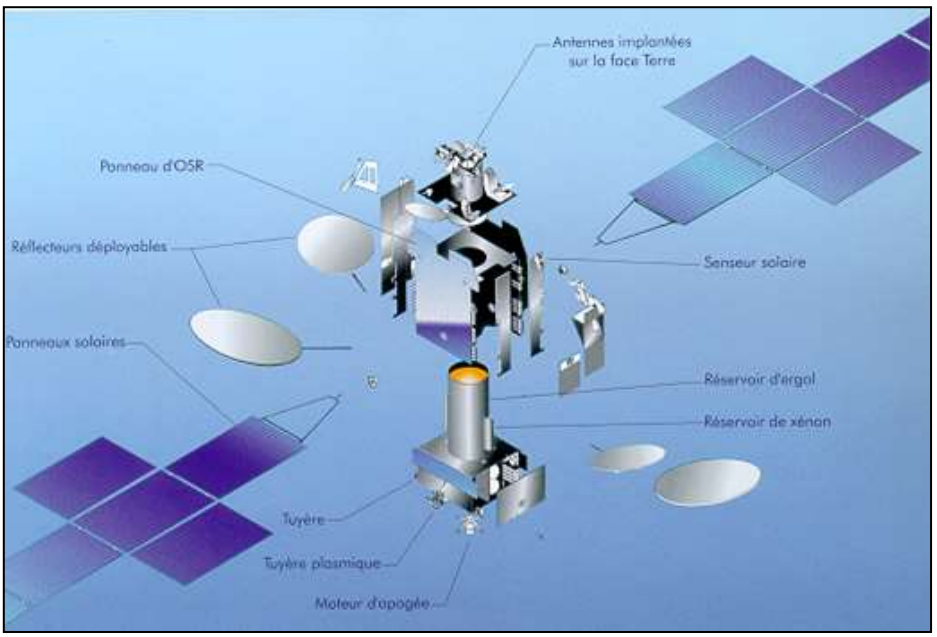


Fig. Intro. 1 – Satellite de télécommunication de TAS (panneaux radiateurs)

Les premiers satellites, tels que *Spoutnik* (Union Soviétique, 1957) ou *Astérix* (France, 1965, Fig. Intro. 2), étaient principalement constitués de matériaux métalliques, notamment d'aluminium pour sa légèreté, ses bonnes propriétés thermiques ou mécaniques. Dès lors, les ingénieurs ont cherché à élaborer de nouveau matériaux, encore plus légers et encore plus performants. Même si l'aluminium reste encore présent dans les satellites actuels, il est de plus en plus remplacé ou complété par des polymères et des composites à haute performance (même si le polymère seul ne suffit pas !). Les résines époxy, plus légères, sont des polymères thermodurcissables développés dans ce but avec de très bonnes propriétés mécaniques et thermiques, répondant ainsi partiellement aux contraintes des applications spatiales. Cependant, comme pour tous les polymères, la conductivité thermique de ces matériaux ou leur capacité à diffuser la chaleur reste très faible par rapport à celle de l'aluminium, soit environ 1000 fois plus faible. Ceci est un réel problème pour une application spatiale, où les variations de température peuvent aller de -150°C à +150°C. Pour éviter une dégradation prématurée et une diminution de leurs performances, les matériaux doivent être refroidis ou maintenus à une certaine température ; il est donc essentiel de diffuser rapidement la chaleur. Ainsi, l'amélioration de la conductivité thermique des résines époxy représente un enjeu majeur pour l'industrie spatiale, ce qui en fait l'objet principal de ce sujet de thèse.

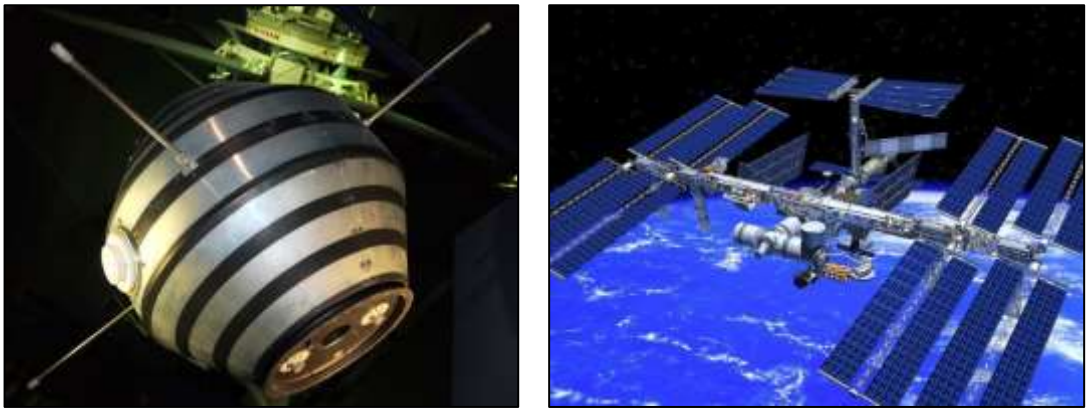


Fig. Intro. 2 – Premier satellite français *Astérix* (à g.) et Station Spatiale Internationale *ISS* (à d.)

L'amélioration de la conductivité thermique des époxy, ou des polymères en général, a suscité de nombreuses recherches. A l'échelle industrielle, la résine époxy est généralement mise en œuvre sous forme de matériaux composites (Fig. Intro. 3), combinant une matrice polymère et un renfort constitué de fibres tissées (généralement des fibres de carbone) ; il en résulte une synergie des propriétés mécaniques et de conductivité thermique nettement meilleures. Des conductivités thermiques presque équivalentes à celle de l'aluminium ont ainsi pu être atteintes avec ces matériaux, à la base de la conception des satellites les plus récents, tel que l'*ISS* (Fig. Intro. 2). Dans ce travail de thèse, nous focaliserons nos efforts sur l'amélioration de la conductivité thermique de la matrice époxy par incorporation de charges conductrices. La conductivité thermique du renfort est définie par la conductivité thermique intrinsèque de la fibre, i.e. la marge de progression pour ce constituant est très limitée à la nature même de celui-ci. Comme nous le verrons dans la partie bibliographique, de multiples charges ont été incorporées, mélangées, fonctionnalisées, alignées ou combinées dans les matrices polymères, mais l'impact sur la conductivité thermique restait relativement faible, comparé à celui sur les propriétés mécaniques ou électriques par exemple.

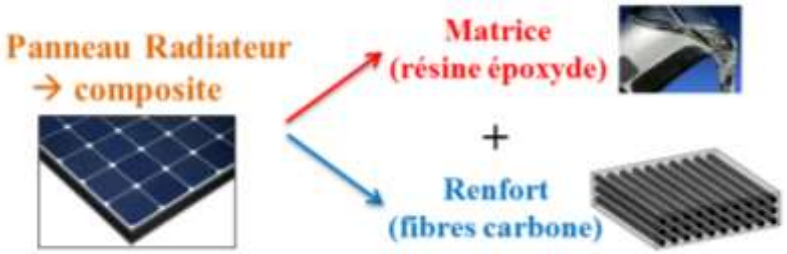


Fig. Intro. 3 – Composition d'un matériau composite

Dans le cadre de cette thèse, nous essaierons de répondre expérimentalement à cette problématique. Pour cela, il est indispensable d'étudier en détail les mécanismes théoriques et fondamentaux des transferts thermiques et la diffusion de chaleur dans les solides, afin de concentrer nos recherches sur les points essentiels ; cet aspect fera l'objet de notre première partie. Dans la seconde partie, le matériel et les techniques expérimentaux utilisés au cours de cette thèse seront rapidement résumés. Ensuite, dans la troisième partie, nous nous attarderons à caractériser nos matériaux de référence et à établir une base de résultats sur lesquels nous pourrons nous appuyer par la suite. La quatrième partie sera entièrement consacrée à une étude approfondie des composites époxy chargés en graphite, présentant de bons résultats de conductivité thermique. Enfin, en cinquième et dernière partie sera démontrée expérimentalement l'influence de certains paramètres clés sur la conductivité thermique.

- PARTIE I -

INTRODUCTION AUX TRANSFERTS THERMIQUES DANS LES COMPOSITES

I.1. Introduction

Dans la vie quotidienne, *chaleur* et *température* sont des termes souvent utilisés et confondus pour décrire tout aspect thermique, telles que les conditions météorologiques par exemple. Dans le domaine des sciences thermiques[1], ces deux notions fondamentales doivent être distinguées l'une de l'autre ; elles sont directement liées à la notion d'énergie thermique, qu'il est indispensable d'introduire rapidement ici. L'énergie thermique est créée par les vibrations microscopiques des particules. La *température*, qui traduit l'état d'un corps, est une grandeur physique qui quantifie le degré d'agitation thermique des particules. Autrement dit, la température permet de mesurer l'agitation des particules ; plus les particules s'agitent, plus la température est élevée. La *chaleur*, quant à elle, se définie comme le transfert de cette énergie thermique d'une particule à sa/ses particule(s) voisine(s), i.e. la température permet de dire combien les particules s'agitent et la chaleur permet de dire combien d'énergie est transférée, à quelle vitesse et dans quelle direction.

Nos réactions physiologiques peuvent témoigner de cette différence. Considérons par exemple, une poignée de porte en bois et une autre métallique, à même température. Cependant, en les touchant, on se rend compte que les deux poignées ne procurent pas la même sensation. A même température, la poignée métallique paraîtra toujours plus froide au toucher que la poignée en bois. Ceci s'explique par le fait que nos organes du toucher enregistrent le flux thermique qu'ils reçoivent ou cèdent. Autrement dit, nos organes sont particulièrement sensibles au fait de donner ou de recevoir de la chaleur. L'objet métallique paraîtra plus froid, car le métal conduit bien mieux la chaleur que le bois, et que par conséquent, ce que nous ressentons, c'est la chaleur de nos doigts qui est cédée à la poignée métallique, qui est bien plus importante que la chaleur cédée à la poignée en bois. Au bout d'un certain temps, en les serrant dans nos mains, les deux objets paraissent à la même température. Il se trouve simplement que les transferts de chaleur, ou transferts thermiques, s'effectuant ici, ont atteint un certain équilibre, appelé *régime permanent*.

Pour répondre à la problématique de cette thèse, il nous faudra étudier plus en détail et de manière fondamentale la thermique et la thermodynamique, qui constituent un domaine de recherche à part entière. Les mécanismes théoriques et fondamentaux de la conductivité thermique résultent de la physique et mécanique quantiques, avec des phénomènes qu'il est parfois difficile d'extrapoler à l'échelle macroscopique. Dans le cadre de ce projet, une revue a été rédigée se focalisant sur les mécanismes théoriques et les paramètres influençant la conductivité thermique dans les composites, complétant certaines revues dans le domaine, telles que celle d'Han et al.[2], sur la conductivité thermique des nanotubes de carbone (CNT) et de leurs nanocomposites ou les revues de Balandin et al.[3] et Kumar et al.[4], résumant les exceptionnelles propriétés thermiques du graphite/graphène.

Nous nous focaliserons entièrement sur les composites à base époxy, au cœur de ce sujet de thèse. Comme nous l'avons décrit, les matériaux métalliques utilisés par exemple dans certaines applications aérospatiales sont de plus en plus remplacés par des polymères et

des composites à haute performance, principalement pour le gain de masse. Les composites à base époxy ont alors été développés, présentant de bonnes propriétés mécaniques et thermiques[5] en général. Les polymères thermodurcissables, telles que les résines époxy, sont généralement utilisés comme matériaux isolants thermique ; améliorer la conductivité thermique de ce genre de matériaux pourrait donc être qualifié de "contre-nature". Le challenge est d'augmenter significativement leur conductivité thermique, dans le but d'obtenir les propriétés requises pour les applications ciblées. Ce qui nous amène à complètement réétudier et reconsidérer les mécanismes de conductivité thermique dans les matériaux composites, dans le but d'atteindre les objectifs fixés.

I.2. Notions de base

I.2.1. Polymères thermodurcissables

Un polymère peut être défini comme une grande molécule (macromolécule), résultant d'un assemblage répétitif (polymérisation) d'une ou plusieurs molécules appelées monomères. Les polymères sont souvent classés selon trois catégories :

- Les thermoplastiques
- Les élastomères
- Les thermodurcissables

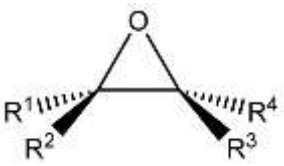


Fig. I-1 – Structure générale d'un époxy

Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement aux résines époxy, appartenant à la classe des thermodurcissables. La particularité des polymères thermodurcissables est qu'ils résultent d'une polymérisation irréversible et que le matériau final est infusible et non-recyclable. Les polymères thermodurcissables présentent toutefois certains avantages, notamment pour l'industrie aérospatiale, telles que leurs bonnes propriétés mécaniques ou thermiques en général. Plus précisément, les époxy ou polyépoxy (Fig. I-1) sont parmi les plus utilisés, et résultent d'une réticulation entre la fonction époxyde et un durcisseur, généralement une amine (Fig. I-2). Les composants utilisés dans ces travaux de recherche expérimentale sont davantage présentés en partie II.1.1.

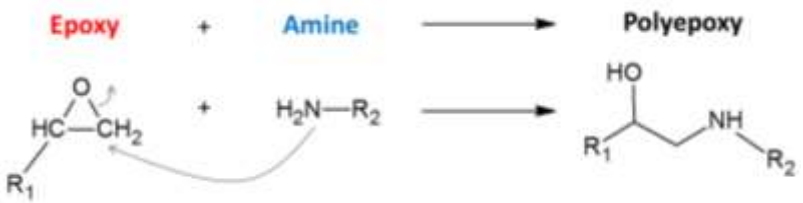


Fig. I-2 – Polymérisation d'un époxy par une amine

I.2.2. Composites

Un matériau composite est un assemblage d'un ou plusieurs composants non-miscibles. Lorsque les charges sont incorporées au polymère, on pourra alors parler de "composite", "microcomposite" ou "nanocomposite", en fonction de la taille des particules. Les charges considérées dans cette thèse sont des particules de taille nano- ou microscopique. D'un point de vue industriel, le matériau composite se définira plus généralement comme l'assemblage d'une matrice (e.g. résine époxy), d'un renfort (e.g. des fibres de carbone) et éventuellement d'autres additifs, tel qu'illustré par la Fig. I-3 ci-dessous. Les composites industriels que nous étudierons résultent d'un tissage de fibres de carbone et sont davantage présentés dans la partie III.2.2.3. Dans la suite de ce mémoire, nous garderons le terme « composite » pour désigner toute combinaison d'une charge et d'une matrice.

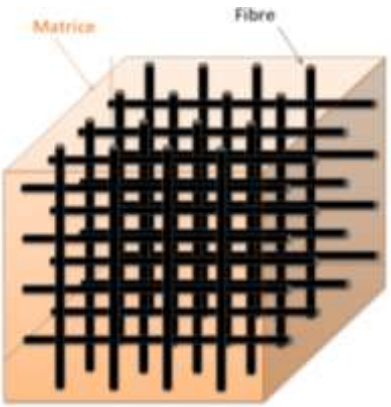


Fig. I-3 – Schéma général d'un composite tissé

I.2.3. Autres propriétés étudiées

La température de transition vitreuse ou T_g est la température à laquelle un matériau amorphe passe d'un état dur et cassant à un état mou et caoutchouteux, et inversement. Il s'agit d'un processus réversible. La température de dégradation est la température à laquelle un matériau commence à se détériorer sous l'influence de la température. Les autres propriétés thermiques sont décrites plus amplement dans les parties suivantes.

La rhéologie est la science traitant de la déformation et de l'écoulement de la matière. Ce domaine permet notamment d'étudier la viscosité de fluides complexes, tels que les polymères, suspensions, émulsions, pâtes, etc…

La conductivité électrique est la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique. Les résines époxy sont des matériaux généralement isolants d'un point de vue électrique.

I.3. Théorie sur les transferts thermiques

I.3.1. Sources thermiques

Avant tout, pour comprendre les transferts thermiques dans les matériaux composites, il est important de déterminer d'où vient la chaleur. Plus précisément, comment l'énergie thermique est-elle générée ? Quels mécanismes théoriques et fondamentaux se cachent derrière une élévation de température ? Pour répondre à ces questions, focalisons-nous sur les exemples suivants :

I.3.1.1. Source mécanique

La mécanique est par définition la science étudiant le mouvement, i.e. impliquant de l'énergie cinétique. En considérant par exemple la friction ou la collision de deux matériaux, telles que représentés par la Fig. I-4, il est assez facile de comprendre comment l'énergie thermique est générée.

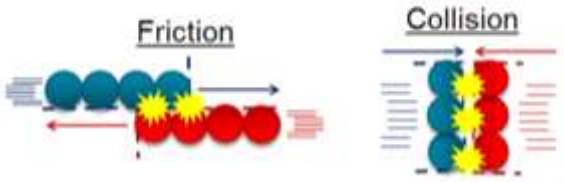


Fig. I-4 – Energie thermique générée par friction ou collision de deux matériaux

Comme nous pouvons le constater, la friction ou collision de deux matériaux va conduire à une mise en contact brutale de leurs particules de surface. L'énergie cinétique imposée à ces matériaux est alors transférée aux particules de surface, et transformée en énergie vibrationnelle. En d'autres termes, chaque force mécanique conduisant à une collision brutale de deux ou plusieurs matériaux va induire des vibrations microscopiques des particules de surface, et ainsi créer de l'énergie thermique.

I.3.1.2. Source électrique

Considérons à présent un champ électrique appliqué à travers un fil métallique. Comme on peut l'observer sur la Fig. I-5, le courant électrique induit un déplacement d'électrons dans le métal.

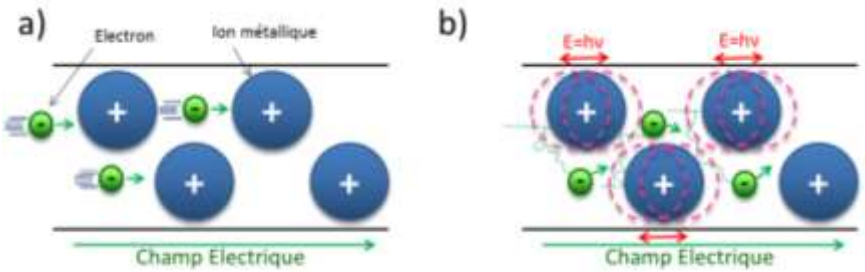


Fig. I-5 – Vibrations atomiques causées par un champ électrique

A température donnée, les particules métalliques et les électrons possèdent une certaine énergie thermique, provoquant des vibrations aléatoires des particules. Lorsque le fil est soumis à un champ électrique, ces vibrations sont inévitablement amplifiées par des collisions, conséquence des forces électriques et cinétiques mises en jeu. Cette résistance au courant électrique conduit à une augmentation de l'énergie thermique : il s'agit de l'effet Joule.

I.3.1.3. Réaction exothermique (thermonucléaire)

Une réaction exothermique est, par définition, une réaction chimique produisant de la chaleur. Si l'on considère par exemple les réactions de fusion thermonucléaires produites par le soleil (Fig. I-6), une autre source thermique peut être décrite ici.

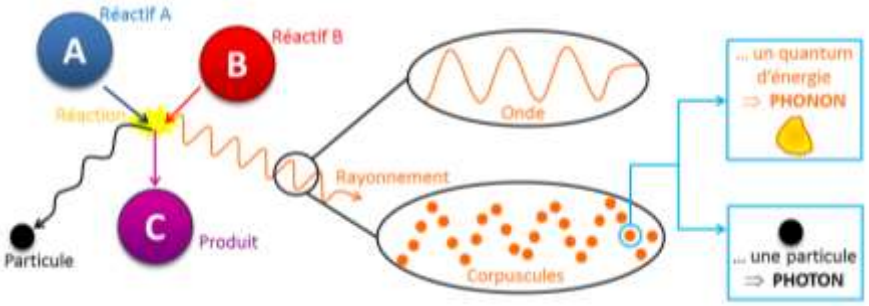


Fig. I-6 – Chaleur produite par une réaction de fusion thermonucléaire

Comme on peut le constater, la réaction de fusion correspond à une réaction entre deux composants (Réactifs A & B) relativement légers, se combinant pour créer un troisième constituant plus lourd (produit C). La réaction requiert une certaine quantité initiale d'énergie pour s'amorcer (e.g. la température interne du soleil). La fusion nucléaire peut également générer certaines particules secondaires, tels que des neutrons ou protons, mais également plus d'énergie qu'initialement consommée. Cette énergie peut être libérée sous forme de rayonnement et/ou de chaleur (vibrations internes). Dans le cas du soleil, la chaleur produite est extrêmement grande, et une partie d'elle est libérée sous forme de lumière.

D'un point de vue quantique, la lumière peut se comporter à la fois comme une onde et comme une particule élémentaire : c'est la théorie de la dualité onde-corpuscule proposée par Albert Einstein en 1905. Plus précisément, cette théorie définit la lumière, et plus généralement les ondes électromagnétiques, comme un ensemble de particules élémentaires énergétiques, se déplaçant comme une onde (Fig. I-6). Ces particules élémentaires sont appelées « photons » ; cela peut être déroutant, car les photons ne sont pas réellement des particules, au sens commun du terme. En effet, la physique quantique décrit plus précisément le photon comme un paquet ou un quantum d'énergie, et reste au cœur des recherches les plus fondamentales. Néanmoins, il a été admis que ces paquets d'énergie peuvent se comporter soit comme des particules, soit comme des quanta d'énergie. Le terme « photon » a par conséquent été employé pour décrire le comportement particulaire, et à l'opposé, le terme « phonon » a été proposé pour parler de l'aspect énergétique de ces quanta d'énergie. On peut alors considérer que l'énergie totale des rayonnements provient soit de la somme de tous les paquets d'énergie (multitude de phonons), soit des vibrations internes des photons causées par la haute température et combinées à leur énergie cinétique (vitesse de la lumière). Dans notre cas, nous n'irons pas plus loin dans le milieu de la physique quantique, et seul l'aspect énergétique des rayonnements sera considéré par la suite.

I.3.1.4. Résumé

En résumé, la chaleur est définie comme un transfert d'énergie thermique, résultant de vibrations microscopiques plus ou moins fortes des particules, comme illustré par la Fig. I-7.

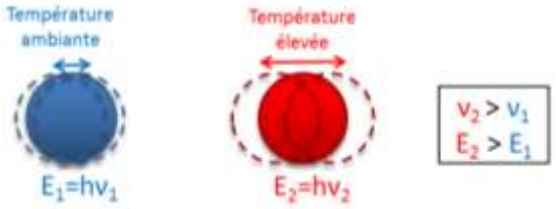


Fig. I-7 – Vibrations internes des particules en fonction de leur température

Tous ces exemples nous ont ainsi permis d'illustrer la génération de chaleur et comment la physique quantique décrit ces mécanismes à l'échelle atomique. D'un point de vue fondamental, les zones chaudes (grande énergie thermique) sont constituées de particules très agitées. Les mouvements browniens de ces particules impliquent des transferts d'énergies cinétiques ou vibrationnelles vers les zones plus froides (moins énergétiques ou moins agitées)[6]. Les transferts thermiques sont donc des mécanismes de chocs interatomiques. L'énergie cinétique est alors convertie en énergie vibrationnelle ou thermique dans les particules choquées, traduit à l'échelle macroscopique par une élévation de température. Aussi, lorsque la température est trop élevée, les vibrations microscopiques deviennent trop fortes, causant des ruptures de liaison, jusqu'à finalement faire fondre le matériau ou même causant certaines dégradations thermiques (scission de chaînes causées par des vibrations intenses). Ces vibrations vont donc être les principales causes du transfert thermique.

I.3.2. Mécanismes de transfert thermique

I.3.2.1. Aspect thermodynamique

Dans les études sur les transferts thermiques, les chercheurs tentent de comprendre comment se propage la chaleur et à quelle vitesse. Cela nous permet d'introduire un domaine important dans la science des transferts thermiques : la thermodynamique[7]. Il s'agit plus précisément de la science étudiant l'évolution des énergies thermique et mécanique dans un système. Suivant la production d'énergie thermique, la chaleur reste localisée aux particules choquées, directement impliquées dans la friction, la réaction chimique ou les forces cinétiques mises en jeu. En d'autres termes, seules les particules contribuant directement au mécanisme de production de chaleur vont acquérir une certaine quantité d'énergie thermique. D'où, à t=0, on peut imaginer la situation représentée par la Fig. I-8 (à g.), avec une zone « chaude » (avec les particules directement impliquées dans le mécanisme) à une température T_2, et une zone « froide » (avec les autres particules) à une température T_1 :

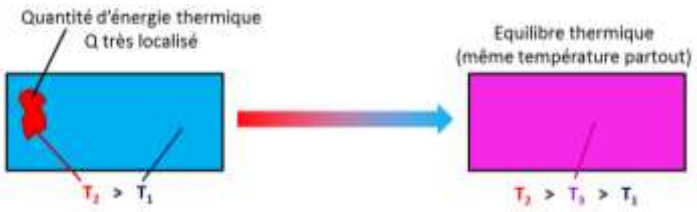


Fig. I-8 – Conséquence de la seconde loi de la thermodynamique

Dans la Fig. I-8, considérons un système isolé à une température initiale T_1. Cette situation réfère directement à la 1ère loi de la thermodynamique, précisant que l'énergie totale d'un système isolé est conservée avec le temps, i.e. l'énergie thermique totale à t=0 est égale à l'énergie thermique totale à l'équilibre thermodynamique. D'autre part, une des conséquences de la 2nde loi de la thermodynamique stipule que l'énergie thermique va toujours d'un état concentré et localisé vers un état dispersé et homogène. Dans notre cas, la situation initiale peut être considérée comme un état « ordonné » de la matière, avec une zone chaude et une zone froide ; il y a alors génération d'entropie. L'entropie est une fonction d'état caractérisant le degré de désordre d'un système à l'échelle microscopique, i.e. plus le système est désordonné, plus l'entropie sera élevée. Plus précisément, entre deux corps à température différente, le corps le plus chaude cède une partie de son énergie thermique au corps le plus froid, jusqu'à atteindre l'équilibre thermique, où la température de tous les corps du système est la même ; on parle alors de phénomène irréversible, conduisant inévitablement à l'augmentation de l'entropie. En d'autres termes, une différence de température dans un système isolé entraîne nécessairement une dissipation de l'énergie thermique des zones chaudes vers les zones froides, et pas l'inverse. Ainsi, les transferts thermiques dans un système isolé iront toujours de manière unidirectionnel du chaud vers le froid, sans perte énergétique, jusqu'à l'équilibre thermique. Mais comment l'énergie thermique est-elle transférée d'un point à un autre ? Quels sont les mécanismes fondamentaux derrière ces phénomènes ?

Considérons l'exemple suivant (Fig. I-9), où les trois modes de transfert thermique possibles[8] [9] [10] sont illustrés :

- Convection
- Rayonnement
- Conduction

Fig. I-9 – Illustration des trois modes de transfert thermique[11]

Chaque mode de transfert thermique est à lui seul un domaine de recherche à part entière. Dans notre cas, il est important de comprendre les mécanismes de transfert thermique

ayant lieu dans un solide (composites), i.e. la conduction thermique, introduite dans la section I.3.2.4 et détaillé dans la partie I.3.3. La convection est rapidement et succinctement présentée en section I.3.2.2, comme ce mécanisme sera considéré comme négligeable dans nos systèmes. Finalement, le mode de transfert thermique par rayonnement est un mécanisme relativement complexe, qui peut également avoir lieu dans les matériaux solides, et sera abordé dans la section I.3.2.3,

I.3.2.2. Convection

Comme on peut le constater sur la Fig. I-10, la convection est localisée dans l'eau à l'intérieur de la casserole, dans cet exemple-ci. Plus généralement, la convection est définie comme le mouvement des particules dans un liquide ou un gaz, en fonction de leur énergie thermique (température). En d'autres termes, dans un fluide, plus la particule est chaude, plus elle sera proche de la surface. Au contraire, plus la particule sera froide, plus elle sera proche du fond.

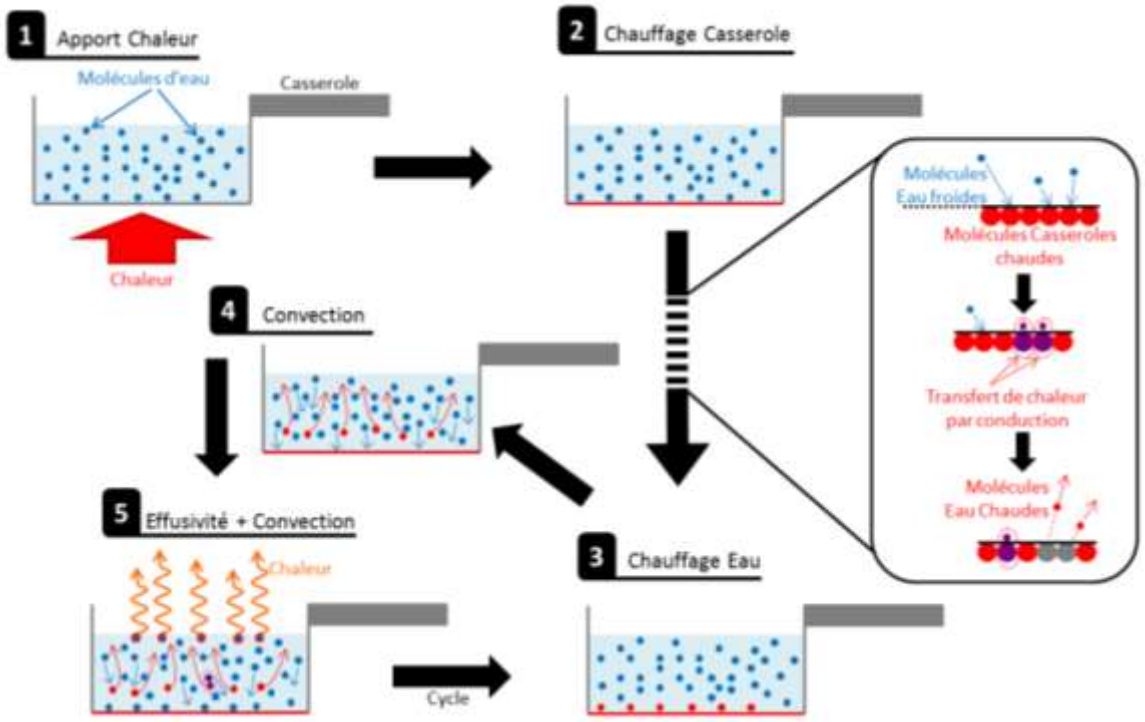


Fig. I-10 – Principe de la convection

1 – Tout d'abord, une source externe apporte de la chaleur à la casserole (ex : par plaque chauffante).

2 – Le fond de la casserole est chauffé par le phénomène de conduction (voir *I.3.2.4 Conduction*).

3 – L'énergie thermique du fond de la casserole est alors transmise par conduction aux molécules d'eau en contact avec elle.

4 – les molécules d'eau chauffées (molécules énergisées) vibrent beaucoup plus que les molécules froides, et vont donc plus se dilater, plus se disperser. Par conséquent, les molécules chaudes deviennent moins denses que les molécules froides, et remontent ainsi à la surface. Les molécules plus froides, moins énergisées, et donc plus denses, vont alors

retomber. Il y a ainsi déplacement de matière : il s'agit du phénomène de convection. En remuant le contenu de la casserole, avec une cuillère par exemple, on force les mouvements des molécules : on parle alors de convection forcée.

5 – les molécules chauffées vont donc se refroidir (céder une partie de leur énergie) par conduction en choquant les molécules d'eau froides et/ou à la surface du liquide, par rayonnement ou par conduction avec les molécules du milieu environnant. Les molécules froides tombent au fond et sont chauffées à leur tour, et le cycle recommence…

Les phénomènes de conduction thermique ont également lieu dans un fluide, mais sont bien moins prédominants que dans les solides. La convection reste le mode de transfert thermique majeur dans les fluides. Cependant, il est important de prendre en compte le paramètre de viscosité, directement concerné dans les phénomènes de convection. En effet, plus la viscosité est élevée, plus le déplacement des particules sera limité. Pour les résines époxy non-réticulées par exemple, la convection n'est pas aussi importante que pour l'eau. Les transferts thermiques sont alors de plus en plus assurés par conduction, mais sont considérablement ralentis dans les fluides très visqueux. Néanmoins, dans un solide, aucun mouvement de matière n'a lieu, entraînant l'absence de phénomène de convection. Ainsi, ce mode de transfert ne sera pas étudié davantage.

I.3.2.3. Rayonnement

En reconsidérant la Fig. I-9, lorsque le feu brûle, une certaine lumière est émise correspondant à un rayonnement électromagnétique, plus ou moins énergétique en fonction de sa longueur d'onde. En d'autres termes, un rayonnement est une onde caractéristique provenant d'un certain corps, se propageant dans les trois dimensions spatiales, telle que la lumière. La Fig. I-11 représente un seul rayonnement traversant un échantillon :

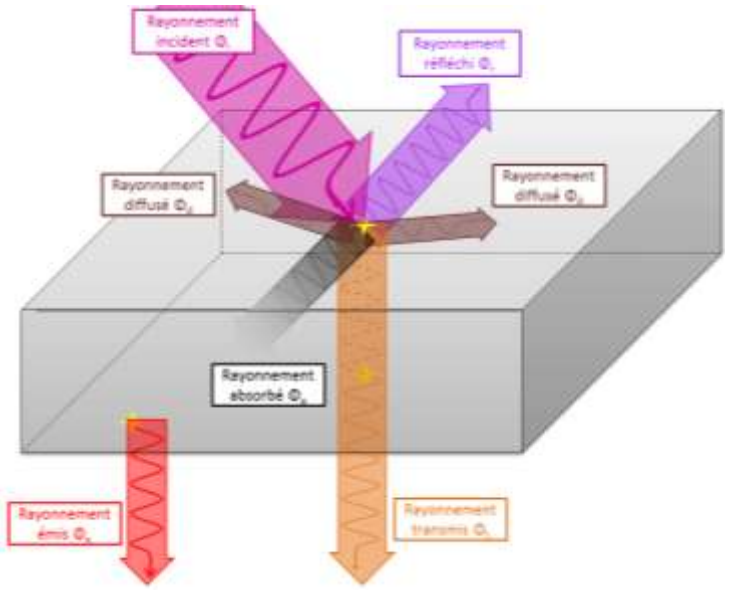


Fig. I-11 – Interactions rayonnement / matière

Lorsqu'un rayonnement incident avec un flux énergétique totale Φ_i frappe un matériau[12] [13], il est alors divisé en plusieurs rayonnements moins énergétiques. Dans notre cas, on peut considérer deux catégories de rayonnement : avec et sans transfert thermique.

➔ Avec transfert thermique :

- Les *rayonnements diffusés*, avec un flux énergétique total Φ_s, avec une longueur d'onde plus grande que celle du rayonnement incident, partant de la surface du matériau dans toutes les directions ;
- Un *rayonnement absorbé*, avec un flux énergétique Φ_a totalement transféré aux particules du matériau ;
- Un *rayonnement émis*, avec un flux énergétique Φ_e, indépendant du rayonnement incident (expliqué à la fin de cette section).

➔ Sans transfert thermique :

- Un *rayonnement réfléchi*, avec un flux énergétique Φ_r, à la même longueur d'onde que le rayonnement incident, repartant de la surface du matériau avec le même angle d'incidence ;
- Un *rayonnement transmis*, avec un flux énergétique Φ_t, traversant le matériau sans aucune interaction.

D'un point de vue énergétique, la fréquence ou la longueur d'onde du rayonnement incident est égale à celles des rayonnements réfléchis et transmis :

$$\lambda_i = \lambda_r = \lambda_t \qquad \text{(Eq. I-1)}$$

Le rayonnement absorbé va perdre de plus en plus d'énergie jusqu'à être totalement absorbé par le matériau, tandis que les rayonnements diffusés vont partiellement céder leur énergie aux électrons (responsables de la diffusion). En d'autres termes, la fréquence du rayonnement diffusé sera plus petite que le rayonnement incident, ou $\lambda_s > \lambda_i$. La 1ère loi de la thermodynamique affirme que l'énergie totale d'un système isolé est conservée, soit :

$$\emptyset_i = \emptyset_t + \emptyset_a + \emptyset_r + \emptyset_s \qquad \text{(Eq. I-2)}$$

Par conséquent, seuls les rayonnements absorbés et diffusés auront une influence énergétique sur le matériau, et pourront ainsi contribuer au transfert thermique. Ces rayonnements vont définitivement augmenter l'énergie thermique des particules du matériau, macroscopiquement observé par l'échauffement de la matière.

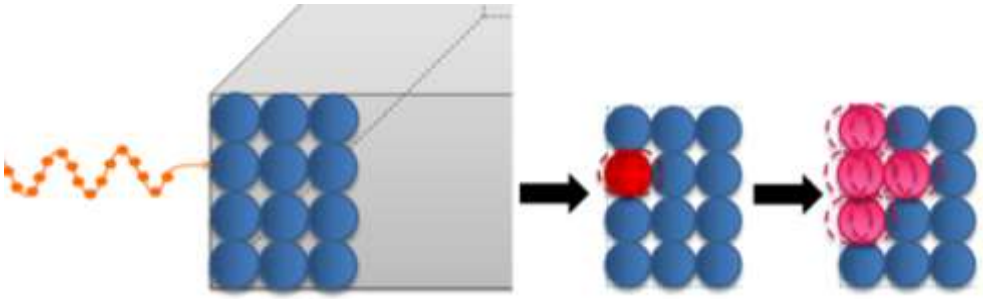


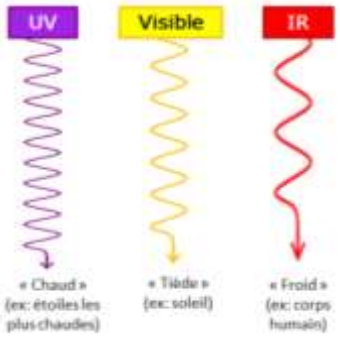
Fig. I-12 – Transfert de photons/phonons du rayonnement à la matière

Comme illustré par la Fig. I-12, lorsque la surface d'un matériau est frappée par un rayonnement, on peut considérer cette situation selon deux points de vue :

- Les particules du matériau sont choquées par les photons du rayonnement
- Les phonons sont transférés du rayonnement vers les particules du matériau

Dans les deux cas, les particules frappées par le rayonnement vont acquérir une certaine quantité d'énergie, entraînant leur vibration. Cette énergie vibrationnelle est alors transférée aux particule(s) adjacente(s) par conduction.

Revenons à la Fig. I-11 pour expliquer le rayonnement émis. Selon la loi de Wien, chaque corps émet un rayonnement électromagnétique plus ou moins énergétique en fonction de sa température. Les particules de ce corps ont toujours une certaine agitation, car elles ne sont jamais au zéro absolu. Par ailleurs, chaque particule électriquement chargée et accélérée (ou ici agitée), va émettre un rayonnement électromagnétique. En d'autres termes, un corps émettant des rayonnements va inévitablement perdre une certaine quantité d'énergie. Sa température va donc diminuer. Cependant, un corps n'est jamais parfaitement isolé, et des rayonnements extérieurs, telle que la lumière, vont redonner une certaine quantité d'énergie au corps. Après un certain temps, un équilibre thermique est atteint, i.e. le flux absorbé Φ_a est égal au flux émis Φ_e.



D'un point de vue astronomique, le corps humain est à une température relativement froide. Notre corps émet alors dans l'infrarouge, faiblement énergétique. Cela peut facilement être observé par l'intermédiaire de caméras infrarouges, par exemple, évaluant de manière visuelle la température approximative des objets. Des corps astronomiques relativement chauds, tel que le soleil (ou plus spécifiquement la couronne externe), sont estimés à environ 5 000 °C et émettront des rayonnements plus énergétiques, i.e. dans la lumière visible. Enfin, les étoiles les plus chaudes (ou le cœur du soleil par exemple) présentent des températures avoisinant le million de degrés et émettront ainsi dans la gamme UV. D'un point de vue mathématique, la loi de Wien se définit par :

$$\lambda = \frac{2{,}898.10^{-3}}{T} \qquad \text{(Eq. I-3)}$$

Cette formule relativement simplifiée nous permet toutefois de constater la relation entre la longueur d'onde du rayonnement et la température du corps. Dans notre situation, ce qui est important de déterminer est la proportion d'énergie thermique diffusée par rayonnement comparée à la proportion diffusée par conduction dans les matériaux solides. En effet, il est essentiel de comprendre comment la chaleur acquise par un matériau est alors diffusée à l'intérieur et au milieu environnant. Généralement, l'énergie thermique transférée par rayonnement à température ambiante est considérée comme négligeable comparée à la quantité d'énergie diffusée par conduction. Cette hypothèse est confirmée pour nos composites à base époxy par la méthode laser flash (II.3.4.1).

I.3.2.4. Conduction

Finalement, le troisième et dernier mode de transfert thermique est la conduction thermique. En revenant une dernière fois à la Fig. I-9, on constate que la conduction thermique a lieu dans la casserole. Plus précisément, il a été établi que la conduction thermique est le mode de transfert thermique principal dans les solides[14 15].

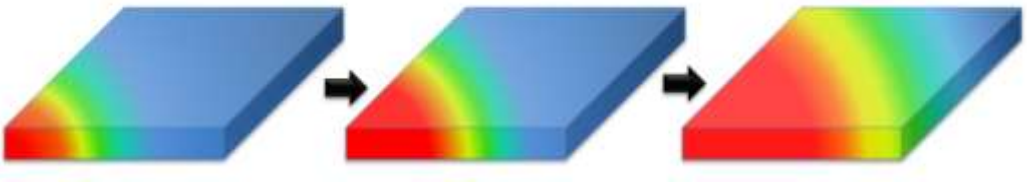


Fig. I-13 – Diffusion de chaleur dans un matériau solide et homogène

Comme décrit précédemment, l'aspect thermique des particules est défini comme une énergie, venant des vibrations intrinsèques des particules. D'un point de vue fondamental, la conduction thermique correspond au transfert de l'énergie vibrationnelle d'une particule à ses particules adjacentes par collision, sans mouvement de matière (Fig. I-14).

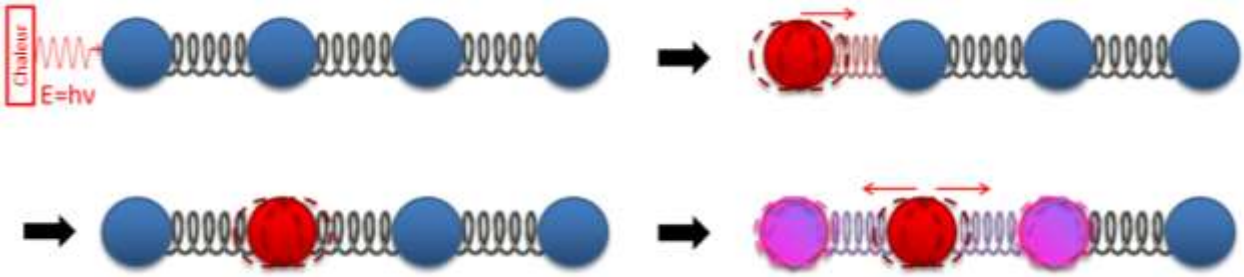


Fig. I-14 – Mécanisme fondamental de conductivité thermique par collision entre particules

La complexité du mécanisme de conduction thermique dans les solides provient également des nombreux paramètres à prendre en compte. En effet, la nature du matériau est cruciale pour la conductivité thermique : les plastiques ne conduisent pas la chaleur aussi bien que les métaux par exemple. Tailles et proportions sont naturellement des paramètres importantes ; plus le matériau est épais, plus il faudra de temps à la chaleur pour atteindre le côté opposé. L'aspect morphologique va également jouer un rôle important dans ce mécanisme, et de nombreux autres paramètres doivent être étudiés pour apprendre et comprendre davantage la conductivité thermique. Dans la section I.3.3, certains paramètres importants sont présentés en détail et leur impact sur la conductivité thermique a été étudié.

En résumé, les trois modes de transfert thermique ont été rapidement et succinctement présentés. Dans la réalité, tous ces mécanismes vont se combiner dans une sorte de transfert thermique perpétuel, comme l'équilibre thermique n'est jamais parfaitement atteint. Ce qui rend l'étude du domaine encore plus complexe est qu'il est quasiment impossible d'isoler chaque mode de transfert thermique ; certaines hypothèses devront donc être posées.

I.3.3. Conductivité thermique : définition, mécanisme & paramètres

I.3.3.1. Aspect mathématique

I.3.3.1.1. Paramètre de conductivité thermique : *k*

La conduction thermique est quantifiée par le paramètre de conductivité thermique *k* en $W.m^{-1}.K^{-1}$, définissant à quelle vitesse un matériau est capable de diffuser une certaine quantité de chaleur. Essayons de comprendre ce paramètre caractéristique d'un matériau d'un point de vue mathématique[16], par rapport à la Fig. I-15.

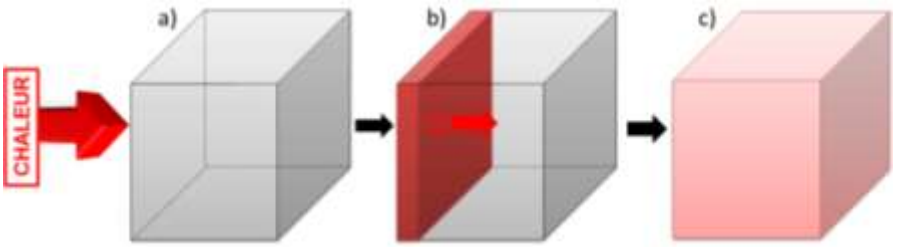


Fig. I-15 – Diffusion thermique et son évolution avec le temps dans un matériau idéal et isolé

a) Une quantité d'énergie thermique *Q* (en Joules) est envoyée au travers d'un matériau idéal et isolé (sans perte énergétique)
b) Idéalement, *Q* est totalement diffusée de manière homogène et unidirectionnelle dans le matériau (sans transfert thermique vers le milieu environnant)
c) À l'équilibre thermique, *Q* est uniformément répartie dans le matériau (même température partout).

Durant le transfert thermique (situation (*b*) sur la Fig. I-15), le flux thermique ou flux de chaleur Φ ou $\dot{Q}$ (en W ou $J.s^{-1}$) est défini comme la fraction énergétique traversant le matériau en un certain temps *dt*, tel qu'illustré sur la Fig. I-16, soit :

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} \qquad \text{(Eq. I-4)}$$

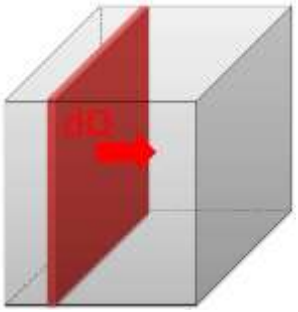


Fig. I-16 – Flux thermique dans un matériau idéal pendent un temps *dt*

A partir du flux thermique, la densité de flux de chaleur φ (en $W.m^{-2}$) peut alors être obtenue, correspondant au flux de chaleur normalisé par une surface *dS*, comme illustré par la Fig. I-17 :

$$\vec{\varphi} = \frac{d\emptyset}{dS}\vec{n} \qquad \text{(Eq. I-5)}$$

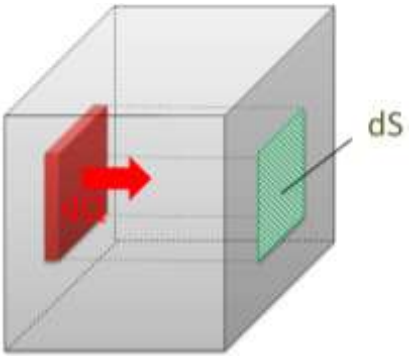


Fig. I-17 – Densité de flux de chaleur dans un matériau idéal pendant un temps *dt* à travers une surface *dS*

Selon la loi de Fourrier, la densité de flux de chaleur peut également s'écrire telle que :

$$\vec{\varphi} = -k.\overrightarrow{grad}(T) \qquad \text{(Eq. I-6)}$$

Où *k* est défini comme une valeur caractéristique d'un matériau, i.e. la conductivité thermique est considérée comme une valeur constante. Le gradient de température est une fonction de la température, dépendant du temps et de la position de l'échantillon. Comme on peut le constater sur la Fig. I-18, le signe négatif montre que la densité de flux de chaleur et le gradient de température sont vectoriellement opposés, i.e. le flux thermique est orienté dans une direction, tandis que la température augmente dans la direction opposée.

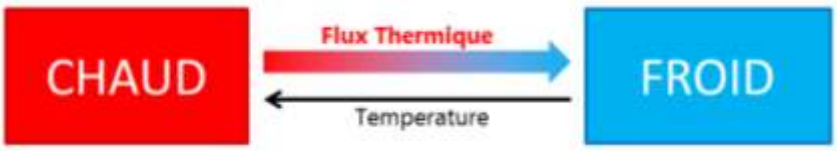


Fig. I-18 – Densité de flux thermique vs. gradient de température

Ainsi :

$$\vec{\varphi} = \frac{dQ}{Sdt} = -k.\overrightarrow{grad}(T) = -k\frac{dT(x,t)}{dx}\vec{n} \qquad \text{(Eq. I-7)}$$

$$\boxed{dQ = \frac{k.dT}{dx}.S.dt} \qquad \text{(Eq. I-8)}$$

I.3.3.1.2. Capacité calorifique : C_p

Revenons sur la Fig. I-15 et considérons la situation (*c*), où l'équilibre thermique est atteint. Lorsque la chaleur se propage dans un matériau, sa température croît inévitablement. A l'inverse, lorsque le matériau cède partiellement de la chaleur à son entourage, sa température diminue. Le flux thermique est donc directement relié à la différence de température entre les deux extrémités de l'échantillon à t=0, par une constante *C*, appelée capacité calorifique ou thermique ($J.K^{-1}$) du matériau[17], telle que :

$$C = \frac{dQ}{dT} \qquad \text{(Eq. I-9)}$$

Par définition, la capacité calorifique d'un matériau correspond à la quantité de chaleur qu'il peut stocker en fonction de son volume ou la quantité de chaleur requise pour augmenter sa température de 1°C. En d'autres termes, chaque matériau a besoin de plus ou moins d'énergie thermique pour augmenter sa température de 1°C. Il est également important de noter que la capacité thermique est une valeur extensive, directement proportionnelle à la quantité de matière. La capacité thermique massique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$) sera ainsi principalement utilisée pour caractériser un matériau, où la capacité calorifique est normalisée par la masse de l'échantillon. Elle est habituellement mesurée à pression constante sous C_p [*]:

$$C_p = \frac{C}{m} \qquad \text{(Eq. I-10)}$$

D'où :

$$\boxed{dQ = C_p . m . dT} \qquad \text{(Eq. I-11)}$$

Par exemple, la capacité calorifique massique de l'eau liquide peut être illustrée par la Fig. I-19 :

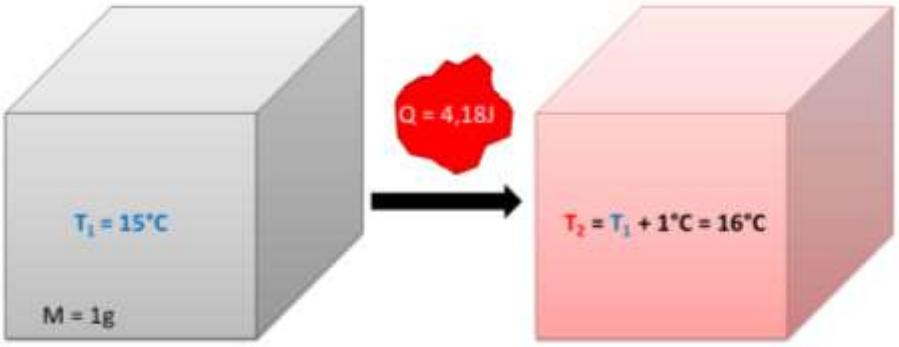


Fig. I-19 – Capacité calorifique massique de l'eau liquide

[*] C_p est utilisé par défaut pour les gaz (où la pression est un paramètre important), mais le volume et la pression sont des paramètres ayant peu d'impact sur les solides en général.

Pour augmenter la température de 1g d'eau liquide de 15°C à 16°C, une énergie thermique de 4,18 J est requise. Ainsi, la capacité calorifique massique de l'eau peut être évaluée à 4180 $J.kg^{-1}.K^{-1}$: cette valeur a été utilisée comme référence dans certains domaines et a donné naissance à l'unité d'énergie, appelée calorie (*1 cal = 4,18 J*).

D'un point de vue fondamental, plus C_p est grand, plus il faut d'énergie pour augmenter la température interne du matériau de 1°C. La valeur de C_p décrit en quelques sortes le degré de liberté des vibrations des atomes et molécules. Comme on peut le voir sur la Fig. I-20, une molécule d'eau liquide a plus de degrés de liberté de vibrations que le cuivre solide par exemple. En les soumettant à un même flux thermique, ces molécules vont d'abord augmenter leur amplitude de vibration. Pour l'eau, avec une certaine quantité de chaleur, les vibrations vont augmenter d'amplitude, sans pour autant augmenter la fréquence des vibrations. Par conséquent, sans changement de fréquence, aucun changement de température.

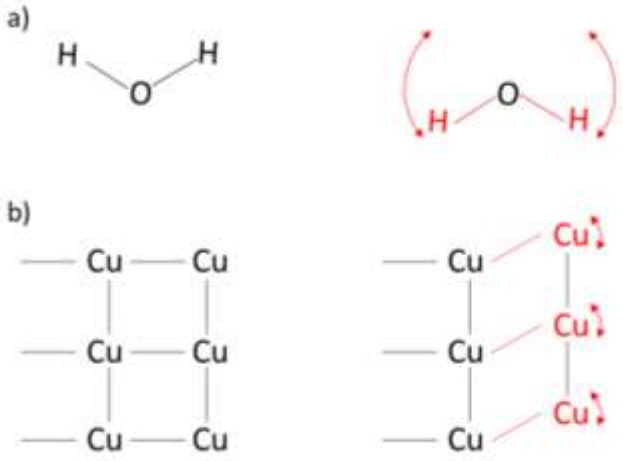


Fig. I-20 – Impact de la chaleur sur les molécules d'eau liquide (*a*) et de cuivre (*b*)

Considérant la structure du cuivre, les liaisons sont plus rigides et moins libres (bloquées par le réseau métallique), i.e. l'amplitude de vibration est bien plus limitée que pour les molécules d'eau. Ainsi, avec la même quantité de chaleur que celle imposée à l'eau, les atomes de cuivre augmenteront beaucoup plus rapidement leur fréquence de vibration, i.e. beaucoup plus d'énergie thermique est requise pour chauffer de l'eau que du cuivre. Par conséquent, la capacité calorifique massique de l'eau liquide est environ 10 fois supérieure à celle du cuivre. Ceci peut également être observé par la température de transition vitreuse d'un polymère, où la capacité calorifique augmente soudainement. En effet, à cette température, le polymère se ramollit dans un état caoutchouteux ; cela signifie que les chaînes du polymère se dilatent et gagnent certains degrés de liberté de vibration, i.e. C_p augmente[18].

I.3.3.1.3. Equation de la conductivité thermique

En revenant sur les équations (Eq. I-8) et (Eq. I-9) établies précédemment, on a :

$$dQ = \frac{k.dT}{dx}.S.dt = C_p.m.dT \qquad \text{(Eq. I-12)}$$

$$k = \frac{C_p . m . \cancel{dT} . dx}{\cancel{dT} . S . dt} \quad \text{(Eq. I-13)}$$

Alors :

$$k = \frac{C_p . m . dx . dx}{S . dx . dt} \quad \text{(Eq. I-14)}$$

Où :

$$\frac{dx . dx}{dt} = \frac{(dx)^2}{dt} = \alpha \quad \text{(Eq. I-15)}$$

$$\frac{m}{S . dx} = \frac{m}{dV} = \rho \quad \text{(Eq. I-16)}$$

Dans l'équation (Eq. I-15), α est défini comme le ratio d'une surface par un temps. Cette valeur caractéristique du matériau est appelée diffusivité thermique en $m^2.s^{-1}$. Cette notion est davantage détaillée dans la partie I.3.3.1.4. D'autre part, l'équation (Eq. I-16) conduit à la densité du matériau ($kg.m^{-3}$). L'équation de la conductivité thermique devient alors :

$$\boxed{k = \alpha . C_p . \rho} \quad \text{(Eq. I-17)}$$

Ainsi, la conductivité thermique représente la capacité d'un matériau à conduire la chaleur. D'un point de vue mathématique, elle est décrite comme l'énergie thermique *Q* transférée en un temps *t*, à travers l'épaisseur *x* du matériau et perpendiculairement à la surface *A*, due à une différence de température ΔT entre les faces opposées de l'échantillon. La Fig. I-21 illustre cette définition.

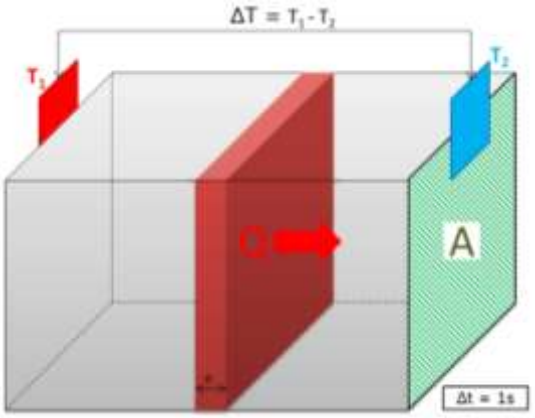


Fig. I-21 – Représentation mathématique de la conductivité thermique d'un matériau

I.3.3.1.4. Diffusivité thermique : α

La diffusivité thermique correspond à la vitesse du transfert thermique dans un matériau[19] [20]. En d'autres termes, la diffusivité thermique peut être considérée comme la vitesse de propagation de « l'onde thermique » dans le matériau, comme représenté sur la

Fig. I-22. Ce paramètre montre à quelle vitesse un matériau va transférer la chaleur d'une face à l'autre.

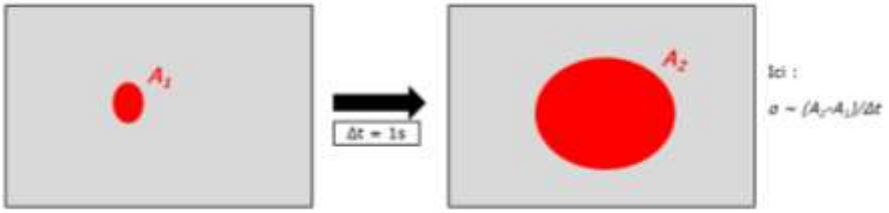


Fig. I-22 – Représentation mathématique de la diffusivité thermique

Comme on a pu le constater précédemment dans l'équation (Eq. I-15), la diffusivité thermique tient compte uniquement de la vitesse de « l'onde thermique », et non de la quantité d'énergie mise en jeu dans le transfert thermique ; il s'agit d'une propriété dynamique, mesurée en régime transitoire généralement par la technique du Laser Flash (II.3.4.1). La diffusivité thermique peut également être mathématiquement définie par les paramètres de longueur et temps caractéristiques, respectivement L_c et τ_c, tels que :

$$L_c = \sqrt{\alpha . \tau_c} \qquad \text{(Eq. I-18)}$$

Ainsi, pour diffuser deux fois plus loin, il faut quatre fois plus de temps. La diffusion thermique est un processus relativement lent à grande distance.

I.3.3.1.5. Conductivité thermique vs. diffusivité thermique

Contrairement à la diffusivité thermique, le paramètre de conductivité thermique tient compte des quantités d'énergie thermique transférées dans l'échantillon. De plus, elle est également directement reliée à C_p, i.e. l'énergie thermique stockée dans l'échantillon est également prise en compte dans le paramètre de conductivité thermique. Cette propriété caractéristique du matériau est expérimentalement déterminée dans un état stationnaire ou régime permanent, qui peut être mesurée par la méthode Hot Disk Standard (II.3.4.2), ou calculée à partir de l'équation (Eq. I-17). En d'autres termes, la conductivité thermique permet de faire abstraction des quantités d'énergie thermique emmagasinées par le matériau (n'entrant pas directement dans la quantité de chaleur diffusée) et mesure donc uniquement la quantité d'énergie diffusée. Autrement dit, on a :

$$Q_{\text{(imposée au système)}} = Q_{\text{(diffusée par le matériau)}} + Q_{\text{(stockée par le matériau)}} \qquad \text{(Eq. I-19)}$$

La Fig. I-23 illustre relativement bien ce propos. Comparons par exemple 1g d'eau et 1g de cuivre, soumis à une énergie thermique de 10 J, due à une différence de température de 1°C. On peut donc supposer la situation suivante :

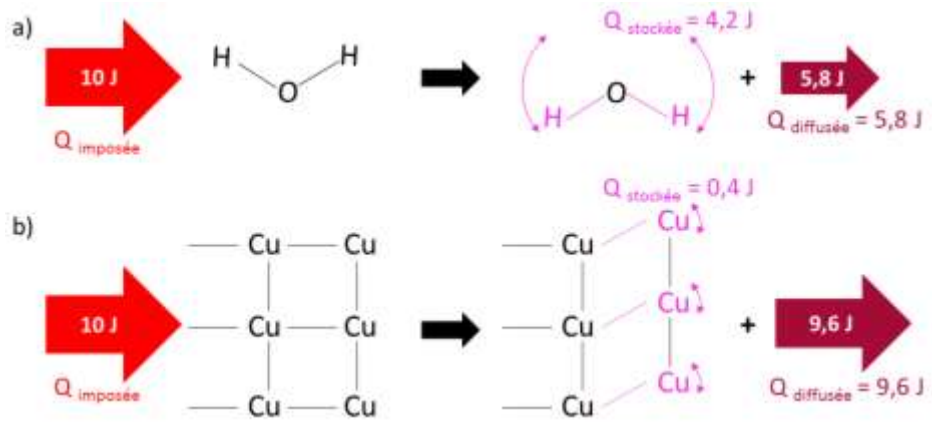


Fig. I-23 – Distribution d'énergies thermiques dans l'eau liquide (*a*) et le cuivre (*b*)

Comme nous l'avions expliqué précédemment, la capacité calorifique de l'eau est environ 10 fois plus élevée que celle du cuivre. C'est pourquoi dans cet exemple précis, l'eau va stocker presque la moitié de l'énergie thermique initiale, alors que le cuivre ne va en stocker qu'une infime partie.

En conclusion, la conductivité thermique va donc définir quelle quantité de chaleur va être réellement diffusée dans un matériau en un temps donné, alors que la diffusivité thermique détermine seulement à quelle vitesse cette quantité de chaleur va se propager dans le matériau.

I.3.3.1.6. Equation générale de la chaleur

Enfin, pour conclure cette partie mathématique, intéressons-nous plus particulièrement au développement mathématique de l'équation de la chaleur. D'après la 1ère loi de la Thermodynamique, le bilan énergétique est le suivant :

$$\boldsymbol{\delta Q_{total} = \delta Q_{entrant} + \delta Q_{sortant} + \delta Q_{créée}} \qquad \text{(Eq. I-20)}$$

L'énergie totale emmagasinée par le système δQ_{total} résulte de la somme de l'énergie entrant dans le système $\delta Q_{entrant}$ (> 0), de l'énergie sortant du système $\delta Q_{sortant}$ (< 0) et de l'énergie créée par le système $\delta Q_{créée}$ $(< ou > 0)$. On a donc :

- La chaleur totale emmagasinée qui s'écrit :

$$\delta Q_{total} = \iiint_V \rho C_p dT dV \qquad \text{(Eq. I-21)}$$

- La chaleur créée dans le volume qui s'écrit :

$$\delta Q_{créée} = \iiint_V dV s(t) dt \qquad \text{(Eq. I-22)}$$

Avec *s(x,y,z,t)*, une source de puissance par unité de volume ($W.m^{-3}$)

- Le bilan des énergies thermiques entrant et sortant qui devient :

$$\delta Q_{entrant} + \delta Q_{sortant} = -\oiint_S \vec{\varphi}.\overrightarrow{dS}dt = \iiint_V div\vec{\varphi}.dVdt \quad \text{(Eq. I-23)}$$

Or :

$$div\vec{\varphi} = -k.div\vec{\nabla}T = -k.\nabla^2 T \quad \text{(Eq. I-24)}$$

Ainsi, l'équation générale de la chaleur devient[21] [22] :

$$\boxed{\frac{\delta T}{\delta t} = \frac{k.\rho}{C_p}\nabla^2 T + \frac{s.\rho}{C_p}} \quad \text{(Eq. I-25)}$$

À partir de cette dernière, on peut notamment déterminer la température en tout point en fonction du temps, qui suivra une fonction de la forme suivante :

$$T_{x,y,z,t} = A + Berf\left(F_{x,y,z} * \frac{1}{\sqrt{t}}\right) \quad \text{(Eq. I-26)}$$

Avec la fonction erreur *erf(u)*, définie telle que :

$$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x exp(-u^2)du \quad \text{(Eq. I-27)}$$

Où :

$$u = F_{x,y,z} * \frac{1}{\sqrt{t}} \quad \text{(Eq. I-28)}$$

I.3.3.1.7. Complexité des matériaux hétérogènes

L'équation classique de la chaleur (Eq. I-25) que nous venons de déterminer est malheureusement inapplicable dans notre cas, car les hypothèses faites au départ ne sont pas toutes vérifiées ici et impliquent de négliger de certains paramètres importants :

1. Les grandeurs physiques de l'équation de la chaleur sont considérées indépendantes de la température. Or, comme décrit dans la partie III.2.3.4, la conductivité thermique, la densité et la capacité calorifique sont toutes trois fonctions de la température. Théoriquement, pour les solides, la conductivité thermique est donc aussi fonction de la température et répond à la loi suivante :

$$k = k_0(1 + aT) \quad \text{(Eq. I-29)}$$

Où : - k_0 est la conductivité thermique du matériau à 0K
- *a* est un coefficient caractéristique de chaque matériau

Ainsi, *a* sera positif pour les isolants thermiques et négatif pour les conducteurs thermiques. Par conséquent, quand la température augmente, un isolant perd de sa capacité d'isolation et inversement, un conducteur perd de sa capacité de conduction.

2. La chaleur est considérée comme distribuée uniformément dans le volume. Or, nos systèmes sont des matériaux composites relativement hétérogènes, i.e. l'hypothèse précédente peut être fortement remise en question.

3. On suppose enfin que la structure du solide est isotrope et homogène de conductivité thermique *k*. De même que pour l'hypothèse précédente, nos matériaux sont des composites, avec certains constituants qui peuvent être anisotropes (telles que les fibres de carbone) ou ayant des conductivités thermiques très différentes. Plus précisément, dans un tel matériau, on aura donc plutôt un tenseur[23] de conductivités thermiques (avec des valeurs différentes en chaque point) :

$$k_{x,y,z,T} = \begin{pmatrix} k_{xx} & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{yx} & k_{yy} & k_{yz} \\ k_{zx} & k_{zy} & k_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{(Eq. I-30)}$$

Dans notre cas, même en négligeant toute source thermique externe (*s*), ainsi que toute énergie créée par le système, on obtient l'équation de la chaleur suivante :

$$k_{xx}\frac{\delta^2 T}{\delta x^2} + k_{yy}\frac{\delta^2 T}{\delta y^2} + k_{zz}\frac{\delta^2 T}{\delta z^2} + (k_{xy} + k_{yx})\frac{\delta^2 T}{\delta x \delta y} + (k_{yz} + k_{zy})\frac{\delta^2 T}{\delta y \delta z} + (k_{xz} + k_{zx})\frac{\delta^2 T}{\delta x \delta z} = \rho . C_p \frac{\delta T}{\delta t} \quad \text{(Eq. I-31)}$$

Dans des systèmes aussi anisotropes que les nôtres, la résolution de l'équation de la chaleur devra se faire par méthode numérique[24] [25]. Généralement, une méthode aux différences finies est utilisée en discrétisant le domaine considéré. Plusieurs modèles sont proposés pour résoudre cette équation, tel que le modèle des « Eléments finis », « Mori-Tanaka » ou encore la simulation de « dynamique moléculaire »[26]. Une approche de modélisation a été développée au CRP Henri Tudor[27], basée sur la Dynamique moléculaire et le modèle des éléments finis pour obtenir des modèles aussi proches de la réalité pour des nanocomposites avec des charges aléatoirement orientées, tel que les systèmes DGEBA/Graphène.

Plusieurs autres modèles ont également été utilisés dans la littérature[28] pour illustrer ce phénomène, telle que l'équation de transport de Boltzmann (BTE)[29] :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}.\overrightarrow{grad}_x(f) = -\frac{\|\vec{v}\|}{\lambda} f + S \quad \text{(Eq. I-32)}$$

Où la fonction de distribution *f* représente la quantité de particules la quantité de particules, à un certain *t*, dans un volume *dx*, caractérisées par leur vitesse $\vec{v}$.

Enfin, le modèle de Lewis-Nielsen est particulièrement utilisé dans la littérature pour la conductivité thermique de nanocomposites. L'équation suivante démontre généralement une bonne corrélation entre résultats expérimentaux et ce modèle[30] :

$$K_r = \frac{K}{K_c} = \frac{1 + AB\emptyset}{1 - B\psi\emptyset} \quad \text{(Eq. I-33)}$$

Où :

$$B = \left(\frac{\lambda - 1}{\lambda + A}\right) \quad \text{(Eq. I-34)}$$

$$A = k_E - 1 \quad \text{(Eq. I-35)}$$

$$\psi = 1 + \left(\frac{1 - \emptyset_m}{\emptyset_m^2}\right)\emptyset \quad \text{(Eq. I-36)}$$

k_E est le coefficient d'Einstein ($k_E = 2.5$ pour des sphères rigides suspendues dans une matrice avec un coefficient de Poisson de 0.5), et $\emptyset_m$ est la fraction volumique maximum de remplissage des particules ($\emptyset_m = 0.637$ pour des sphères rangées de manière aléatoire.

Ce modèle montre qu'il est difficile d'augmenter la conductivité thermique par un facteur supérieur à 10 pour des taux de charges relativement faibles[31].

I.3.3.2. Conductivité thermique vs. cristallinité

I.3.3.2.1. Mécanisme fondamental

Pour améliorer la conductivité thermique de certains matériaux, telles que les résines époxy, essayons d'évaluer l'importance de certains paramètres sur la conductivité thermique. Les matériaux les plus conducteurs thermiquement sont également les plus cristallisés (diamant[32], graphène[33], silicium, vitrocéramique…). En effet, la vitrocéramique, par exemple, est un verre partiellement cristallisé ; sa conductivité thermique est environ cent fois plus élevée que celle du verre amorphe. L'importance de la cristallinité sur la conductivité thermique est très bien résumée par Toberer et al.[34] d'un point de vue fondamental.

Dans cette section, considérons un matériau avec une structure cristalline simple. Le cas des matériaux amorphes, e.g. un polymère, est décrit dans la partie I.3.3.3. Pour comprendre l'aspect fondamental de la conduction thermique[35] [36] [37] [38] en fonction de la structure d'un matériau, la Fig. I-24 nous permet d'illustrer grossièrement le mécanisme de conductivité thermique :

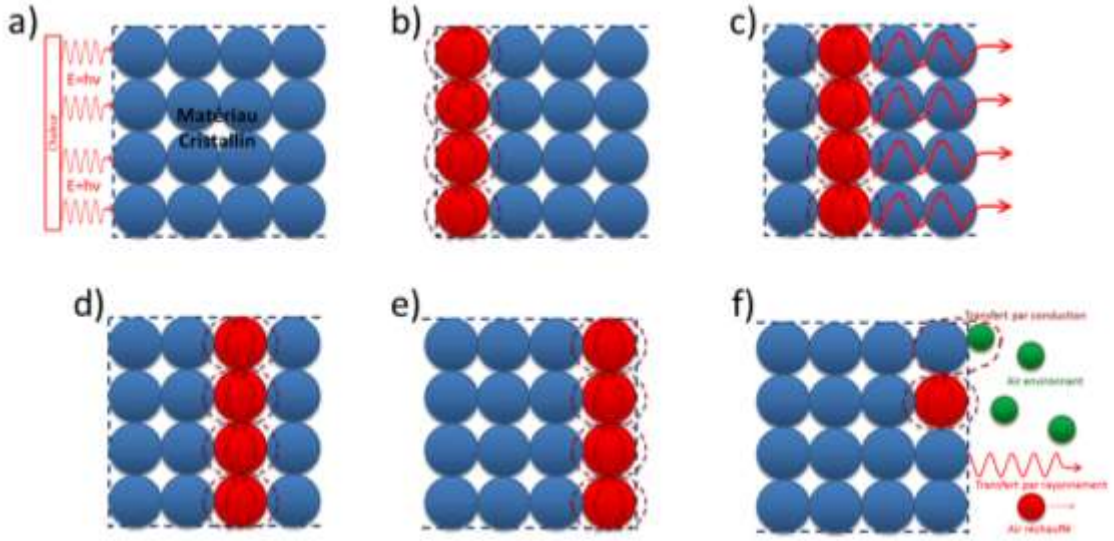


Fig. I-24 – Mécanisme de conductivité thermique dans un matériau cristallin

Cette approche du mécanisme de transfert thermique par conduction dans un cristal parfait, ordonné et rigide, reste très simplifié, mais permet néanmoins de représenter le phénomène.

a) L'énergie thermique est tout d'abord transmise aux atomes de surface…
b) … qui gagnent en énergie vibrationnelle.
c) L'énergie thermique des atomes de surface est transmise aux atomes secondaires voisins, à la même vitesse à la manière d'une onde (d'où la représentation des ondes en rouge).
d) L'énergie thermique se diffuse ainsi, …
e) … avec un mode vibratoire commun (ou phonon†) à tout le cristal.
f) Lorsque la chaleur atteint l'autre face du matériau, elle est alors partiellement transférée par conduction aux particules du milieu environnant, ou par rayonnement.

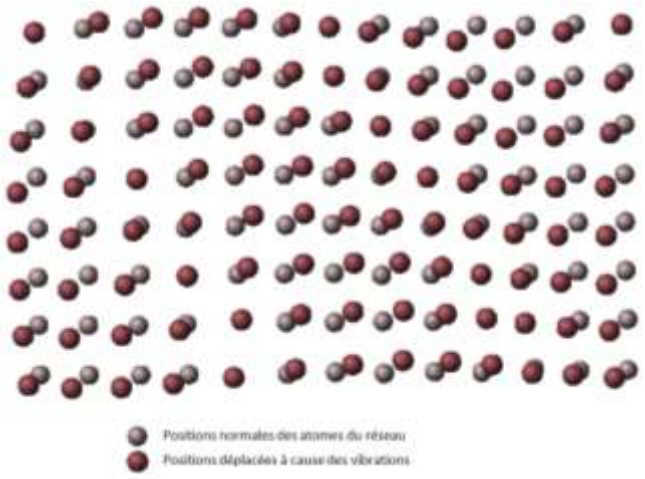


Fig. I-25 – Vibrations atomiques du réseau d'un matériau cristallin lors d'un transfert thermique[39]

L'image ci-dessus (Fig. I-25), adaptée de « *The thermal properties of materials* » par J. Ziman[39], démontre bien l'aspect vibratoire et ondulatoire du réseau lors d'un transfert thermique dans une structure cristalline. La conductivité thermique peut également être théoriquement évaluée par l'équation de Debye, telle que :

$$\lambda = \frac{C_p v l}{3} \qquad \text{(Eq. I-37)}$$

Où *v* est la vélocité moyenne des phonons et *l* est le libre parcours moyen.

Les chercheurs ont attribué ce transfert par conduction aux phonons (décrits précédemment dans la partie I.3.1.3). Ainsi, le phonon sous forme de quantum d'énergie dans le rayonnement devient plutôt une énergie élémentaire ou quantum de vibration dans le cas du cristal. Le terme est néanmoins resté pour modéliser le mécanisme de conduction dans tous les non-métaux. La Fig. I-26 se rapproche davantage de la réalité, avec l'apparition d'un

† Le phonon, décrit comme un quantum d'énergie dans un rayonnement, devient en quelques sortes une énergie élémentaire ou un quantum de vibration dans le cas du cristal. La notion de "phonon" a alors été gardée pour décrire les "porteurs" d'énergie dans la conductivité thermique des matériaux cristallins.

gradient de température[40]. La vibration d'un atome du cristal entraîne une vibration partielle de tous les atomes voisins, se propageant de plus en plus dans le réseau.

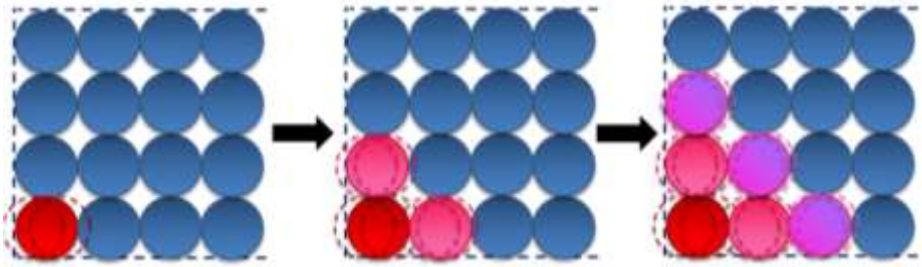
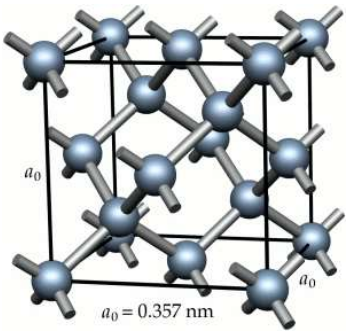


Fig. I-26 – Illustration du gradient de température dans un matériau cristallin

Ce gradient fut mathématiquement démontré par Jean-Baptiste Biot en 1804, et expérimentalement par Joseph Fourier, dont la loi porte son nom. La loi de Fourier, (Eq. I-6), montre ainsi la proportionnalité entre le gradient de température et la densité de flux thermique, grâce au paramètre de conductivité thermique *k*.

On peut facilement déduire de ces observations dans un réseau cristallin certains paramètres additionnels importants, influant directement sur la conductivité thermique du matériau. En effet, des défauts, tels que les dislocations ou les joints de grain par exemple, auront des conséquences néfastes pour la conductivité thermique[41]. D'autres paramètres encore, telles que la compacité, la densité atomique dans le réseau, la structure cristalline, ou même les interactions interatomiques, vont être directement impliqués dans la valeur de la conductivité thermique du matériau.

I.3.3.2.2. Rigidité & énergie de liaison



Au-delà de l'aspect cristallin du matériau, indispensable pour la conductivité thermique, il faut également prendre en compte l'aspect rigide du matériau, ou plus exactement la rigidité des liaisons et la dureté du matériau, résultant du degré de liberté de vibrations des atomes (I.3.3.1.2). Cet aspect de rigidité est non-seulement complémentaire de l'aspect cristallin, mais peut-être encore plus important. En effet, un polymère peut posséder une structure cristalline (lamelles ordonnées), mais en aucun cas cette cristallinité est comparable à celle d'un métal ou du diamant par exemple. La structure cristalline du diamant est donnée par l'agencement des atomes de carbone, alors que sa dureté (la plus grande de tous les matériaux connus) est la conséquence de la structuration des atomes de carbone quaternaires, où leurs liaisons covalentes assurent la rigidité de la maille[42]. Comme nous pouvons le voir ci-joint dans la maille cristalline du diamant[43], un atome de carbone est totalement bloqué dans les 3 dimensions de l'espace par les atomes de carbone voisins, eux-mêmes bloqués par d'autres atomes, etc… C'est pourquoi les conductivités thermiques du diamant et d'un polymère semi-cristallin sont tellement différentes. Toutefois, un polymère semi-cristallin présentera une conductivité thermique supérieure à sa partie amorphe, mais pas du même ordre de

grandeur[44] que celle du diamant. Haggenmueller et al.[45] ont montré que le HDPE (à 78% cristallin) présente une conductivité thermique supérieure au LDPE (33% cristallin).

D'un point de vue macroscopique, c'est la rigidité ou la dureté de tout le matériau qui va influencer le paramètre de la conductivité thermique. En effet, la faculté du diamant[46] à être le matériau conduisant le mieux la chaleur, est notamment démontré par la vitesse du son dans ce matériau (20 000 m/s), ou la vitesse de propagation d'une onde en général dans ce matériau, e.g. la diffusivité thermique. La cristallinité du diamant se base sur un réseau cubique à faces centrées, qui conduit à des liaisons C-C (hybridation sp^3). Autrement dit, ce sont tous les atomes de carbone bloqués dans les 3 dimensions de l'espace et n'ayant aucune liberté de vibration qui procurent cette rigidité et dureté finale au matériau, permettant la diffusion d'une onde extrêmement rapidement. Prenez par exemple un matériau dur et un matériau mou : une onde diffusera plus rapidement dans le matériau dur. La conductivité thermique ne fait pas exception à cette règle.

I.3.3.2.3. Défauts

Dans un matériau cristallin, l'apparition d'une interface, d'un défaut ou d'une discontinuité quelconque va considérablement diminuer sa conductivité thermique. Dans la littérature, cette baisse de conductivité thermique aux interfaces des composants est souvent appelée « résistance Kapitza », qui quantifie cette « résistance thermique ». La théorie décrit que, même dans une interface où les atomes des matériaux sont parfaitement ordonnés et en contact, il y aura apparition d'une « résistance thermique », due à la différence dans les modes de vibration (voir I.3.3.3.2), entraînant la diffusion des phonons (voir I.3.3.2.4). Cette anharmonicité dans les modes normaux de vibration (différentes fréquences) est une cause fondamentale de « résistance thermique », telle que décrit par Shindé et al.

Les Fig. I-27 et Fig. I-28 sont des exemples classiques de défauts pouvant se présenter dans une structure cristalline, tels qu'un défaut ponctuel, une dislocation ou encore un joint de grain. De nombreux autres types de défauts peuvent se retrouver dans une structure cristalline, et auront plus ou moins d'influence sur la conductivité thermique. Kim et al.[47] ont démontré que des CNT hautement cristallins possèdent une conductivité thermique plus grande que des CNT défectueux. En d'autres termes, plus la structure aura de défauts, plus la conductivité thermique intrinsèque du matériau en sera diminuée. Certains articles démontrent comment améliorer la cristallinité d'une charge[48] [49], dans le but d'améliorer ses propriétés. Lim et al.[50] ont traité des CNF à 2800°C pour réduire le nombre d'impuretés et augmenter la cristallinité.

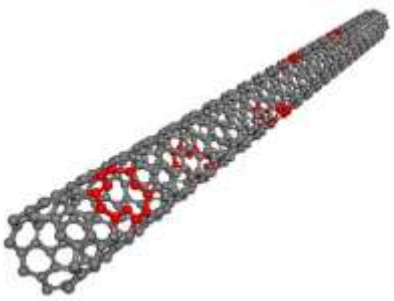


Fig. I-27 – Défauts dans un CNT [51]

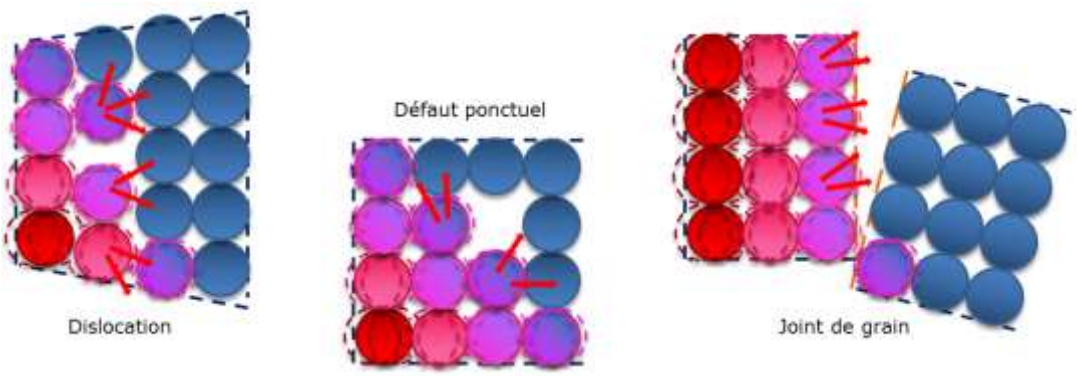


Fig. I-28 – Diffusion de phonons dans des matériaux cristallins, due à certains défauts

I.3.3.2.4. Diffusion de phonons (*Eng : phonon scattering*)

Chaque défaut conduit à la diffusion des phonons[52], i.e. les phonons ne se déplacent plus comme une onde dans tout le cristal. Sans entrer davantage dans l'aspect fondamental de la diffusion de phonons, ce phénomène peut apparaître sous trois principaux mécanismes[53] :

- *La diffusion phonon/défaut*
  Ce type de diffusion peut assez aisément s'imaginer dans un cristal, tel que décrit dans la partie I.3.3.2.3. Un défaut dans un cristal constitue une barrière au transfert du phonon, qui va ainsi provoquer sa diffusion.

- *La diffusion phonon/interface*
  Comme tout matériau a des dimensions finies et présente donc une interface avec le milieu environnant, cette diffusion est inévitable et dépend de la géométrie de l'échantillon. Dans un composite, ce phénomène est amplifié avec les nombreuses interfaces charge/matrice.

- *La diffusion phonon/phonon*
  Lors d'un transfert thermique par conduction, les atomes du réseau vont donc vibrer pour faire diffuser l'énergie thermique. Dans un cas idéal, on peut considérer que tous les atomes vont vibrer à la même fréquence, i.e. de manière harmonique. En réalité, plusieurs fréquences de vibrations seront présentes dans le matériau, i.e. les atomes vibreront de manière anharmonique[54] ; il s'agit donc de diffusion phonon/phonon ou diffusion Umklapp[55].

Ces 3 principaux mécanismes démontrent bien certaines origines de la "résistance thermique" d'un matériau, mais de nombreux autres phénomènes vont contribuer à cette résistance, e.g. les interactions phonon/photon, phonon/électron, électron/défaut, etc… Une simple modification atomique dans une structure cristalline entraîne une diffusion des phonons ; même un atome différent dans une structure cristalline peut être considéré comme un défaut (Fig. I-29). Plus spécifiquement, il a été démontré dans le cas des alliages, que l'addition d'un élément modifie notablement le réseau cristallin et donc la conductivité thermique. Par exemple, 0,4% d'arsenic dans du cuivre fait baisser la conductivité thermique[7] de 40%. De même, Chen et al.[56] ont montré que même l'addition d'isotope tel que du ^{13}C

(50%) dans un feuillet de graphène ^{12}C, divise la conductivité thermique par deux. Par ailleurs, d'autres éléments augmentant la discontinuité du matériau, comme la porosité[57] (utilisée dans les mousses de polystyrène pour mieux isoler un bâtiment) ou la présence de toute particule différente dans le graphène par exemple, vont faire diminuer la conductivité thermique du matériau. Ces deux paramètres et leur impact sur la conductivité thermique ont notamment été modélisés respectivement par J. H. Randrianalisoa[58].

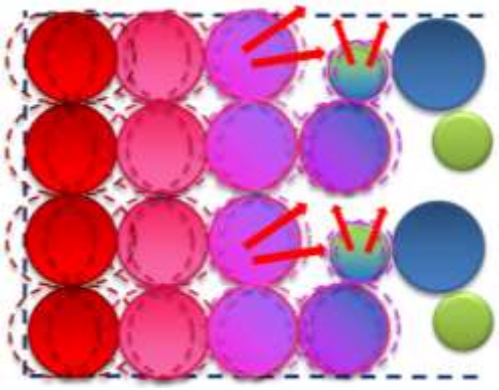


Fig. I-29 – Diffusion de phonons dans un cristal avec deux types d'atomes

I.3.3.3. Conductivité thermique dans les polymères

I.3.3.3.1. Mécanisme fondamental

Dans le cas des polymères, on peut imaginer le mécanisme théorique plus complexe suivant :

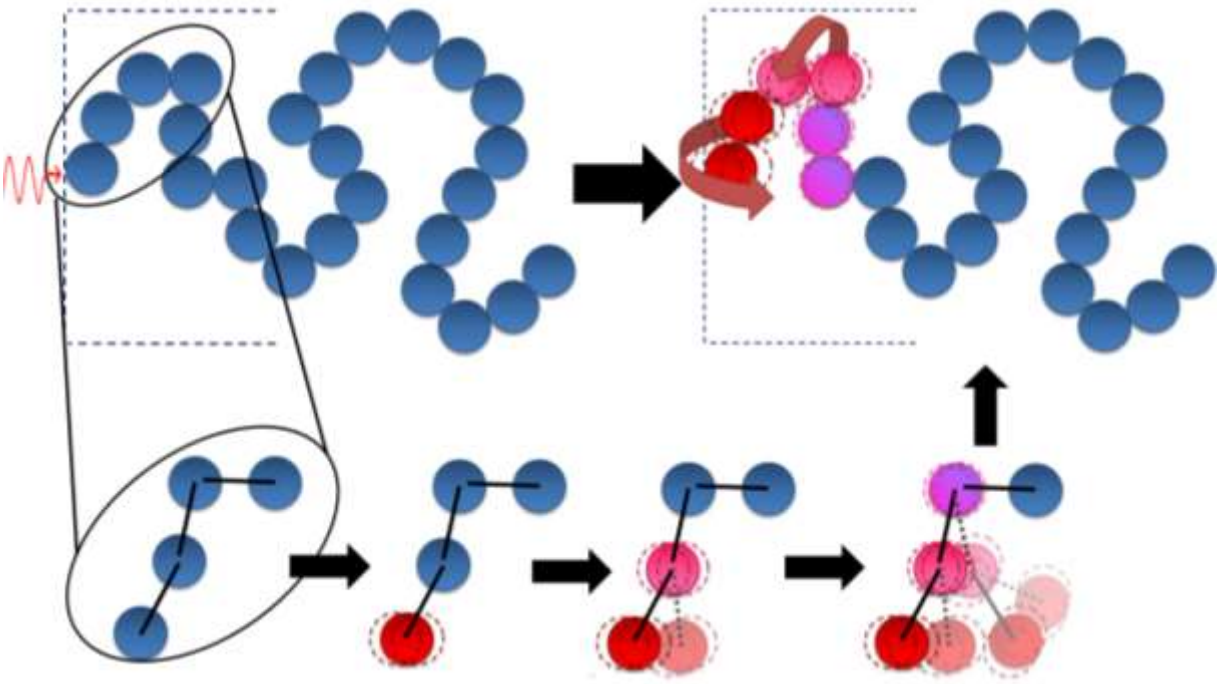


Fig. I-30 – Mécanisme de conductivité thermique dans un polymère amorphe

La Fig. I-30 représente l'aspect amorphe et désordonné d'une chaîne polymère (pas de réseau compact). De manière chronologique, la chaleur atteint d'abord un premier atome ou monomère, théoriquement le plus proche de la source thermique. La chaleur est alors transmise à l'atome (ou monomère) voisin, qui lui-même la transmet au monomère suivant, et ainsi de suite. La chaleur se propagera ainsi plutôt rapidement, comme une onde, pour un cristal, mais se dissipera beaucoup plus lentement pour un polymère, entrainant vibrations et rotations de tous les atomes du polymère autour de leur position d'équilibre, et diffusant ainsi les phonons aux chaînes voisines.

I.3.3.3.2. Comparaison polymères / matériaux cristallins

La Fig. I-31 illustre relativement bien la différence entre un bon conducteur et un mauvais conducteur thermique, e.g. entre un métal et un polymère, par rapport à leur structure. De manière plus imagée, nous pouvons nous représenter chaque matériau comme un boulier. Prenons un boulier ordonné pour représenter le métal, et un boulier désordonné pour représenter le polymère. Nous pouvons ainsi plus facilement observer la différence entre l'aspect vibrationnel des particules d'une structure ordonnée et d'une structure désordonnée. Une structure ordonnée (*a*) transmettra et évacuera l'énergie cinétique entièrement et beaucoup plus rapidement à sa face opposée qu'une structure désordonnée (*b*), où l'énergie cinétique initiale entraîne la vibration partielle de toutes les boules du boulier, rallongeant considérablement le temps de propagation.

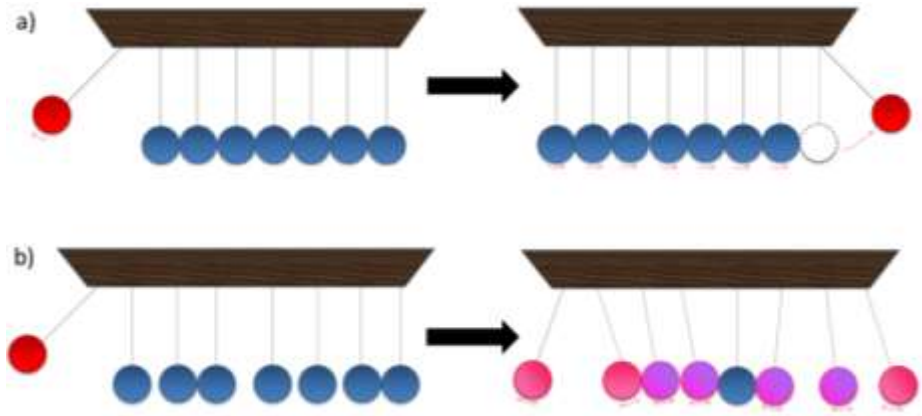
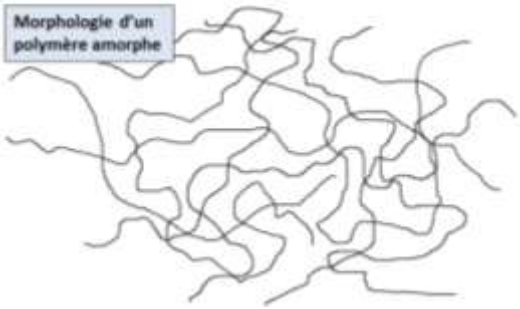


Fig. I-31 – Comparaison de la conductivité thermique dans un matériau cristallin (*a*) et un polymère (*b*), schématisés par un boulier

L'énergie thermique initiale est quantifiée par sa température. Plus précisément, la chaleur apportée, telle que par un rayonnement par exemple, possède une certaine fréquence, directement liée à sa température. Dans un cas idéal, l'énergie totale du rayonnement est intégralement transmise aux atomes de surface du matériau, et la vibration ressortirait avec la même fréquence à la face opposée (comme pour le boulier du cristal). Au niveau de la physique quantique, ce cas idéal est encore plus difficilement observable, à cause des modes normaux de vibration. Un mode normal d'oscillation ou de vibration est une fréquence particulière à laquelle un objet ou une particule peut osciller. En d'autres termes, la théorie quantique précise que seules certaines fréquences permettent de faire vibrer un objet, en

fonction de sa structure, ses constituants, etc… On distinguera alors d'un point de vue encore plus fondamental, les phonons acoustiques et les phonons optiques. Singh et al.[59] ont montré que les phonons acoustiques semblent être principalement responsables de la conductivité thermique. Sans entrer davantage dans la physique quantique, il est quand même important de noter que ces modes de vibrations peuvent théoriquement jouer un rôle important dans les transferts thermiques par conduction. La conductivité thermique d'un matériau sera plus grande si l'on a des vibrations coordonnées entre les atomes du matériau. Malheureusement, il est impossible de contrôler expérimentalement cet aspect de la conductivité thermique.

I.3.3.3.3. Morphologie des polymères amorphes



La morphologie des polymères est généralement comparée à un plat de spaghettis, où les chaînes polymères s'enchevêtrent les unes avec les autres. L'image ci-contre représente cette morphologie, et est d'autant plus adaptée pour démontrer la morphologie tridimensionnelle de nos systèmes époxy. En effet, les résines époxy sont des thermodurcissables pouvant créer des réseaux tridimensionnels à partir de monomères ou durcisseurs avec des fonctionnalités supérieures ou égales à 3 (cas de la DGEBA/DDS notamment). Cette morphologie est donc une représentation de plusieurs chaînes polymères, à une plus grande échelle, présentant une structure particulièrement désordonnée et aléatoire, avec de nombreuses lacunes (vides).

Par rapport à la conductivité thermique, on peut donc logiquement imaginer que cette morphologie n'est absolument pas idéale pour un bon transfert thermique par conduction. En effet, l'aspect amorphe des polymères peut se comparer à une combinaison de nombreux défauts, tels que listés précédemment. Les chaînes polymères sont relativement libres, i.e. l'énergie thermique va alors se propager le long de la chaîne, provoquant ainsi la vibration de toute la molécule. Le manque de rigidité et de structure cristalline va empêcher l'énergie thermique de se propager comme une onde, mais va plutôt se diffuser de manière désordonnée, i.e. vibrant dans tous les sens, à la manière du boulier (*b*) (Fig. I-31). Les lacunes, interactions de Van der Waals, les interfaces et les chaînes polymères voisines vont aussi entraîner la diffusion de phonons, ralentissant le transfert thermique. Les polymères amorphes, telles que les résines époxy, ne sont pas orientés selon un seul axe, mais s'orientent vraiment de manière aléatoire, ce qui contribue à la « résistance thermique ». De plus, certains facteurs fondamentaux (I.3.3.2), telles que l'anharmonicité ou les différentes tailles de particules, sont bien plus présents dans ce genre de molécules et sont une cause supplémentaire de la faible conductivité thermique des polymères.

I.3.3.4. Conductivité thermique par les électrons

I.3.3.4.1. Loi de Wiedermann-Franz

Les métaux sont des matériaux particulièrement intéressants pour leurs bonnes propriétés mécaniques, électriques, thermiques, etc… Excellents conducteurs électriques, mais également thermiques, les métaux ont très vite attiré l'attention et ont été abondamment

utilisés dans des applications nécessitant de bonnes conductivités thermiques (tel que l'aluminium pour les panneaux de satellites). Certaines études ont pu montrer une certaine proportionnalité entre la conductivité électrique et thermique des métaux. Il a donc été établi que la conductivité thermique des métaux est principalement due aux électrons, tel que le montre la loi de Wiedermann-Franz :

$$k_e = L_0 \sigma_e T \quad \text{(Eq. I-38)}$$

où la conduction thermique due aux électrons (k_e) résulte du produit de la constante de Lorentz (L_0 = 2,44x10^{-8} Ω.W.K^{-2}), de la conductivité électrique (σ_e) et de la température (T).

De manière plus générale, d'après cette loi, la conductivité thermique peut donc se décomposer elle-même en deux mécanismes :

- Le déplacement des électrons énergisés (k_e)
- Les chocs et interactions des atomes : les phonons (k_p)

On a donc[60] :

$$k = k_e + k_p \quad \text{(Eq. I-39)}$$

La Fig. I-32 permet d'illustrer, de manière très simplifiée, ce mécanisme.

a) Les électrons se déplacent très rapidement dans les métaux. L'énergie thermique est partiellement, voire totalement, transférée des atomes aux électrons.
b) Les électrons énergisés sont donc soumis à de plus fortes vibrations, se déplaçant rapidement dans le matériau, mais également entrant en collision avec des atomes plus loin. L'énergie thermique est alors transférée beaucoup plus rapidement dans tout le matériau.

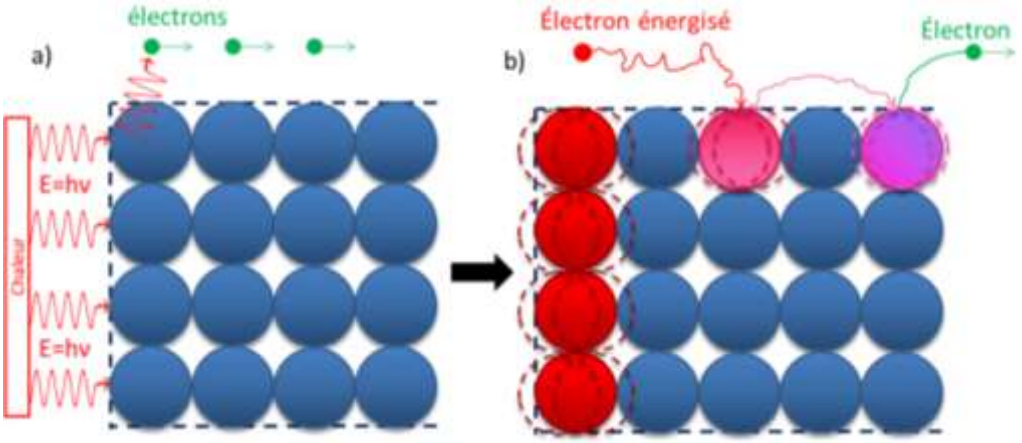


Fig. I-32 – Représentation théorique de la conductivité thermique dans les métaux

Par ailleurs, les électrons sont également ralentis par toutes ces vibrations, provoquant des chocs et rallongeant leur trajet. À basse température (comparable à la situation *a)*.), les électrons moins énergisés se déplacent plus rapidement. Cet aspect a notamment donné naissance à la supraconductivité, qui manifeste de très grandes conductivités électriques, à très basse température. Cela peut également être ramené aux panneaux solaires, où l'accumulation de la chaleur contribue à la baisse de rendement électrique.

Ainsi, dans le cas des métaux, on peut préciser que la conductivité thermique est majoritairement administrée par le déplacement des électrons (la conductivité électrique), et que l'apport des phonons dans la conductivité thermique finale peut être considérée comme négligeable, soit $k_p \approx k_e$.

I.3.3.4.2. Dans les composites

On peut néanmoins remettre cette loi en question, qui ne semble adaptée que pour les métaux. Le diamant en est un parfait contre-exemple. La forte interaction et la rigidité des liaisons C-C conduit à son extraordinaire conductivité thermique estimée à 2000 $W.m^{-1}.K^{-1}$. En effet, les électrons vont jouer un rôle dans la conductivité thermique, mais est-il aussi prédominant que l'affirme cette loi ? L'aspect cristallin n'est-il pas le paramètre prédominant à prendre en compte ? Il semblerait que tout matériau étant bon conducteur thermique possède une structure cristalline, ainsi que les métaux. La relation de proportionnalité entre la conductivité thermique et la conductivité électrique ne serait-elle pas un hasard ? Ou bien certains paramètres ou constantes doivent-ils être révisés ?

Si nous considérons des matériaux composites, tels que des matériaux à base de résine époxy comme pour nos systèmes, il serait intéressant de déterminer à quel point les électrons vont contribuer au transfert thermique. Si l'on applique la loi de Wiederman-Franz (pas particulièrement adaptée pour ces systèmes), en considérant que la plus grande conductivité électrique atteinte par nos systèmes est inférieure à 1.10^3 $S.m^{-1}$, la conductivité thermique résultante due aux électrons serait estimée inférieure à 1.10^{-2} $W.m^{-1}.K^{-1}$ (ce qui est inférieure à 2% de la conductivité thermique apparente du matériau). Il est très difficile d'estimer la contribution réelle des électrons durant le transfert thermique dans les composites, mais ceci nous permettra d'émettre l'hypothèse que la conductivité thermique due aux électrons peut être considérée comme négligeable dans les composites.

En résumé, un polymère ne possède absolument pas la structure idéale, comparé aux métaux ou aux matériaux hautement cristallins, pour atteindre de bonnes conductivités thermiques. En considérant cela, les chercheurs se sont focalisés sur l'incorporation de charges conductrices thermiques dans la matrice polymère pour améliorer cette propriété.

I.4. Bibliographie

I.4.1. Nature et taux des charges

On peut naturellement supposer que l'incorporation de charges avec une conductivité thermique intrinsèque élevée, permettra d'améliorer la conductivité thermique moyenne du matériau. Le taux d'amélioration de la conductivité thermique dépend évidemment des charges utilisées, de leur nature et de leur structure. Tout type de particules conductrices

thermiques a été étudié au cours des dernières années[61 62], conduisant plus ou moins à des résultats comparables ; charges carbonées[63] (graphite[64 65], nanotubes de carbone[66 67], noir de carbone[68], graphène[69 70 71]), charges métalliques[72] (Ag, Cu[73], Al[74 75], TiO_2, AlN[76]), charges céramiques (BN[77 78 79], Si[80]), fibres végétales[81], etc… Même par l'intermédiaire de combinaisons de charges[82 83 84 85 86], essayant d'obtenir des effets synergiques, les chercheurs ont montré les mêmes taux d'amélioration[87 88].

Depuis l'attribution d'une conductivité thermique théorique à environ 3000 $W.m^{-1}.K^{-1}$, les nanotubes de carbone ou même le nitrure de bore[89] ont suscité de nombreuses recherches sur l'amélioration de la propriété de conductivité thermique. Han et al.[2] ont parfaitement résumé dans leur revue les recherches effectuées sur l'amélioration de la conductivité thermique dans les nanocomposites à base de CNT. Après les premiers résultats expérimentaux sur de simples dispersions de nanotubes de carbone dans une matrice polymère, de très bonnes améliorations ont été observées sur les propriétés mécaniques et électriques[90], mais les résultats obtenus pour la conductivité thermique n'ont pas été aussi bons qu'espérés. En effet, malgré une certaine amélioration, les résultats ne sont absolument pas proches de la valeur théorique de la conductivité thermique des nanotubes de carbone. Comme précisé auparavant, la grande conductivité thermique intrinsèque d'un nanotube de carbone sera considérablement réduite par la simple incorporation dans la résine, par ses défauts et la diffusion de phonons. Aliev et al.[91] ont décrit comment les agrégats, les interactions tube-tube, les défauts ou les désalignements vont diminuer la conductivité thermique effective des MWCNT d'une valeur théorique de 3000 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 50 $W.m^{-1}.K^{-1}$. De nos jours, plusieurs études sont menées pour trouver comment totalement bénéficier de l'exceptionnelle conductivité thermique des CNT.

Par ailleurs, le taux de charge est également un paramètre important ; plus le taux de charges est élevé, plus la conductivité thermique résultante sera élevée. Ceci a été démontré de nombreuses fois dans la littérature. Néanmoins, malgré des taux de charges extrêmement élevés, la conductivité thermique n'atteint jamais les valeurs théoriques et intrinsèques des charges. En moyenne, un taux de charge de 30-50% (*) massique est nécessaire pour multiplier la conductivité thermique par 10. Choi et al.[92] ont combiné des particules d'Al et de CNT à 80% massique pour améliorer la conductivité thermique du polyacrylate d'un facteur 10. Wattanakul et al.[93], par exemple, ont obtenu une conductivité thermique de 1,97 $W.m^{-1}.K^{-1}$ avec 28% vol. de charges de BN. Lee et al.[94] ont eu besoin de 57% vol. d'AlN dans une matrice époxy pour atteindre 3,4 $W.m^{-1}.K^{-1}$. La charge la plus conductrice intrinsèquement ne conduit pas non plus forcément à la meilleure conductivité thermique dans le nanocomposite. Weidenfeller et al.[95] ont atteint une conductivité thermique de 2,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ avec 30% vol. de talc dans du PP, et seulement la moitié avec des particules de cuivre. Même dans ces cas-là, la conductivité thermique du composite n'évolue pas aussi rapidement que le suggère la théorie, même avec de longues charges.

Dans les parties III.2.3 et IV.2.1.3, nous verrons que la conductivité thermique augmente avec le taux de charge des particules carbonées. La plupart des articles présentent les mêmes résultats, tandis que certains démontrent de surprenants résultats avec une conductivité thermique décroissant avec le taux de charge. Zhou et al.[96] présentent un seuil de percolation pour la conductivité thermique, avec des composites micro-SiC/époxy à environ

* Les taux de charge massiques seront toujours indiqués en %. Lorsqu'il s'agit de fraction volumique, le taux sera précisé par (% vol.).

55%. A ce taux de charge, la conductivité thermique croît très rapidement. Evseeva et al.[97] ont obtenu une tendance décroissante de la conductivité thermique avec un taux de CNT au-delà de 3% dans des résines époxy. La mise en œuvre du matériau n'est pas la même dans chaque cas et peut impacter la conductivité thermique finale.

I.4.2. Mise en œuvre

L'élaboration ou la mise en œuvre d'un matériau est relativement importante dans le cadre de la recherche expérimentale, et encore plus pour les industries. En effet, les défauts à l'échelle atomique peuvent avoir de grandes conséquences sur la conductivité thermique, i.e. les défauts macroscopiques auront bien plus d'impact sur cette propriété. Par exemple, rapidement introduite précédemment, la porosité est un défaut macroscopique qui réduira considérablement la conductivité thermique. En effet, les lacunes microscopiques présentes dans la morphologie des polymères entraînent de la diffusion de phonons. Ainsi, nous pouvons logiquement considérer que de bien plus grandes « lacunes » entraîneront beaucoup plus de diffusion de phonons. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement et les résultats sont présentés dans la partie IV.2.2. La porosité n'est juste qu'une conséquence de la méthode d'élaboration utilisée, et est un bon exemple pour montrer comment la méthode d'élaboration va influencer le paramètre final de la conductivité thermique.

Plusieurs autres techniques d'élaboration ont été comparées expérimentalement pour améliorer la conductivité thermique. En réalité, la plupart de ces techniques d'élaboration mentionnées dans la littérature sont des techniques mécaniques, utilisées d'abord pour améliorer l'état de dispersion des charges dans la matrice, tels que les ultrasons, le calandrage[98], la presse, le mélangeur[99], etc… Chakraborty et al.[100] ont montré que le calandrage (*Eng : Roll-mill*) aide significativement à disperser les CNT dans une matrice époxy, mais également que les CNT se réagglomèrent durant la phase de réticulation. Ainsi, l'importance de la dispersion des charges sur la conductivité thermique a été investiguée dans le cadre de cette thèse.

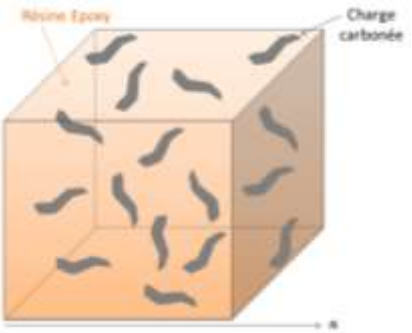
I.4.3. Dispersion

Dans la littérature, la plupart des dernières perspectives proposées par les auteurs travaillant sur l'amélioration de la conductivité thermique mentionnent l'état de dispersion comme un paramètre majeur à considérer. En effet, la plupart des charges incorporées dans une matrice auront tendance à s'agglomérer, particulièrement durant la phase de cuisson ou réticulation[101]. Song et al.[102] par exemple, ont montré une augmentation de la conductivité thermique en améliorant la dispersion des CNT dans une matrice époxy. Ainsi, l'influence de la dispersion a également été étudiée et présentée en partie III.3.1, démontrant que l'état de dispersion influe finalement peu sur la conductivité thermique.

Wernik et al.[103] ont démontré que la résistance thermique de contact entre deux CNT augmente considérablement en les espaçant. D'où, créer davantage d'interfaces CNT/matrice en améliorant la dispersion n'est probablement pas le meilleur moyen pour améliorer la conductivité thermique. Les auteurs attribuant l'amélioration de la conductivité à l'amélioration de l'état de dispersion, se focalisent généralement sur des taux de charge moins importants que ceux avec lesquels nous avons fait notre étude. Karippal et al.[104] ont obtenus de meilleures conductivités thermiques avec de meilleures dispersions des MWCNT dans une résine époxy jusqu'à 8% vol. A l'inverse, Dos Santos et al.[105] n'ont observé aucun changement dans les propriétés thermomécaniques des nanocomposites à base de CNT, avec de meilleures dispersions

L'influence de la dispersion reste un sujet de discussion dans la littérature, quant à son impact sur la conductivité thermique, contrairement à la conductivité électrique. En effet, la conductivité thermique est souvent comparée à la conductivité électrique[106], qui a depuis longtemps été démontrée comme fortement influencée par l'état de dispersion. Les mécanismes fondamentaux ne sont cependant pas les mêmes[107], et la dispersion n'est peut-être pas un paramètre aussi influent pour la conductivité thermique. En revanche, les interfaces charge/matrice sont une réelle problématique pour les chercheurs qui souhaitent améliorer les propriétés de conductivité thermique d'un matériau.

I.4.4. Interfaces charge/matrice



Lors de la dispersion de charges dans la matrice, il y a apparition de discontinuités entre les charges. En regardant selon une seule direction, on aura donc une alternance charge/matrice, de manière plus ou moins irrégulière. Comme on peut le voir sur le schéma ci-contre, on aura plusieurs interfaces charge/matrice suivant l'axe *x*. Si l'on considère que cette illustration n'est qu'un petit volume élémentaire représentatif de tout l'échantillon, bien plus d'interfaces peuvent donc être comptabilisées dans le composite à l'échelle macroscopique. Aussi, la conductivité thermique résultante du matériau final est considérablement réduite par la somme de toutes les « résistances thermiques » générées par toutes ces interfaces. Lors de la conduction de chaleur, le phénomène à l'interface charge/matrice peut être illustré par la Fig. I-33 :

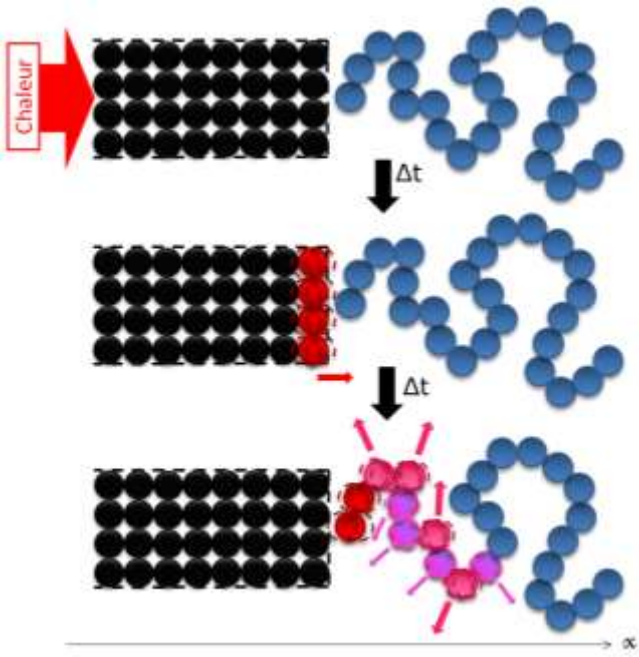


Fig. I-33 – Représentation schématique de la conductivité thermique à l'interface charge/matrice

Lors du transfert de chaleur par conduction dans les charges cristallines (ici en noir), en un temps donné *Δt*, l'énergie thermique est considérée comme rapidement et totalement diffusée à l'autre extrémité de la charge. Dans notre cas, cette extrémité sera partiellement en contact avec une chaîne polymère de la résine époxy, d'où la création de « résistance thermique », due à une discontinuité/irrégularité du matériau. Moyer et al.[108] ont été parmi les premiers à proposer un mécanisme théorique et mathématique de la conductivité thermique et de la diffusion de phonons à l'interface métal/matrix, à partir de l'équation BTE. Wang et al.[109] ont montré qu'un contact incomplet à l'interface conduit à une grande diffusion de phonons et donc de la « résistance thermique ». Comme nous l'avons vu précédemment, le transfert thermique dans la chaîne polymère sera bien moins efficace que dans la charge cristalline, tous les atomes vibrant plus ou moins intensément le long de la chaîne. Considérant la même durée *Δt* lors de la conduction thermique dans la chaîne polymère, on constate que l'énergie thermique ne parcourt pas la moitié de la distance qu'elle a parcouru dans la charge carbonée, i.e. le polymère a une moins bonne conductivité thermique. La chaleur se propage lentement le long de la chaîne polymère, mais il y a également diffusion des phonons le long de la charge cristalline, avec les nombreux contacts charge/matrice que l'on peut rencontrer, tels que représentées par la Fig. I-34.

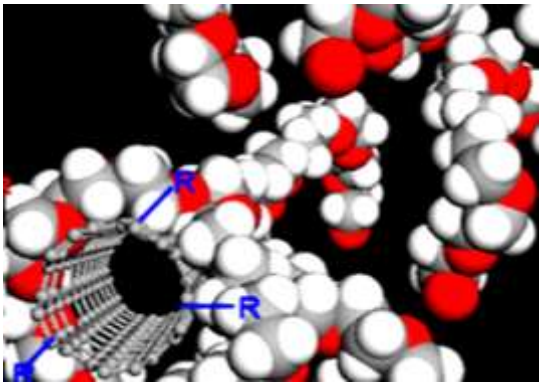


Fig. I-34 – Représentation d'un nanotube de carbone entouré d'une chaîne polymère[110]

De plus, en admettant par exemple, qu'il faut 10 fois plus de temps à la chaleur pour diffuser dans le polymère que dans la charge cristalline (à même distance), et que l'on imagine un matériau tel que représenté sur la Fig. I-33 (moitié charge / moitié polymère), le temps théorique que mettrait la chaleur à atteindre le côté opposé serait de 11*Δt, et ce, dans le cas le plus idéal. Autrement dit, la conductivité thermique du matériau est régie par la conductivité thermique intrinsèque du composant le moins conducteur, soit ici le polymère.

L'interface charge/matrice représente un paramètre important pour améliorer la conductivité thermique, et est probablement le plus étudié actuellement par les chercheurs, telle que résumé par McNamara et al.[111] dans leur revue. Gojny et al.[112] par exemple, ont précisé que de grandes interfaces conduisent à de grandes diffusions de phonons. D'un côté, plus l'interface est grande, plus l'énergie thermique des polymères sera difficilement évacuée par les charges conductrices thermiques. Meilleure est la compatibilité à l'interface, plus l'énergie thermique pourra être facilement transférée de la matrice vers la charge. Mais d'un autre côté, l'énergie thermique pourra alors également être plus facilement transférée de la charge vers la matrice, entraînant de la diffusion de phonons. La compétition entre ces deux phénomènes est plus amplement étudiée et expliquée dans la partie V.5. Une solution évidente pour réduire le nombre d'interfaces serait par conséquent d'augmenter la longueur des particules…

I.4.5. Tailles et facteur de forme*

Ce qui est important de souligner dans cette partie, résultant des observations faites dans les parties I.4.3 et I.4.4, c'est que la grande conductivité thermique intrinsèque des charges n'est pas utilisée à bon escient lorsque les charges sont dispersées dans les nanocomposites. En effet, la chaleur va rapidement diffuser dans la charge cristalline, mais sera considérablement ralentie par le polymère. On ne profite de la bonne conductivité thermique de la charge que sur la longueur de la charge elle-même. Autrement dit, plus la charge sera longue, plus l'impact sera visible sur la conductivité thermique dans le sens de la charge (propriété anisotrope)[113] [114] [115]. A l'inverse, plus la charge sera courte, plus la conductivité thermique restera inchangée. Il semble que les nanoparticules ne soient pas forcément le meilleur moyen pour obtenir les plus grandes conductivités thermiques[112] [116].

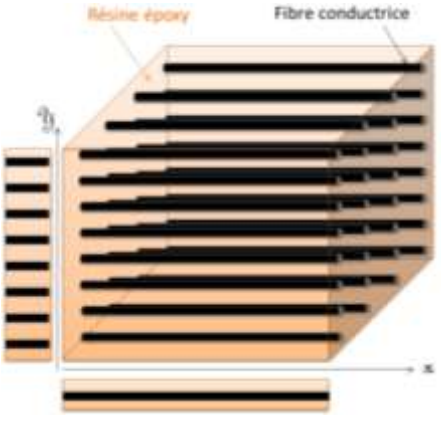
De même, plusieurs charges courtes dans la situation vont présenter plusieurs interfaces charge/matrice. Comme nous l'avions précisé précédemment, plus il y aura d'interfaces, plus les phonons seront diffusés, conduisant à une certaine « résistance thermique ». Par contre, une seule longue charge ne présentera pas ce problème d'interfaces : ainsi, la conductivité thermique sera plus grande. Cet aspect sera plus amplement étudié et discuté en partie IV.2.1.4. Park et al.[117] ont démontré que de longs MWCNT (55 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 60%) améliorent bien plus la conductivité thermique que de courts MWCNT (20 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 60%) dans des composites à base époxy.

* Le facteur de forme est défini ici comme le ratio entre la longueur et l'épaisseur d'une charge, ou entre la longueur et le diamètre pour les particules sphériques, e.g. CNT.

Le facteur de forme semble donc être un paramètre important à également prendre en compte[118] [119]. L'importance de la morphologie des charges sur la conductivité thermique a été parfaitement résumée par Bigg et al.[120] En comparant les charges sphériques et uni- ou bidimensionnelles, nous pouvons déterminer comment le facteur de forme influe sur la conductivité thermique. Egalement illustré plus loin par la Fig. IV-7, les charges sphériques (*c*) présenteront davantage d'interfaces que les charges unidirectionnelles (*d*) dans une direction précise. De plus, avec la même masse ou le même volume, une particule sphérique sera toujours plus courte qu'une particule unidimensionnelle. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que les charges uni- ou bidimensionnelles permettent d'obtenir de plus grandes conductivités thermiques que les charges sphériques[121]. Cette hypothèse sur les facteurs de forme a notamment été modélisée par Mortazavi et al.[122], démontrant de meilleures améliorations de la conductivité thermique avec des nanofeuillets qu'avec des particules sphériques. Une des meilleures améliorations observée dans la littérature a été obtenue par Veca et al.[123] avec 25% de GNP (nanofeuillets de graphène), avec 6,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Suivant ces observations, plusieurs mécanismes de transfert thermique peuvent être proposés et sont discutés dans la 0.

Plusieurs autres recherches se sont également focalisées sur la structure du nanotube de carbone, i.e. sa longueur, son diamètre, MWCNT ou SWCNT, etc… Le résumé bibliographique sur cette charge est décrit dans la partie I.4.1. Il semble que tout changement dans une fibre cristalline linéaire entraîne une diminution de la conductivité thermique intrinsèque de la charge. En effet, Chu et al.[124] ont démontré que l'incurvation de nanofeuillets de graphène diminue significativement la conductivité thermique intrinsèque de la charge. L'idée d'avoir un réseau de fibres alignées peut être un bon moyen pour augmenter la conductivité thermique, avec un minimum d'interfaces et des morphologies linéaires.

I.4.6. Alignement de charges



Comme la conductivité thermique est une propriété anisotrope, les chercheurs se sont plus récemment intéressés sur l'amélioration de la conductivité thermique dans les polymères selon une seule direction. Les interfaces et les particules courtes ou sphériques doivent être évitées pour atteindre de grandes conductivités thermiques dans un matériau. En revanche, de longues fibres cristallines continues semblent être particulièrement intéressantes pour améliorer la conductivité thermique[125]. En conséquence, un des moyens possibles pour profiter de l'anisotropie des fibres est de les aligner selon le même axe[126], tel que représenté ci-contre, dans le but d'obtenir de meilleures améliorations dans la direction considérée (relativement difficile expérimentalement) ou par l'intermédiaire d'un réseau[127] [128]. De tels matériaux composites ont montré de très grandes améliorations de la conductivité thermique selon l'axe *x*. Shaikh et al.[129] ont obtenu des conductivités thermiques de 8,3 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour un réseau de CNT alignés dans un substrat de verre. Choi et al.[130] se sont focalisés sur un champ magnétique de 25T

pour aligner les CNT dans une matrice époxy et améliorer la conductivité thermique. Marconnet et al.[131] ont fabriqué des MWCNT aligné par CVD et ont obtenus une conductivité thermique axiale exceptionnelle (4,87 $W.m^{-1}.K^{-1}$) avec seulement 16% vol. de MWCNT. Des matériaux composites avec une structuration ou un tissage ordonné de fibres cristallines, élaborés par des entreprises évoluant avec des matériaux avancés, montrent des conductivités thermiques exceptionnelles, le long de l'axe des fibres. En effet, une exceptionnelle conductivité thermique intrinsèque de la fibre cristalline, une fibre aussi longue que le matériau lui-même et sans aucune interface charge/matrice dans l'axe des fibres[132] [133] [134], conduisent à des conductivités thermiques fortement améliorées (également due à un taux de charge très élevé autour de 70%), atteignant des valeurs presque comparables à la conductivité thermique de l'aluminium[135], soit environ 100-150 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

Néanmoins, comme on peut le constater sur la Fig. I-34, les chaînes polymères entourent le nanotube de carbone, conduisant à de la diffusion de phonons aux interfaces particule/matrice. Le même phénomène aura lieu ici aux interfaces fibre/matrice, où la probabilité est bien plus importante, considérant que les fibres macroscopiques sont bien plus grandes que les particules microscopiques, tels que les nanotubes. D'où, les fibres continues sont définitivement un bon moyen pour améliorer la conductivité thermique dans une seule direction, mais l'excellente conductivité thermique intrinsèque d'une fibre cristalline sera inévitablement réduite en les incorporant simplement dans une matrice. En contact avec une autre molécule, la fibre verra de la diffusion de phonons à cette interface, conduisant à de la « résistance thermique ». D'un autre côté, selon l'axe *y*, on peut distinguer plusieurs interfaces fibre/matrice, où l'épaisseur de la fibre peut être considérée comme petite comparée à sa longueur réelle. Par conséquent, la conductivité thermique ne sera pas autant améliorée que selon l'axe x, mais l'axe *y* pourrait être davantage comparé à une dispersion équivalente de micro- ou nanoparticules, par rapport à la conductivité thermique.

On peut imaginer la résine comme une rivière, qu'il faudrait traverser. Sans charge, il faudrait la traverser à la nage, ce qui prendrait beaucoup de temps. Les charges charbonnées incorporées peuvent être considérées comme des planches de bois par exemple, qui nous aideraient à traverser plus vite, mais même plein de petites planches nous ralentiraient par leur instabilité et le fait qu'il faille sauter de l'une à l'autre. On peut donc naturellement penser que le meilleur moyen pour traverser la rivière est de construire un pont, e.g. une longue fibre traversant l'échantillon[136]. Mais un seul pont va créer des bouchons si nous sommes nombreux à vouloir traverser ; l'idéal serait donc de créer pleins de petits ponts, e.g. une multitude de fibres alignées. Pour favoriser le transfert à la fois dans les directions *x* et *y*, des réseaux de fibres tissées permettent ainsi d'améliorer la conductivité thermique dans plusieurs directions ; d'où la très forte amélioration de la conductivité thermique d'un composite à base de fibres conductrices macroscopiques tissées (voir partie III.2.2.3).

L'alignement semble donc être un moyen intéressant pour améliorer la conductivité thermique dans une seule direction. Néanmoins, comme nous l'avons vu dans la partie I.4.4 et sur la Fig. I-34, beaucoup de diffusion de phonons a lieu aux interfaces charge/matrice, conduisant inévitablement à de la "résistance thermique" ; même avec des réseaux de charges alignées, la conductivité thermique dans le sens des fibres n'atteint pas le maximum théorique. Améliorer la compatibilité entre la charge et la matrice à l'interface pourrait aider à obtenir un meilleur transfert thermique d'un composant à l'autre. De nombreux articles récents sur la conductivité thermiques dans les nanocomposites traitent de la fonctionnalisation des

charges dans le but d'améliorer la compatibilité charge/matrice, et ainsi la conductivité thermique

I.4.7. Fonctionnalisation des charges

Comme nous l'avons souvent répété, les interfaces charge/matrice semblent représenter un des problèmes majeurs à résoudre pour éviter les « résistances thermiques ». Durant les dernières décennies, les chercheurs se sont également focalisés sur la fonctionnalisation des charges dans le but d'obtenir une meilleure compatibilité entre les charges et la matrice, et par conséquent améliorer les propriétés du composite, telles que les propriétés électriques[137 138 139 140], de retardateur de flamme[141], les propriétés mécaniques[142 143 144 145], ou les propriétés thermiques[146], mais également sur des traitements alternatifs, tels que le traitement plasma[147 148], méthodes sol-gel[149 150], dépôt de couches[151 152], matériaux hybrides[153] ou d'autres méthodes oxydantes[154]. Plusieurs types de charges et de fonctionnalisation ont été étudiés et les recherches menées sur les nanotubes de carbone sont un bon exemple pour illustrer ce point. De nombreux auteurs ont tenté d'améliorer la dispersion des CNT ou encore de privilégier l'alignement, les dimensions et le facteur de forme des CNT, mais les résultats n'ont toujours été que légèrement améliorés. Par ailleurs, plusieurs types de fonctionnalisation ont été réalisés sur ces nanotubes de carbone[155], dans le but d'étudier leur impact sur la conductivité thermique, tel que résumé par Sahoo et al.[156].

I.4.7.1. Traitement acide

La fonctionnalisation des nanotubes de carbone par traitement acide a été un des premiers étudiés dans la littérature, comme elle s'est révélée être particulièrement efficace. Son impact positif a été démontré sur les propriétés mécaniques ou électriques dépendant de l'état de dispersion[157]. En effet, en prenant par exemple un mélange d'acide nitrique / sulfurique, le taux de fonctionnalisation ou de greffage de fonctions carboxyliques et/ou hydroxyles est relativement élevé. Ceci a également été observé par notre propre étude, détaillé dans la partie III.3.2.

Cependant, ce genre de fonctionnalisation est très brutal et agressif envers les charges. En effet, non seulement les fonctions seront greffées sur les défauts existants, mais elles vont également contribuer à la dégradation de la structure cristalline du nanotube[158], dans le but d'en greffer davantage. Vesali Naseh et al.[159] ont démontré l'aspect destructif de la fonctionnalisation acide (NH_3) sur les CNT. Talaei et al.[154] ont démontré que plusieurs autres traitements, telle qu'une synthèse par KPS/KOH, conduisent à de meilleurs résultats que le traitement acide. Hong et al.[160] ont montré d'excellents résultats avec des CNT dans le PMMA (3,44 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour 4%), et de bien plus faibles conductivités thermiques avec des CNT traités par un mélange acide nitrique/sulfurique.

I.4.7.2. Fonctionnalisation non-covalente

La fonctionnalisation non-covalente est une alternative pour améliorer l'état de dispersion des CNT dans une matrice[161 162 163]. Les interactions π-π, créées par l'incorporation de molécules à base de cycles aromatiques sur les CNT, vont contribuer à améliorer leur dispersion dans la matrice. Tout d'abord, comme aucune liaison covalente ne sera générée par cette fonctionnalisation, aucun défaut supplémentaire ne sera créé. Le nanotube de carbone gardera ainsi sa structure cristalline initiale. Cependant, les interactions π-π sont des interactions non-covalentes, i.e. aucun contact n'a lieu entre les CNT (ou autres charges carbonées) et les fonctions aromatiques adsorbées à leur surface. Si l'on considère des molécules aromatiques avec une fonction chimique compatible avec la matrice, alors ce genre de fonctionnalisation aidera définitivement à mieux disperser les charges dans la matrice. Cette fonctionnalisation a été réalisée expérimentalement et est détaillée dans les parties III.3.3 et V.5.2.

La fonctionnalisation non-covalente semble donc être une voie particulièrement intéressante pour améliorer la dispersion des CNT dans une matrice, impactant directement sur la conductivité électrique, par exemple. En revanche, conductivité thermique n'est pas toujours améliorée avec une meilleure dispersion. Certains articles ont montré la bonne amélioration de la conductivité thermique par la fonctionnalisation non-covalente. Cao et al.[164], par exemple, ont réalisé une fonctionnalisation non-covalente sur du graphène avec de l'acide gallique, qui a considérablement augmenter la conductivité thermique, en affirmant l'impact positif de l'état de dispersion. De même, Yang et al.[165] ont investigué la combinaison de MWCNT et de feuillets de graphène dans les résines époxy. Un mélange de 0,9% de MGP et 0,1% de MWCNT a présenté la plus grande conductivité thermique (46% d'amélioration). Teng et al.[166] ont montré l'impact positif de la fonctionnalisation non-covalente sur du graphène par le pyrene-PGMA sur la conductivité thermique, affirmant également que l'amélioration de la dispersion en était responsable. Néanmoins, la fonctionnalisation non-covalente peut être théoriquement efficace pour certaines charges, et pas pour d'autres.

I.4.7.3. Fonctionnalisation covalente

La fonctionnalisation covalente reste l'alternative la plus encourageante, pour améliorer les propriétés de conductivité thermique des nanocomposites. De nombreuses fonctions chimiques ont été greffées de manière covalente sur des nanotubes de carbone dans la littérature, tels que les amines[167 168], les silanes[155], polymères[169 170 171], etc… et très bien résumées par Wu et al.[172] (Fig. I-35). La plupart des fonctionnalisations covalentes ont montré une augmentation de la conductivité thermique, mais modérée en général. Ganguli et al.[173] ont amélioré la conductivité thermique des composites graphite exfolié / époxy (de 4,2 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 5,8 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 20%), par un traitement silane sur le graphite. De même manière, Yung et al.[174] ont fonctionnalisé des particules de BN par des fonctions silane, présentant une bonne augmentation de la conductivité thermique (10% → 3 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Cependant, Yuen et al.[175] ou Hwang et al.[168] ont respectivement fonctionnalisé des CNT par des silanes ou des amines, et n'ont observé aucun changement notoire dans la conductivité thermique (avec environ 10% de charges). Tandis que plusieurs procédures et synthèses ont été utilisées pour obtenir des CNT

fonctionnalisés, la synthèse de Friedel-Crafts semble être un des meilleurs moyens pour greffer certaines fonctions aux nanotubes sans dégrader sa structure cristalline[176]. En effet, contrairement à la fonctionnalisation acide, la synthèse par Friedel-Crafts n'aura lieu que sur des défauts déjà existant à la surface des CNT, tandis que le traitement acide crée davantage de défauts. En d'autres termes, par une fonctionnalisation de Friedel-Crafts, les fonctions greffées vont seulement légèrement augmenter la diffusion de phonons au niveau de ces défauts existants, alors que le traitement acide accroîtra la diffusion de phonons sur les parties greffées, mais encore davantage sur les défauts créés. Barikani et al.[177] ont obtenu la meilleure augmentation de la conductivité thermique avec une fonctionnalisation de type Friedel-Crafts sur des MWCNT, comparée au traitement acide ou amine. Aussi, chaque fonctionnalisation entraînera une réduction de la conductivité thermique intrinsèque des charges, mais pas avec la même proportion. La fonctionnalisation de Friedel-Crafts semble être une bonne méthode pour minimiser cette réduction de conductivité thermique, comparée aux autres types de fonctionnalisation.

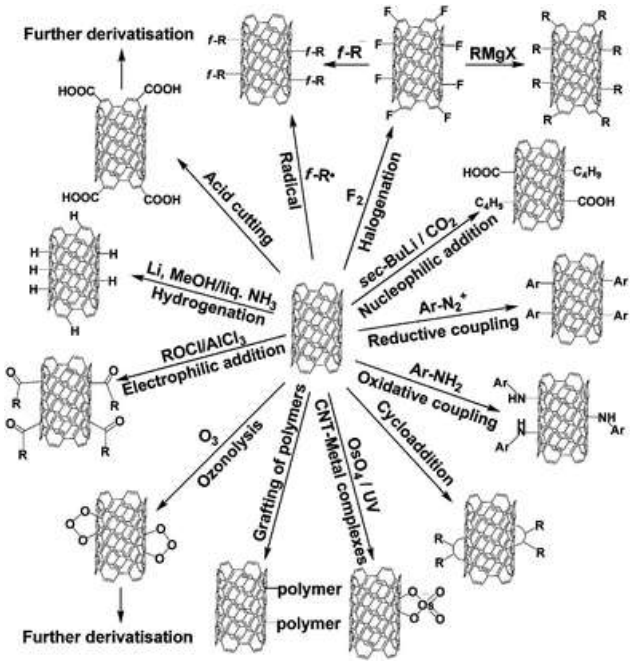


Fig. I-35 – Plusieurs types de fonctionnalisations covalentes sur CNT étudiés dans la littérature[172].

Par ailleurs, tandis que la conductivité thermique intrinsèque de la charge va diminuer avec la fonctionnalisation, l'interface charge/matrice devrait être réduite et leur compatibilité améliorée. Cela devrait conduire à réduire la diffusion de phonons à l'interface, i.e. réduire la « résistance thermique » ou augmenter la quantité de chaleur transférée de la charge vers la matrice, et inversement. La conductance thermique est par conséquent augmentée à cette interface, ce qui nous amène à une autre sorte de compétition entre deux phénomènes, i.e. l'amélioration de la conductance thermique à l'interface vs. la réduction de la conductivité thermique intrinsèque de la charge. Gulotty et al.[178] ont proposé la même explication en étudiant l'impact des fonctions COOH sur les CNT. Ce type de fonctionnalisation sera étudié plus en détail en parties III.3.4 et V.5.1.

I.5. Conclusion

Cette partie nous a permis d'étudier les aspects théoriques et fondamentaux de la conductivité thermique dans les matériaux composites principalement. **Les vibrations microscopiques des atomes dans le matériau définissent sa température, et sont responsables des transferts thermiques par conduction dans les matériaux solides**. Néanmoins, il a été démontré que le paramètre de conductivité thermique *k* est relativement complexe et difficile à modéliser pour des systèmes composites. Améliorer la conductivité thermique de composites à base polymère en incorporant des charges conductrices thermiques requiert une bonne connaissance des mécanismes fondamentaux et des paramètres importants sur lesquels se focaliser.

De nombreuses charges conductrices thermiques ont été étudiées dans la littérature, dans le but d'améliorer la conductivité thermique des composites à base polymère. La simple dispersion de ce genre de charges est généralement suffisante pour améliorer significativement les propriétés mécaniques ou électriques, mais pas pour la conductivité thermique. La plupart du temps, pour multiplier la conductivité thermique par 10, un taux de charge d'environ 30% est requis[179] [180]. De nos jours, le challenge est d'améliorer la conductivité thermique avec des taux beaucoup plus faibles.

Plusieurs paramètres ont été révélés comme étant essentiels et directement liés au paramètre de conductivité thermique. Tout d'abord, la **cristallinité est un des paramètres principaux à considérer**. Les défauts dans la structure cristalline conduisent inévitablement à la diffusion de phonons, i.e. une diminution de la conductivité thermique. De plus, **la rigidité et l'énergie de liaison de la charge sont aussi importantes** que la cristallinité elle-même. Tous ces paramètres doivent être combinés pour atteindre de grandes valeurs de conductivité thermique, comme « l'onde thermique » diffuse bien plus rapidement dans les matériaux rigides que dans les matériaux mous. Ensuite, la linéarité, aussi bien que la régularité, conduit à de plus grandes conductivités thermiques. **Tout changement dans la linéarité, la cristallinité ou la régularité de la morphologie de la charge va entraîner une diminution de sa conductivité thermique intrinsèque**.

Naturellement, avec des charges conductrices thermiques, plus le taux de charge est élevé, plus la conductivité thermique sera élevée. Les taux d'améliorations sont plus ou moins différents en fonction du type de charge utilisé. La conductivité thermique est une propriété anisotrope ; ainsi, **le facteur de forme, aussi bien que la longueur, taille, diamètre, surface spécifique de la charge, est particulièrement important**. D'un point de vue général, il semble que pour chacun de ces paramètres, plus ils sont grands, plus la conductivité thermique le sera également. En revanche, le diamètre des CNT reste sujet à discussion dans la littérature, par rapport à son impact sur la conductivité thermique. Dans le composite, l'alignement de particules anisotropes va directement impacter sur la conductivité thermique, améliorée dans la direction des fibres. Expérimentalement, ce genre d'élaboration est relativement difficile (magnétiquement ou électriquement), et plus particulièrement pour les industries. L'état de dispersion des particules semble être sujet à discussion et nécessite d'être davantage étudié. La méthode d'élaboration est également importante, particulièrement vis-à-vis de la viscosité et de la porosité résultante de l'échantillon.

Finalement, une autre possibilité d'améliorer la conductivité thermique des polymères est de réduire les sources de « résistance thermique ». Comme on a pu l'observer, plusieurs

causes peuvent être responsables de la diffusion de phonons, i.e. de la réduction de la conductivité thermique. Parmi elles, une grande partie de **la réduction de la conductivité thermique peut être attribuée aux interfaces charge/matrice**, également très étudiées dans la littérature. Cependant, certains phénomènes préjudiciables peuvent faire leur apparition avec des charges fonctionnalisées. Par exemple, de forts taux de fonctionnalisation peuvent être atteints via un traitement acide, mais également une forte dégradation de la structure cristalline de la charge, conduisant à une conductivité thermique intrinsèque réduite pour la charge. La fonctionnalisation non-covalente est une méthode non-destructrice, aidant à améliorer la dispersion des charges dans la matrice, mais pas forcément la conductivité thermique (création d'interfaces physiques). Les fonctionnalisations covalentes, quelle que soit la fonction greffée, ont été largement étudiées dans la littérature. Certaines d'entre elles ont présenté de bonnes améliorations de la conductivité thermique, telle que la fonctionnalisation de type Friedel-Crafts, qui semble être non-destructrice et relativement efficace. Le traitement des charges, e.g. déposition par plasma, ou les réseaux de charges fonctionnalisées ont été utilisés pour l'amélioration de la conductivité thermique, mais dévoilant des résultats relativement comparables.

Pour résumer, la recherche sur la conductivité thermique a atteint un point intéressant. Il a donc été montré que certains paramètres, telles que la dispersion ou la fonctionnalisation, n'impactent pas la conductivité thermique de la même manière, en fonction des conditions d'élaboration, de la charge, etc… Il y a donc une sorte de compétition entre plusieurs phénomènes, qu'il sera nécessaire d'étudier plus en détails. On peut également supposer qu'une compétition similaire peut exister pour la longueur des charges ou encore le facteur de forme. C'est à travers cette thèse et une recherche expérimentale approfondie que nous allons tenter d'apporter quelques réponses supplémentaires.

- PARTIE II -

MATÉRIEL

&

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

II.1. Produits utilisés

II.1.1. Résines époxy

II.1.1.1. Résine RTM6

La résine RTM6 est une résine industrielle bicomposants, i.e. comprenant à la fois époxyde(s) et amine(s), produite par HEXCEL. Elle a principalement été développée pour les industries spatiales et aéronautiques, présentant d'excellentes propriétés thermiques et mécaniques (voir *annexes*). Elle nécessite d'être stockée à -20°C pendant 9 mois maximum, pour éviter une réticulation prématurée. Sa composition exacte n'est pas réellement connue, mais la Fig. II-1 nous permet d'en avoir un aperçu.

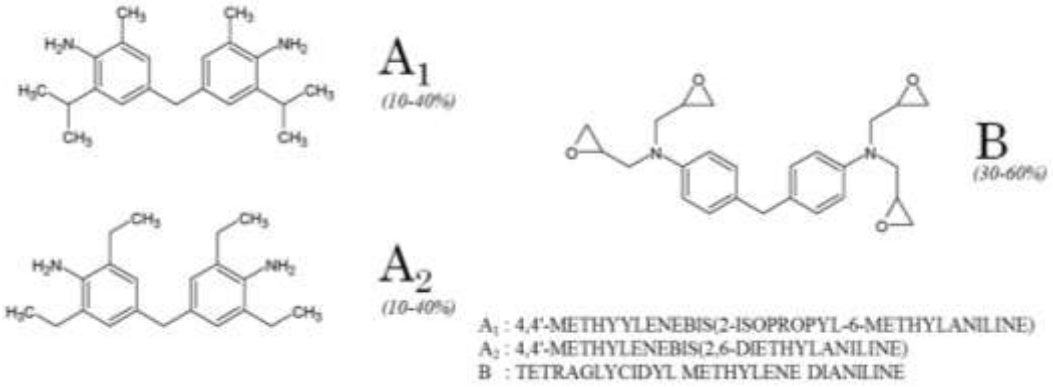


Fig. II-1 – Composition de la résine RTM6

II.1.1.2. Résine DGEBA/DDS

Dans le cadre de cette thèse, la résine RTM6 reste difficile à utiliser, étant donné le manque d'information quant à sa composition, mais également à cause de sa grande viscosité, due à sa nature bicomposants (voir partie IV.4.1.1). La structure de la DGEBA (Diglycidyl Ether Bisphenol A) est relativement proche de la structure de l'époxyde de la RTM6, en considérant uniquement l'aspect symétrique de la base diphénylméthane. Néanmoins, ces deux époxy diffèrent par la présence de certaines fonctions, telles que les fonctions éther dans la DGEBA, remplacées par des amines tertiaires dans la RTM6, ainsi que par leur fonctionnalité (f=2 pour la DGEBA ; f=4 pour la RTM6). La résine DGEBA sera toujours réticulée par l'amine DDS (4,4'-Diaminodiphenylsulfone) dans ces travaux de thèse, afin de rester aussi proche que possible de la RTM6, tant d'un point de vue structural (Fig. II-2) que des propriétés thermomécaniques. Le mélange DGEBA/DDS est toujours réalisé de manière stœchiométrique, soit avec un ratio massique respectif de (1 : 0,365). Aussi, la résine réticulée résultante sera plus communément appelé « *DGEBA* » dans le reste du manuscrit, même s'il s'agit plus précisément de DGEBA/DDS. Les deux produits sont fournis par Sigma-Aldrich Co.

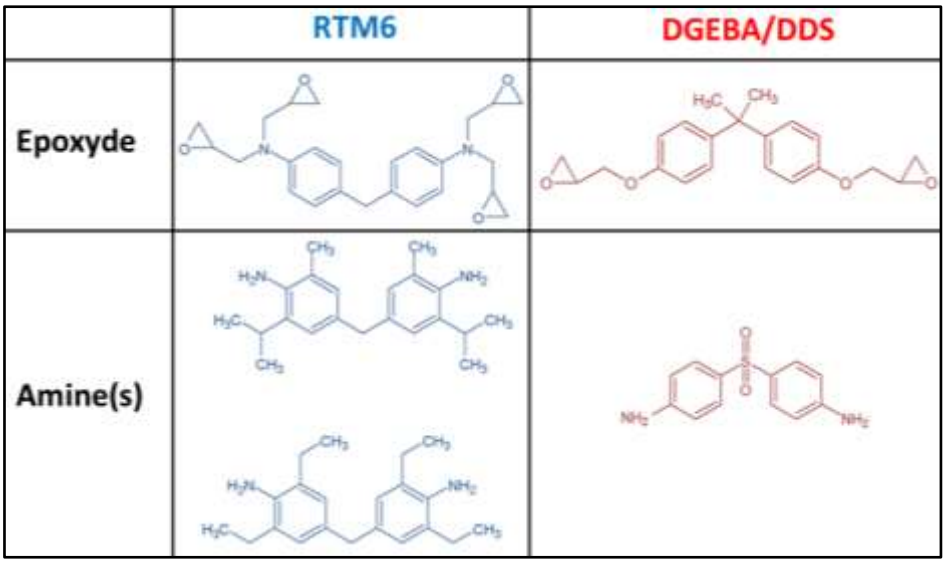


Fig. II-2 – Comparaison des résines RTM6 et DGEBA/DDS

II.1.1.3. Résine M18

La résine M18 est une autre résine époxy industrielle proposée par HEXCEL, aux propriétés thermiques et mécaniques relativement comparables à la RTM6 ou la DGEBA/DDS (voir *annexes*). Cette résine résulte d'une formulation comparable à celle de la RTM6, mais comprenant également certaines charges et/ou additifs. Sa nature exacte ne nous est pas connue, mais ce matériau sera étudié en parallèle pour certaines propriétés.

II.1.2. Charges utilisées

II.1.2.1. Graphène

Le graphène est un unique feuillet de carbone pur, cristallisé en une structure de nid d'abeille, d'une épaisseur de la taille d'un atome de carbone. Sa structure fait du graphène un matériau exceptionnel, combinant d'excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques. Il est toutefois difficile d'obtenir expérimentalement un unique feuillet de graphène pur à 100%, présentant généralement des fonctions oxygénées à ses extrémités et/ou une certaine réagrégation des feuillets conduisant à une forme plus proche du graphite (II.1.2.2). Dans le cadre de cette thèse, nous utiliserons des nanofeuillets de graphène produits par STREM (Fig. II-3), d'une épaisseur de 5-10 nm et d'une largeur de 25 µm. L'ensemble des propriétés décrites par le fournisseur est présentée en *annexes*.

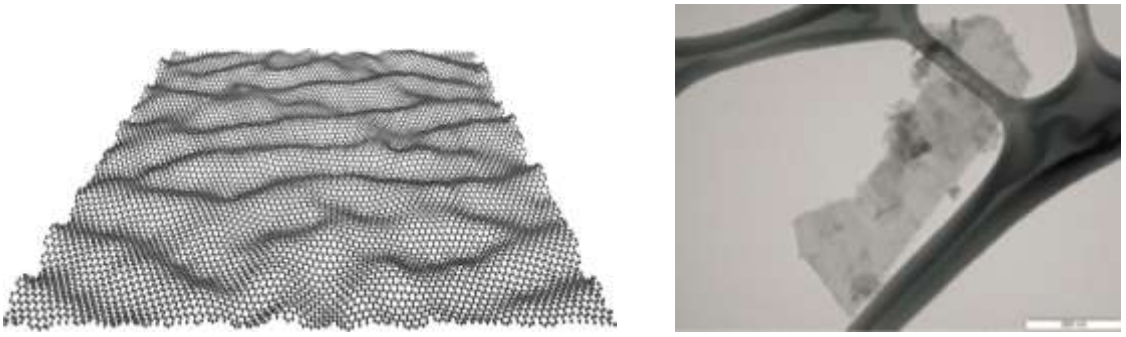


Fig. II-3 – Morphologie d'un feuillet de graphène (à g.) et feuillet de graphène STREM (à d.)

II.1.2.2. Graphite Expansé (EG)

Le graphite peut être considéré comme une des structures de carbone la plus stable. Le graphite expansé (EG) se présente sous forme d'un empilement régulier d'une multitude de feuillets de graphène (Fig. II-4). Obtenu à partir du graphite naturel, l'EG présente des propriétés thermiques intéressantes, comme sa bonne conductivité thermique ou des propriétés de retardateur de flamme, mais n'est pas aussi pur et cristallin que le graphène. Son coût en fait néanmoins un matériau beaucoup plus accessible pour les industriels. Dans cette étude, l'EG est fourni par SGL selon différentes tailles :

- le grade commercial **GFG5**, avec des tailles de l'ordre de 5-7 µm
- le grade commercial **GFG1200**, avec des tailles de l'ordre de 1-1,4 mm
- le grade commercial **Sigraflex**, sous forme de feuilles calandrées d'EG

Dans le cadre de cette thèse, nous garderons l'appellation "*EG*" pour le grade **GFG5** et l'appellation "*GFG*" pour le grade **GFG1200**. Les produits Sigraflex sont plus amplement détaillés dans la partie V.2.1.1. L'ensemble des propriétés décrites par le fournisseur est présentée en *annexes*.

Fig. II-4 – Structure de l'EG (à g.) et image MEB du fournisseur (à d.)

II.1.2.3. Nanotubes de Carbones (CNT)

Les CNT (Nanotubes de Carbone) sont une forme allotropique du carbone, se présentant sous la forme de cylindres, comparable à un feuillet de graphène enroulé sur lui-même. On peut distinguer les CNT mono-feuillet ou SWCNT (Single-walled Carbon Nanotubes), i.e. une seule couche, et les CNT multi-feuillets ou MWCNT (Multi-walled Carbon Nanotubes), i.e. plusieurs couches concentriques. Les CNT utilisés dans cette thèse sont des Baytubes C150P produits par Bayer. Le produit commercial se présente sous formes d'agglomérats de MWCNT, tel qu'illustrés par la Fig. II-5, avec un diamètre externe estimé à

13 nm et d'une longueur théorique supérieure à 1 µm. L'ensemble des propriétés décrites par le fournisseur est présentée en *annexes*.

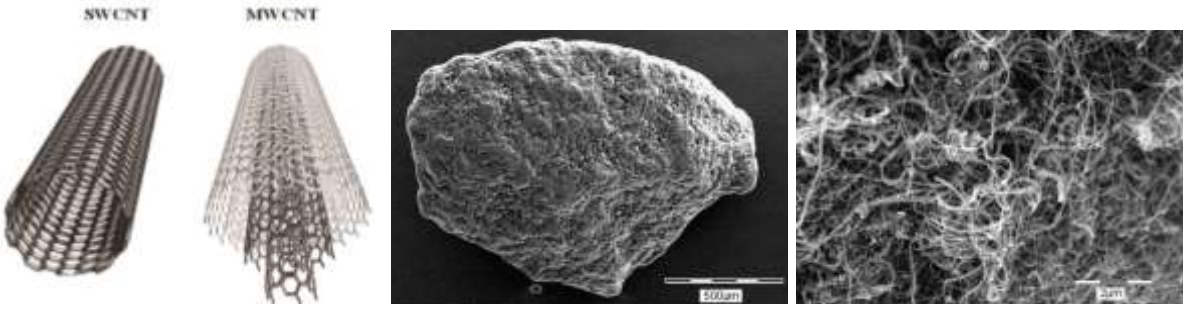


Fig. II-5 – Structure d'un CNT (à g.) et agrégat de CNT (a. c.) et à fort grossissement (à d.)

II.1.2.4. Nanofibres de Carbone (CNF)

Les GANF (Grupo Antolin Carbon Nanofibres), ou plus généralement les nanofibres de carbone ou VGCNF (Vapor Grown Carbon Nanofibers), correspondent à des nanostructures cylindriques de graphène, très semblables aux CNT. Ils diffèrent toutefois des CNT par leur morphologie intrinsèque, où les couches de graphène s'enroulent et se tassent sur elles-mêmes (Fig. II-6), formant ainsi une sorte de spirale hélicoïdale. Les GANF correspondent plus précisément à des CNF (Nanofibres de Carbone) produites par la Grupo Antolin, présentant un diamètre de 20-80 nm et une longueur théorique supérieure à 30 µm. L'ensemble des propriétés décrites par le fournisseur est présentée en *annexes*.

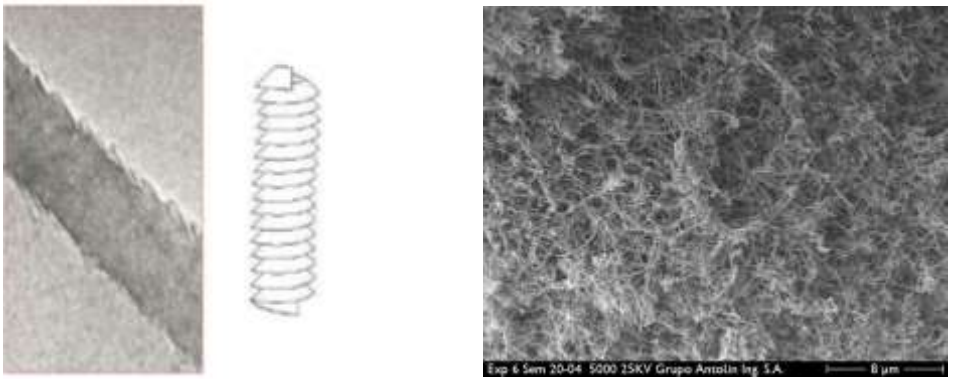


Fig. II-6 – Morphologie intrinsèque des GANF (à g.) et agrégat de GANF (à d.)

II.1.2.5. Noir de Carbone (CB)

Le Noir de Carbone (CB) est une des formes amorphes du carbone la plus répandue, sous formes de particules plus ou moins grosses (Fig. II-7). Massivement produit par l'industrie pétrochimique par combustion incomplète d'hydrocarbures, le CB se présente sous forme de petites particules submicroniques. Le CB, peu coûteux, est généralement utilisé comme charge dans les pneumatiques. On lui reconnaît également de bonnes propriétés de conductivité électrique. Le CB utilisé ici est commercialisé sous le grade Ketjenblack EC-300J par AkzoNobel. L'ensemble des propriétés décrites par le fournisseur est présentée en *annexes*.

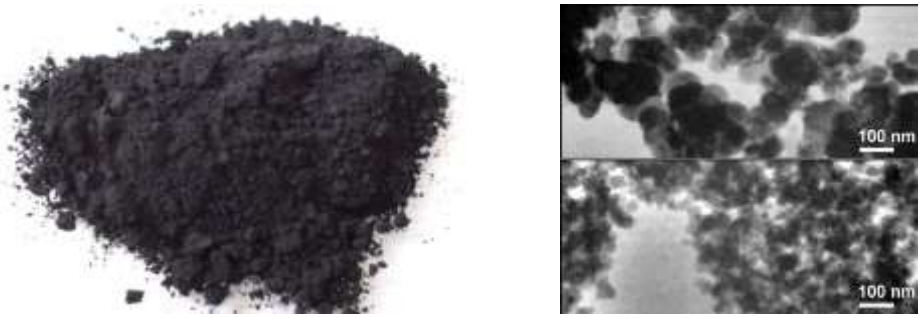


Fig. II-7 – Poudre de CB (à g.) et observations MEB (à d.)

II.1.2.6. Nitrure de Bore (BN)

Le Nitrure de Bore (BN) est un composé chimique cristallin liant proportionnellement bore et azote. Il peut se présenter sous plusieurs structures, telles que celle du diamant ou du graphène, pour le carbone. Souvent mentionné dans la littérature, les nanofeuillets de BN (Fig. II-8), semblables au graphène, présentent de bonnes propriétés intrinsèques de conductivité thermique. Dans le cadre de cette thèse, nous nous focaliserons sur les grades HeBoFill-482 et -501, produits par HENZE GmbH, présentant quelques différences en termes de taille et de morphologie, détaillées en *annexes*.

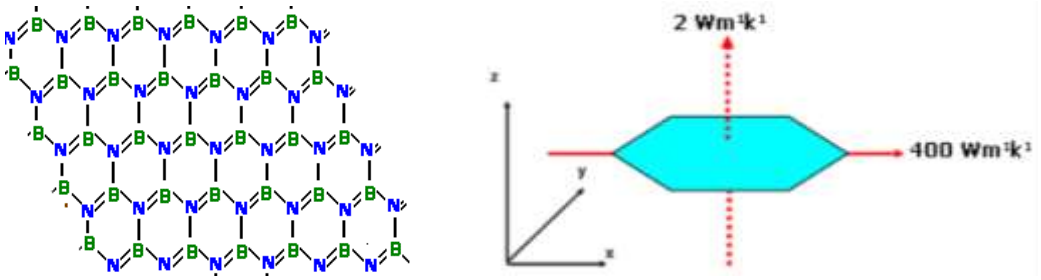


Fig. II-8 – Structure d'un nanofeuillet de BN (à g.) et sa conductivité thermique intrinsèque (à d.)

II.1.2.7. Dioxyde de Titane (TiO_2)

Le Dioxyde de Titane (IV) est une forme oxydée naturelle du titane, de formule TiO_2 (Fig. II-9). Les particules métalliques sont connues pour améliorer les conductivités thermique et électrique. Les nanoparticules de TiO_2 utilisées proviennent de chez Sigma-Aldrich, de taille inférieure à 100 nm. L'ensemble des propriétés décrites par le fournisseur est présentée en *annexes*.

Fig. II-9 – Molécule de TiO_2 (à g.) et poudre de TiO_2 (à d.)

II.1.3. Produits chimiques

Dans le cadre de ces travaux de recherche, nous serons amenés à utiliser plusieurs produits chimiques. Le méthanol, le tétrahydrofurane (THF, >99,5%), l'acide nitrique et l'acide sulfurique ont été fournis par Carl Roth Co. Le chloroforme anhydre (>99%), le dichlorométhane anhydre (>99,8%) ont été fournis par Sigma-Aldrich Co. L'acide 1-pyrènecarboxylique (97%), le chlorure d'aluminium anhydre (>99%), l'acide 1,3,5-benzenetricarboxylique (>98%), le chlorure de 1,3,5-benzenetricarbonyle (>98%), le pentoxyde de phosphore (99%), l'acide polyphosphorique (>83% phosphate) ont également été obtenu par Sigma-Aldrich Co.

II.2. Méthodes d'élaboration

II.2.1. Modalités de préparation

II.2.1.1. Taux de charge ou fraction massique

Lors de la préparation des échantillons, le taux de charge massique ω (%) est déterminé à partir de la formule suivante :

$$\omega_{charge} = \frac{m_{charge}}{m_{total}} = \frac{m_{charge}}{m_{DGEBA} + m_{DDS} + m_{charge} + m_{autre}} \quad \text{(Eq. II-1)}$$

Plus précisément, m_{autre} peut être considérée comme nulle lorsqu'une seule charge est incorporée à la résine. De plus, m_{DDS} peut être facilement exprimée en fonction de m_{DGEBA}, tel que :

$$m_{DDS} = 0{,}365 \times m_{DGEBA} \quad \text{(Eq. II-2)}$$

Ainsi, on peut obtenir la masse de la charge en fonction de la masse de la DGEBA et du taux massique souhaité :

$$m_{charge} = \frac{1{,}365 \times \omega_{charge} \times m_{DGEBA}}{1 - \omega_{charge}} \quad \text{(Eq. II-3)}$$

II.2.1.2. Notation des échantillons

De nombreux échantillons ont été élaborés et sont présentés ici, avec plusieurs charges et résines. Pour la bonne lecture et compréhension du manuscrit, il est nécessaire d'apporter quelques précisions par rapport à l'appellation des échantillons.

Les échantillons seront nommés selon le type de charge et le taux de charge. Par exemple, pour un échantillon à 10% de GANF, il sera nommé *GANF10*. Il en va de même pour les combinaisons de charges, tel que l'échantillon *EG7/CB3*, correspondant à 7% d'EG + 3% de CB. La notation d'échantillons plus spéciaux sera précisée dans la partie correspondante.

La majorité des échantillons a été préparé avec la résine DGEBA. Aussi, lorsque le nom de l'échantillon ne précise pas le type de matrice, il s'agit de la DGEBA. A l'inverse, lorsque la matrice est la résine RTM6, le nom de l'échantillon le précise. Par exemple :

- *EG5* : 5% d'EG dans la DGEBA
- *EG5-RTM6* : 5% d'EG dans la RTM6

II.2.2. Techniques de dispersion

II.2.2.1. Agitation magnétique

La majorité des échantillons a été élaborée par simple agitation magnétique des charges dans la résine, comme illustré par la Fig. II-10. Un bécher ou flacon contenant la résine époxy (DGEBA seule ou résine RTM6) est placé dans un bain d'huile chauffé à environ 130°C, afin de diminuer la viscosité de la résine. Les charges sont alors progressivement incorporées à la résine, sous une vive agitation magnétique. L'agitation est maintenue pendant environ 30 min, pour disperser au mieux les charges, puis le durcisseur (DDS) est ajouté (dans le cas de la DGEBA). L'agitation est à nouveau maintenue pendant une dizaine de minutes supplémentaires.

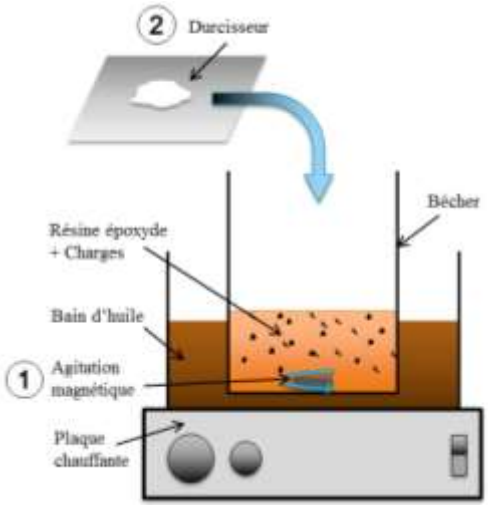


Fig. II-10 – Schéma de la technique de dispersion par agitation magnétique

II.2.2.2. Bain ultrason

L'agitation par un bain ultrason Sonorex RK 103 H consiste à placer la résine chargée dans une enceinte soumise à des ultrasons (Fig. II-11). Pour cela, le Bécher est posé dans une enceinte remplie d'eau à 80-90°C, et soumise aux ultrasons pendant 30 min. Cette

méthode reste toutefois difficile à exploiter pour ce genre de résine, très visqueuse à 80-90°C (température limite pour l'appareil avec de l'eau), mais est également peu efficace pour casser les agrégats de certaines charges. Les résultats sont présentés plus en détails dans la partie III.3.1.

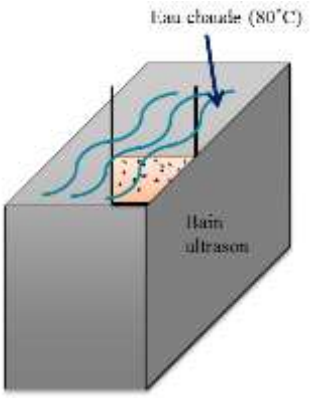


Fig. II-11 – Schéma de la technique de dispersion par bain ultrason

II.2.2.3. Sonde ultrason

Une dernière alternative consiste à disperser les charges par une sonde ultrason Hielscher Ultrasonic Processor UP400. Comme on peut le voir sur la Fig. II-12 et contrairement au bain ultrason, la sonde ultrason est directement plongée dans le mélange et permet d'envoyer les ultrasons directement aux particules. Cette technique est plus puissante et brutale que le bain ultrason et l'appliquer directement aux charges dispersées dans la résine risquerait de dégrader la résine et/ou les charges. Une étape intermédiaire avec l'utilisation d'un solvant est donc nécessaire, facilitant la dispersion et évitant la dégradation. Dans le cadre de nos systèmes, le chloroforme s'est révélé être un solvant particulièrement adapté. Les charges sont préalablement dispersées à température ambiante, en plusieurs étapes de 1 min (Cycle=0,5 ; 80%<Amplitude<100%). La suspension résultante est alors progressivement versée dans la résine préchauffée sous forte agitation magnétique. Il s'en suit une étape d'agitation magnétique à 130°C pendant environ 3 heures, suivie d'une étape d'évaporation totale sous vide du chloroforme. Le durcisseur est alors ajouté et mélangé à la solution.

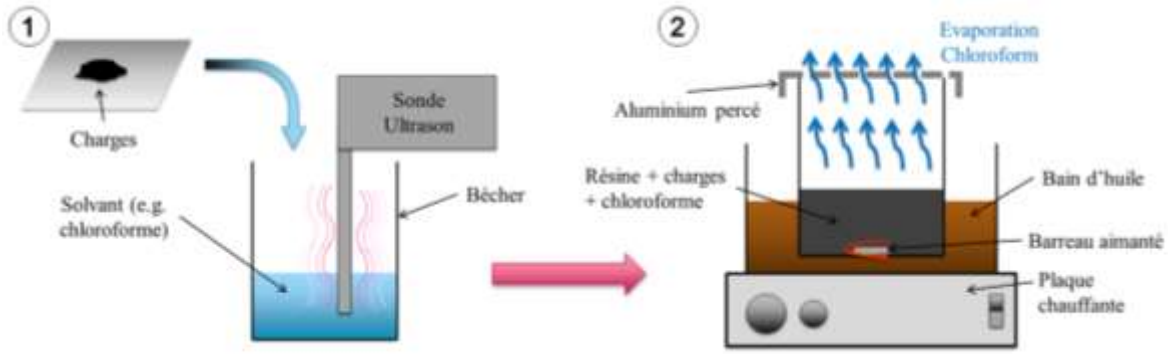


Fig. II-12 – Schéma de la technique de dispersion par sonde ultrason

II.2.3. Méthodes de mise en œuvre

II.2.3.1. Réticulation par moulage

Après l'étape de dispersion, le mélange « résine/charges/durcisseur » doit être soumis à un certain cycle en température pour permettre à la résine époxy de réticuler. En variant la température et/ou le temps de cuisson, on obtiendra un taux de réticulation plus ou moins grand. Pour atteindre un taux maximal, le système DGEBA/DDS est soumis à un cycle de 2H à 180°C, puis une post-cuisson de 2H à 220°C, alors que pour la RTM6, le cycle est de 75 min à 160°C et de 120 min à 180°C. La méthode la plus simple consiste à réticuler les échantillons dans un moule adapté, et placé dans un four ou étuve à la température souhaitée (Fig. II-13).

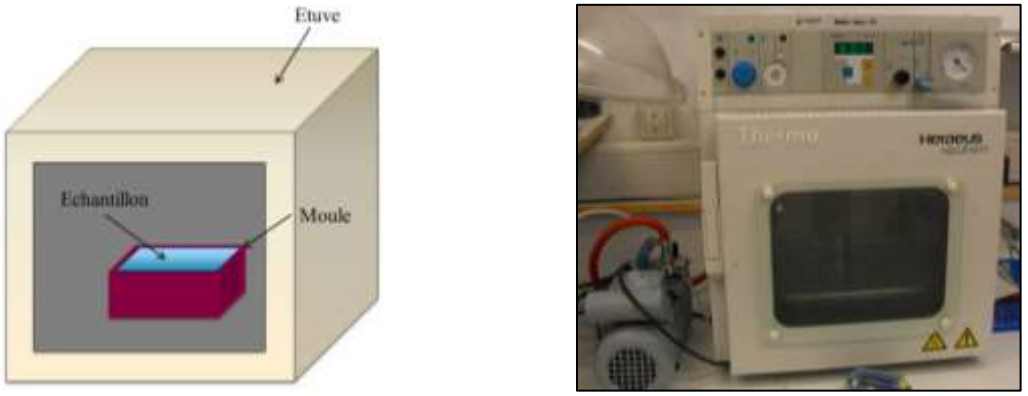


Fig. II-13 – Cuisson par moulage en étuve

II.2.3.2. Réticulation sous presse

La viscosité élevée de nos systèmes présente un inconvénient certain pour la dispersion des charges, mais également et surtout pour la mise en forme de ces échantillons. Lorsque la viscosité devient trop élevée, le mélange ne s'écoule plus assez rapidement dans le moule, et réticule avant même d'avoir pu combler tous les vides. Ainsi, l'échantillon sera plus ou moins poreux, avec beaucoup de vides et de fissures. La cuisson de nos échantillons sous presse (**Fig. II-14**) permet d'y remédier en maintenant le mélange sous pression, le rendant ainsi compact une fois réticulé.

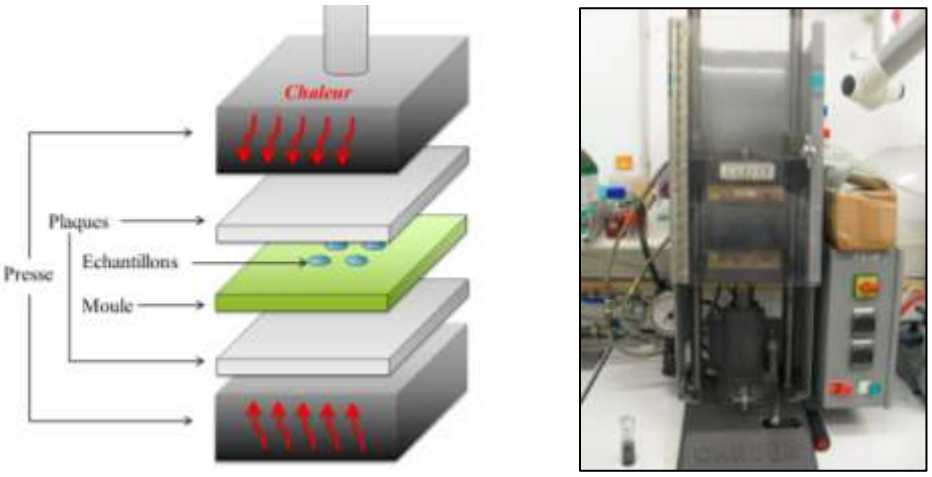


Fig. II-14 – Cuisson sous presse Carver PLTN-I Press

II.2.4. Méthodes d'usinage

II.2.4.1. Tronçonneuse

Une fois réticulés et refroidis à température ambiante, les échantillons sont usinés grâce à la tronçonneuse (Fig. II-15), qui permet de découper l'échantillon selon les dimensions souhaitées, en fonction de l'analyse ou de l'application demandée.

Fig. II-15 – Tronçonneuse STRUERS Accutom 50

II.2.4.2. Polisseuse

Pour compléter l'usinage par la tronçonneuse, la polisseuse (Fig. II-16) permet d'affiner l'état de surface du matériau. Certaines analyses, telles que les analyses par MEB notamment, demandent une surface aussi lisse que possible, qu'il est possible d'obtenir par polissage jusqu'à une rugosité de surface de 1 µm.

Fig. II-16 – Polisseuse

II.3. Techniques de caractérisation

II.3.1. Techniques d'analyse thermique

II.3.1.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique d'analyse permettant de déterminer certaines propriétés thermiques ou les températures de changement de phases d'un échantillon (solide ou liquide), comme la température de transition vitreuse T_g, de fusion T_f, de cristallisation T_c, les variations d'enthalpie correspondantes, etc… La DSC est une technique très utilisée pour la caractérisation des polymères et relativement simple d'utilisation dont le principe est illustré par la Fig. II-17. Deux creusets d'aluminium, avec d'un côté la référence vide et de l'autre l'échantillon à analyser, sont placés sur deux plateaux distincts, mais reliés par des thermocouples, dans une enceinte fermée. Sous atmosphère contrôlé, un flux de chaleur homogène et constant est envoyé dans l'enceinte et les thermocouples enregistrent la différence entre l'échantillon et la référence, des flux de chaleur échangés en fonction du temps et/ou de la température. Plus précisément, lorsqu'un changement de phase est observé dans un matériau, un certain échange de chaleur a lieu avec l'extérieur. Par exemple, la fusion d'un matériau est un phénomène nécessitant de la chaleur (transition endothermique), tandis que la cristallisation est un phénomène libérant une certaine quantité de chaleur (réaction exothermique). Le signal mesuré étant proportionnel au flux de chaleur, la DSC permet d'observer et de quantifier ces transitions, par l'intermédiaire d'une courbe présentant des pics ou des variations par rapport à la ligne de base, en fonction de la transformation physique se produisant.

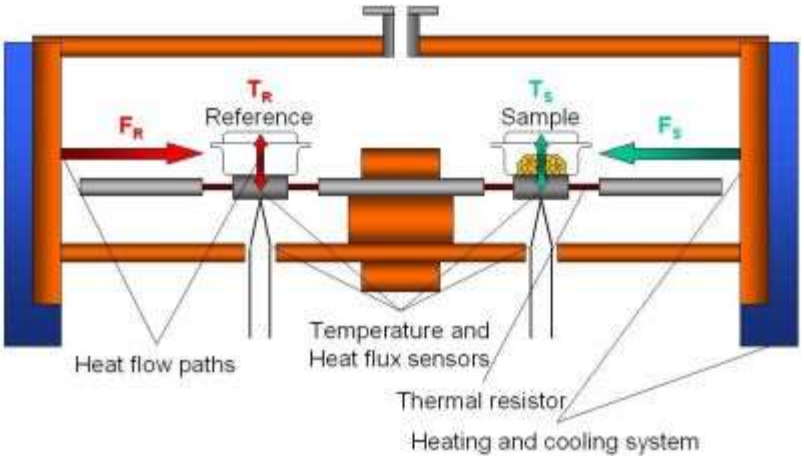


Fig. II-17 – Principe de la DSC

D'autre part, la DSC permet également d'observer un phénomène de réticulation in-situ. En effet, telle que présenté dans la partie III.2.1.1.2, la réticulation est une réaction exothermique facilement observable par DSC. Cette caractérisation permet d'évaluer la température et le temps de réticulation idéaux pour un certain polymère, d'évaluer le taux de réticulation ou encore la quantité de chaleur dégagée par la réaction.

En mesurant un flux de chaleur, la DSC permet également de déterminer la capacité calorifique d'un matériau. En évaluant l'évolution du flux de chaleur dans l'échantillon par rapport à un échantillon référence, e.g. le saphir, il est possible de remonter à la valeur du C_p de l'échantillon en fonction de la température. La méthode est simple et précise pour des matériaux homogènes, mais une étude approfondie de nos systèmes hétérogènes a démontré la limite de cette méthode. En effet, la DSC utilisée, i.e. la DSC NETZSCH 204F1 PHOENIX (Fig. II-18), est adaptée pour des échantillons de l'ordre de 10-20 mg. Or, à cette échelle, l'hétérogénéité de nos nanocomposites est beaucoup plus importante qu'à l'échelle macroscopique, et les variations sont d'autant plus grandes sur les résultats de capacité thermique, conduisant à un écart type relativement important. Une étude approfondie avec Y. Jannot & A. Degiovanni du LEMTA (Nancy), nous a permis de confirmer ce point, avec des résultats moyens de capacité calorifiques beaucoup plus répétitifs grâce à un calorimètre MicroδSc3 SETARAM, permettant l'analyse d'échantillons plus volumineux. La précision sur la masse et l'homogénéité du matériau sont des paramètres primordiaux pour une analyse précise et juste des capacités calorifiques.

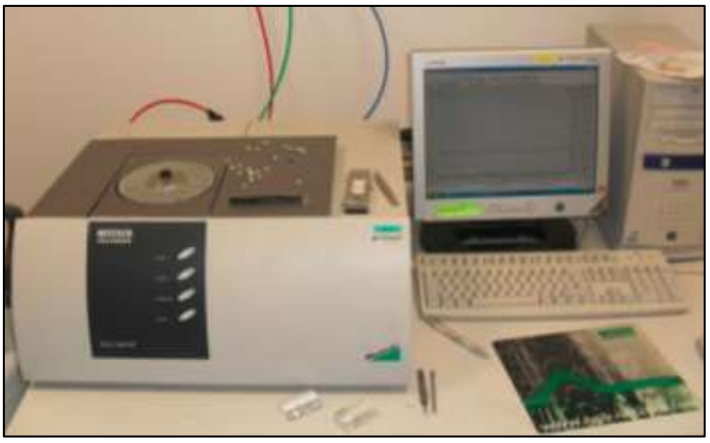


Fig. II-18 – DSC NETZSCH 204 F1 PHOENIX

Plus précisément, à pression constante, la capacité calorifique (C_p) correspond à la quantité de chaleur requise pour augmenter la température de l'échantillon de 1°C (voir partie I.3.3.1.2). A partir de la DSC, le C_p est déterminé à chaque température à partir de l'équation :

$$Cp(T) = \frac{m_{reference}}{m_{sample}} \times \frac{DSC_{sample}(T) - DSC_{Baseline}(T)}{DSC_{reference}(T) - DSC_{Baseline}(T)} \times Cp_{reference}(T) \qquad \text{(Eq. II-4)}$$

Avec $m_{reference}$ la masse de l'échantillon référence ou standard (saphir), m_{sample} la masse de l'échantillon analysé, DSC_{sample} la valeur du signal DSC à la température T pour l'échantillon, $DSC_{baseline}$ la valeur du signal DSC à la température T pour la ligne de base, $DSC_{reference}$ la valeur du signal DSC à la température T pour la référence et $Cp_{reference}$ la capacité calorifique de l'échantillon standard à la température T.

Pour les résultats présentés dans ce manuscrit, les propriétés thermiques mesurées par DSC sont évaluées à partir du logiciel Proteus. Pour la T_g, l'évaluation se fera toujours sur le point moyen de la transition (*mid point*), à 10 K/min sous azote. Pour le C_p, l'évaluation se fera toujours par rapport au saphir, à 20K/min sous argon.

II.3.1.2. Analyse Thermogravimétrique (TGA)

La TGA (Thermogravimetric Analysis) est une technique d'analyse permettant de déterminer la stabilité d'un échantillon en fonction de la température. Elle peut notamment servir à évaluer la quantité de charges, d'humidité ou de solvant dans un échantillon par exemple, mais plus généralement elle s'utilise pour évaluer le comportement et la température de dégradation thermique d'un échantillon. Son principe de fonctionnement est relativement comparable à celui de la DSC (Fig. II-19), avec deux creusets (un pour la référence et l'autre pour l'échantillon). Les deux creusets sont connectés à une microbalance. En imposant un flux thermique homogène et constant sous atmosphère contrôlée, l'appareil évaluera la variation de la masse de l'échantillon en fonction du temps et/ou de la température. Ainsi, on obtient une courbe TGA donnant l'évolution de la fraction massique résiduelle (%) en fonction de la température ou du temps.

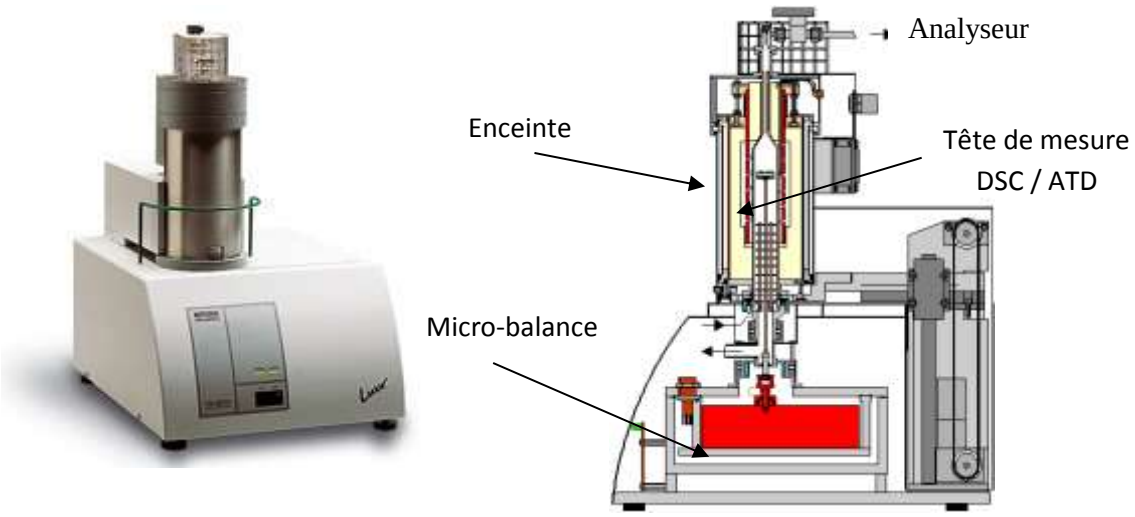


Fig. II-19 – TGA Netzsch 409 PC Luxx

II.3.1.3. Analyse Mécanique Dynamique (DMA)

La DMA (Dynamic Mechanical Analysis) est une technique analytique permettant d'étudier les propriétés viscoélastiques des matériaux, principalement des polymères. Pour cela, elle utilise la méthode d'excitation hors résonnance pour laquelle une contrainte sinusoïdale est appliquée à une éprouvette et dont la déformation résultante est également sinusoïdale mais présente un déphasage avec la contrainte (Fig. II-20). Cette technique permet également d'évaluer ces propriétés viscoélastiques en fonction de la température, et de remonter ainsi à la température de transition vitreuse ; en effet, compte-tenu de sa nature, la transition vitreuse se manifeste sur une certain gamme de température et il difficile de donner avec certitude une seule valeur de T_g. Celle-ci dépendra essentiellement de la vitesse de chauffe et de la fréquence de la sollicitation pour la DMA.

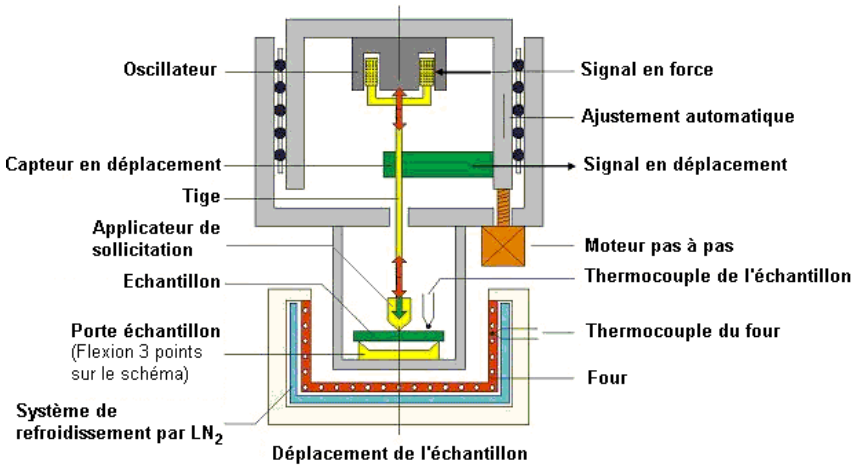


Fig. II-20 – DMA NETZSCH 242 C

II.3.2. Techniques d'analyse spectrale

II.3.2.1. Spectrométrie Photoélectronique X (XPS)

L'analyse par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) permet de caractériser la composition élémentaire de la surface d'un matériau. Cette technique se base sur l'effet photoélectrique, i.e. un échantillon est irradié par un faisceau de rayons X incidents, émis grâce à une source monochromatique AlKα (1486.7 eV), entraînant l'éjection des électrons de la couche K (orbitale 1s par exemple) des éléments qui sont présents à la surface de l'échantillon (Fig. II-21). Les photoélectrons éjectés sont ensuite menés vers l'analyseur par l'intermédiaire d'un système de lentilles qui focalisent le faisceau d'électrons jusqu'à l'analyseur hémisphérique. Cet analyseur est constitué de deux hémisphères, où une forte différence de potentiel est appliquée. Ainsi, quand l'électron entre dans l'analyseur il subit un champ électrique qui l'oblige à suivre une trajectoire circulaire définie par l'équation :

$$F = qE = m(V^2/R) \qquad \text{(Eq. II-5)}$$

Avec F la force, V la vitesse, R le rayon de la trajectoire, E le champ électrique établi entre les deux hémisphères, m la masse de l'électron, q la charge de l'électron.

Tous les matériaux peuvent ainsi être analysés par XPS, permettant la détection de tous les éléments constituant le matériau, excepté l'hydrogène et l'hélium. Chaque élément possède une énergie de liaison (en eV) qui lui est propre, et qui peut donc facilement s'observer par XPS.

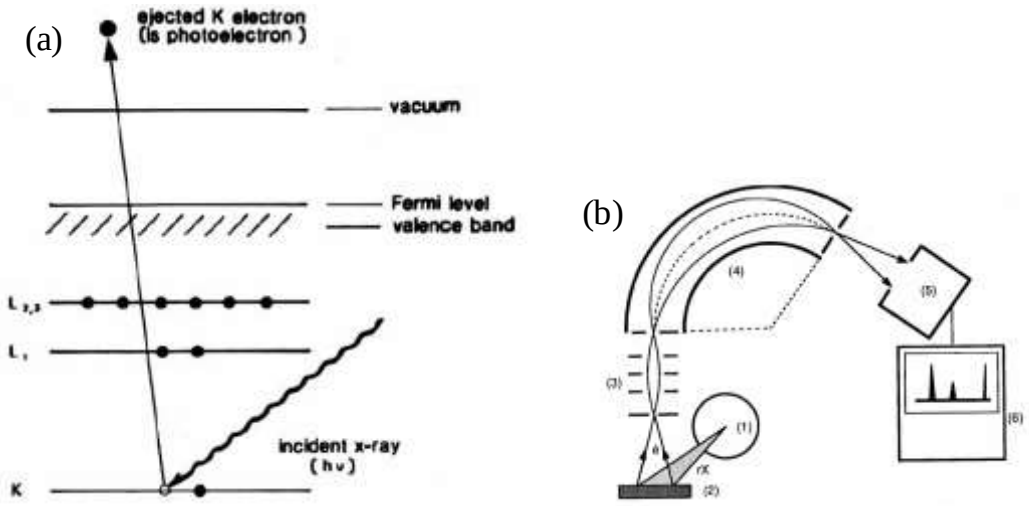


Fig. II-21 – Principe de l'analyse XPS (*a*) et de la détection XPS (*b*)

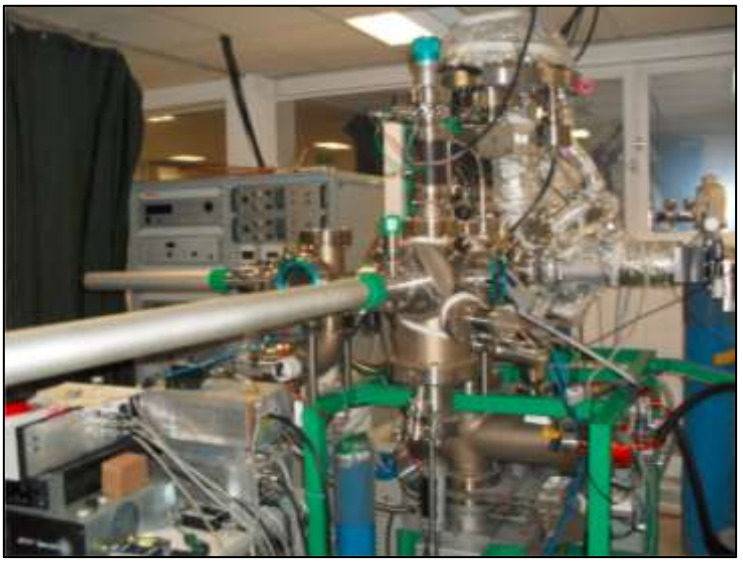


Fig. II-22 – Spectroscopie XPS avec Analyseur hémisphérique d'énergie SPECS (PHOIBOS 150)

II.3.2.2. Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) permet d'étudier la matière cristallisée, en la bombardant par des rayons X. En effet, les rayons X vont être diffractés avec un angle plus ou moins grand, caractéristique des paramètres cristallins du matériau étudié. Pour cela, des rayons X sont générés à partir d'un dispositif appelé "tube à rayons X", contenant une anode, une cathode (filament) et un cylindre focalisant. La configuration générale est celle de Bragg-Brentano (Fig. II-23). Les rayons X sont donc projetés sur l'échantillon qui les renverra vers le détecteur avec un certain angle de diffraction correspondant à 2θ, en fonction de sa nature cristalline. Tout un système d'optique primaire permet de refocaliser les rayons X et limiter leur divergence, avant d'arriver au détecteur. Le diffractogramme final permet donc d'obtenir un ensemble de pics plus ou moins intenses en fonction des angles de diffraction caractéristiques.

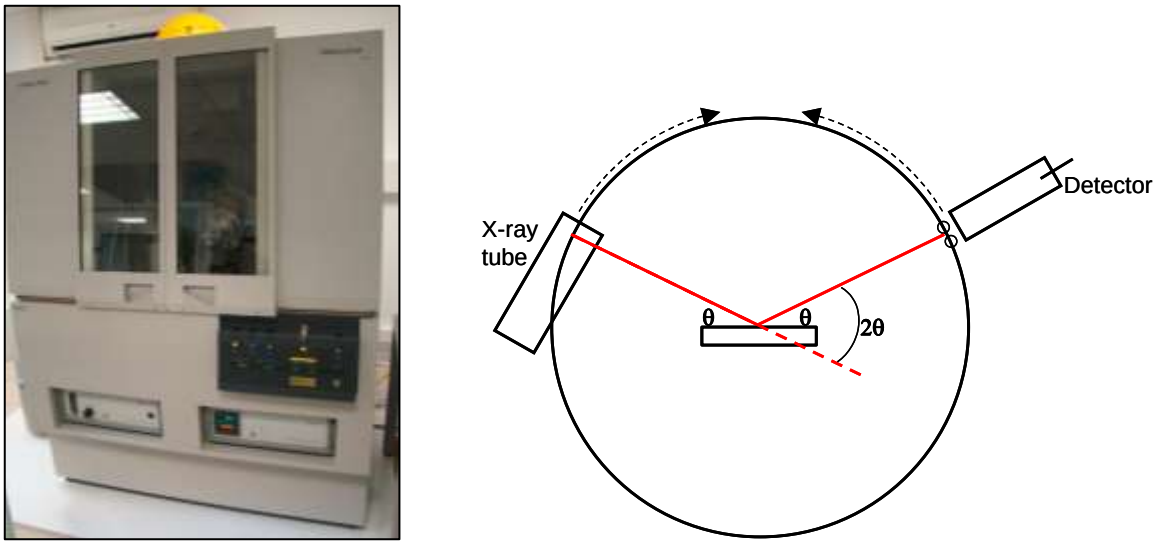


Fig. II-23 – Equipement de DRX Panalytical X'PERT PRO MPD (à g.) et configuration Bragg-Brentano (à d.)

II.3.2.3. Spectroscopie Infrarouge (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une technique d'analyse permettant l'identification d'un échantillon grâce à ses fonctions spécifiques et la détermination de sa composition (Fig. II-24). Pour cela, un rayonnement infrarouge est envoyé sur l'échantillon à analyser, et il en résultera des vibrations plus ou moins intenses en fonction des groupements chimiques présents, et de la longueur d'onde du rayonnement. Toute une gamme de fréquences infrarouges est balayée par l'appareil, puis détectée et analysée pour obtenir finalement un spectre infrarouge ou spectrogramme, présentant des pics à intensité variable en fonction de la longueur d'onde. Les analyses peuvent s'effectuer soit en mode transmission, i.e. le faisceau émis traverse l'échantillon, soit en réflexion (ATR), où le faisceau est réfléchi par l'échantillon.

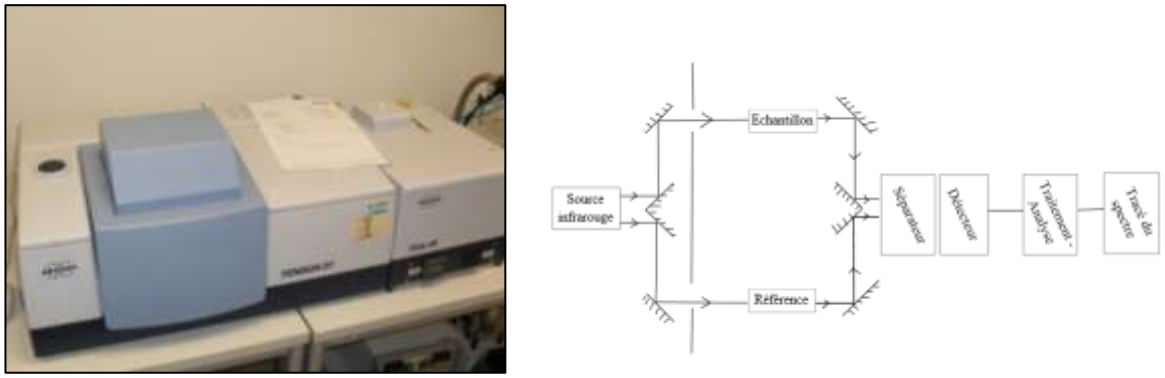


Fig. II-24 – Spectroscopie FTIR Bruker Optics Tensor 27 (à g.) & principe de la FTIR (à d.)

II.3.2.4. Désorption-Ionisation Laser Assistée par Matrice (MALDI)

La technique d'analyse par MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation) est une technique d'ionisation douce de spectrométrie de masse, permettant de remonter à la composition d'un échantillon en le fragmentant. L'échantillon à analyser est mélangé à une solution organique (la matrice), qui va absorber l'énergie du laser (Fig. II-25) et permettre l'ionisation des molécules à analyser. Avec le même principe que pour la XPS, les ions vont être accélérés et séparés en fonction de leur masse, conduisant à des temps de vol plus ou moins différents.

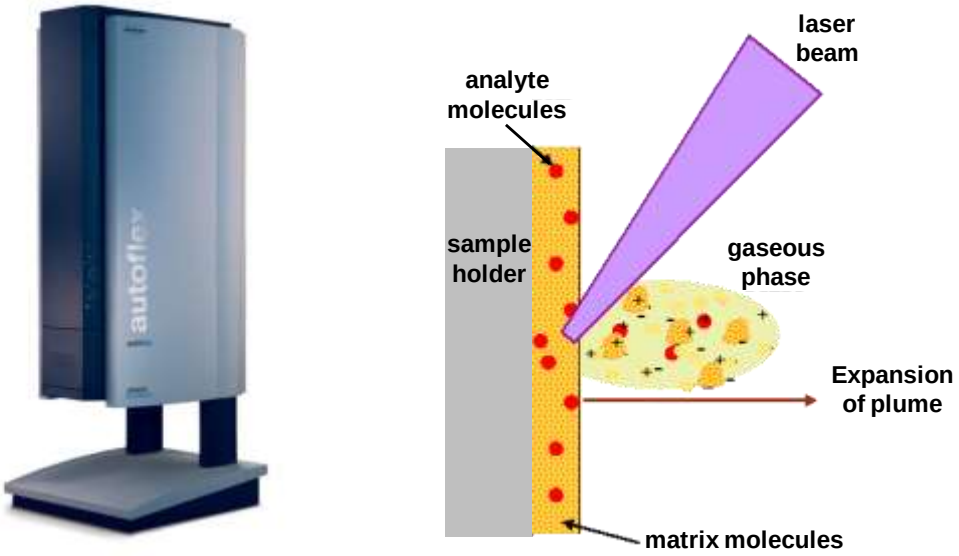


Fig. II-25 – MALDI-TOF MS Bruker Daltonics Autoflex (à g.) & principe du MALDI-TOF (à d.)

II.3.2.5. Spectrométrie UV-Visible

Complémentaire de la spectroscopie IR, la spectrométrie UV-Visible se base sur les propriétés d'absorption ou de réflexion des fonctions chimiques en fonction de la longueur d'onde du rayonnement, dans la gamme des rayonnements ultraviolets et visibles. Le principe de fonctionnement est illustré par la Fig. II-26.

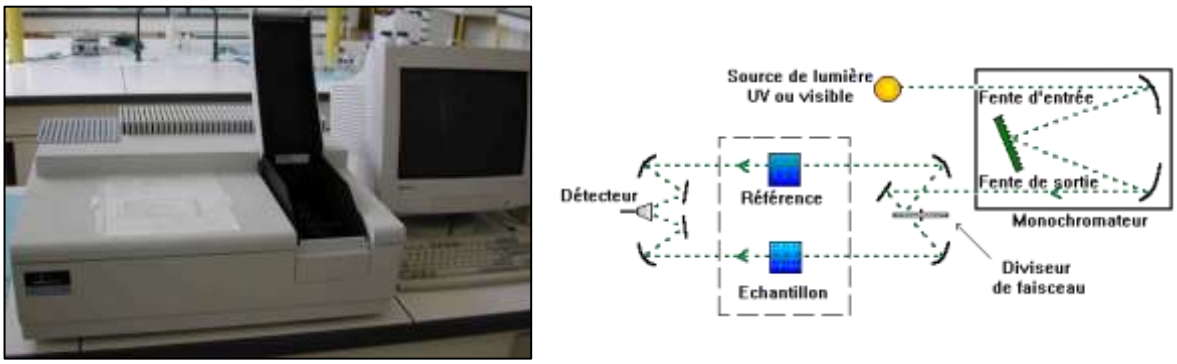


Fig. II-26 – Spectromètre UV-Visible PerkinElmer Lambda 35 (à g.) & principe de la spectrométrie (à d.)

II.3.3. Techniques d'analyse diverses

II.3.3.1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB ou SEM ; Scanning Electron Microscopy) est une technique d'observation microscopique avancée, permettant d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Elle permet d'étudier l'aspect structural et chimique d'un échantillon à très petite échelle (jusqu'au nm). Cette technique se base sur les interactions électron-matière. Les électrons frappant la surface de l'échantillon vont générer trois types d'interactions produisant : des électrons rétrodiffusés (contraste chimique), des électrons secondaires (contraste topographique) et des rayons X (composition chimique). Des détecteurs spécifiques captent alors les signaux correspondants à chaque type d'interaction et les convertissent en un signal électrique amplifié permettant d'établir la cartographie de l'échantillon (Fig. II-27).

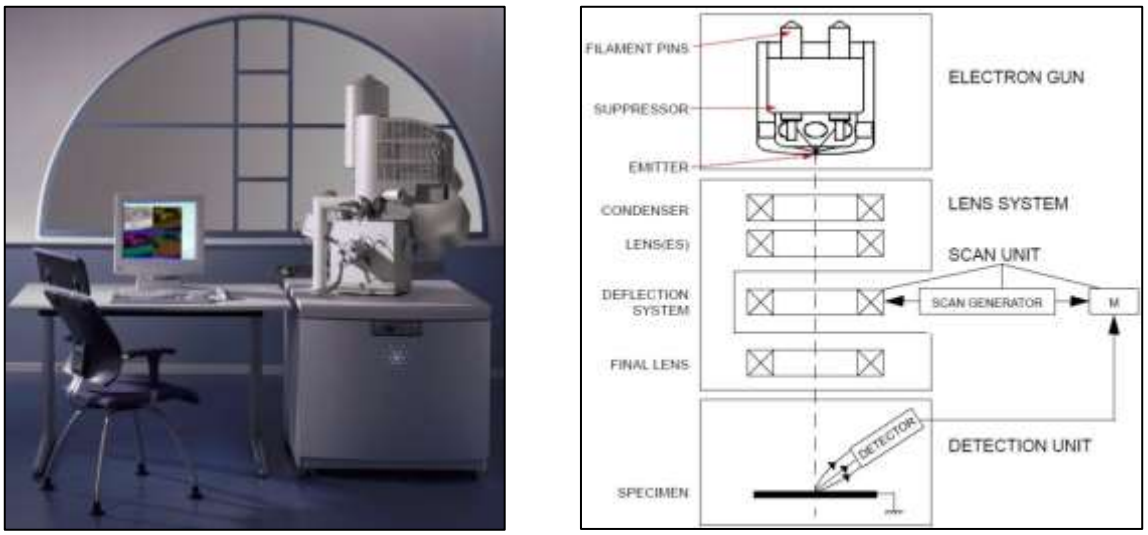


Fig. II-27 – Quanta FEG SEM (à d.) & principe du MEB (à d.)

II.3.3.2. Dilatomètre

La dilatométrie est une technique permettant la mesure de l'expansion thermique d'un matériau. Pour cela, un échantillon aux dimensions précises est placé dans un porte-échantillon cylindrique (Fig. II-28). L'échantillon est bloqué d'un côté par la butée et de l'autre par un petit piston (transducteur). Il est alors soumis à un programme de température contrôlé, qui va entraîner une dilatation plus ou moins forte de l'échantillon. Cette dilatation va appliquer une certaine pression sur le transducteur qui va la détecter, la mesurer et la reconvertir en variation de longueur en fonction de la température ; ce qui permet ainsi de remonter au coefficient d'expansion thermique (CTE).

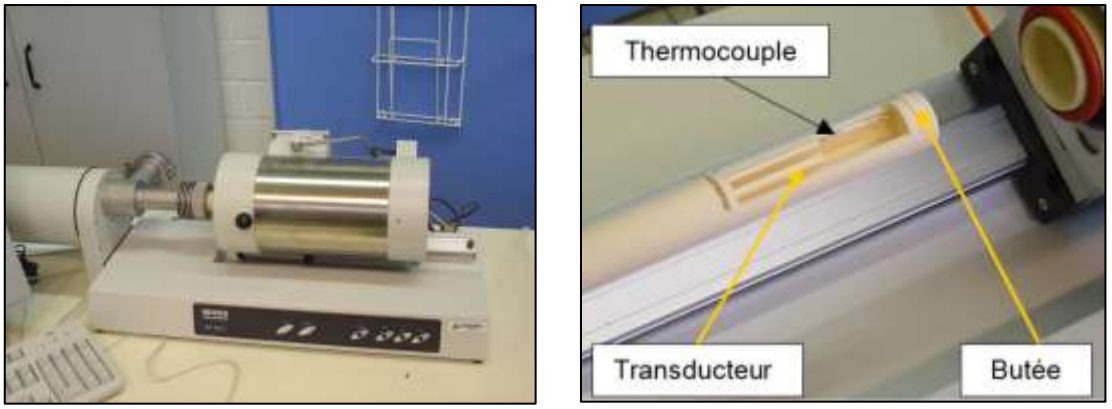


Fig. II-28 – Dilatomètre Netzsch 402 C.

II.3.3.3. Densimètre

La densimétrie électronique (Fig. II-29) est une technique très simple permettant d'obtenir rapidement et facilement la densité d'un matériau, à partir d'une mesure relative avec de l'eau distillée. En évaluant le rapport de masse d'un échantillon à l'air libre et immergé dans l'eau distillée, le densimètre permet d'obtenir de manière expérimentale et précise la densité réelle d'un matériau, en se basant sur le phénomène de la poussée d'Archimède.

Fig. II-29 – Densimètre électronique Hildebrand H-300S

II.3.3.4. Mesure par effet Hall

Les mesures par effet Hall, grâce au HMS 3000 (Fig. II-30), permettent de remonter aux propriétés électriques d'un matériau, telles que la conductivité ou la résistivité électrique, mais également certaines propriétés magnétiques. Lorsqu'un conducteur électrique est placé dans un champ magnétique, et qu'un courant électrique est appliqué à ce dernier, il y a apparition d'une tension électrique perpendiculairement au courant et au champ : il s'agit de l'effet Hall. Celui-ci sera plus ou moins fort en fonction de la nature et de la mobilité électrique des porteurs de charge, ce qui permet de remonter relativement facilement aux propriétés électriques du matériau. Les analyses sont toutes effectuées à 0,54T et sur une période de 0,1s.

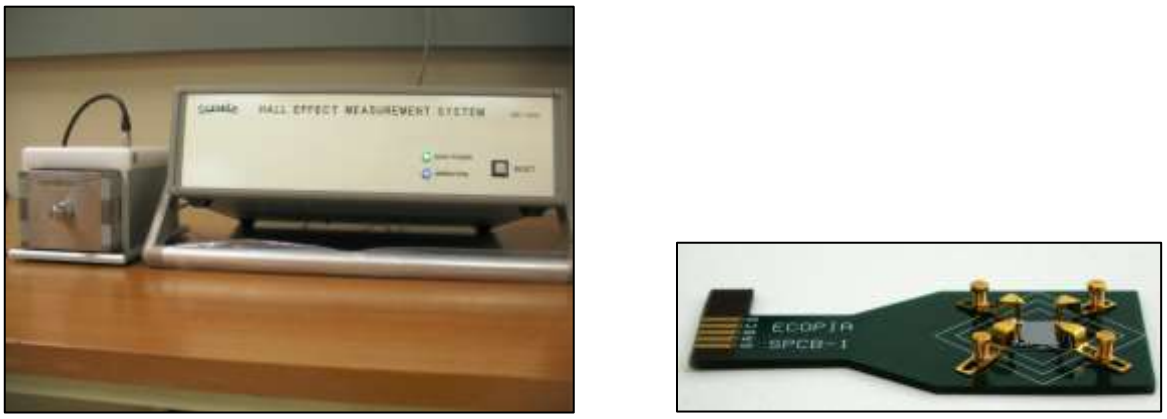


Fig. II-30 – Hall Effect Measurement System HMS 3000 (à g.) et porte-échantillon (à d.)

II.3.3.5. Viscosimétrie

Le viscosimètre est un appareil relativement basique permettant d'évaluer la viscosité des fluides. Comme on peut le constater sur la Fig. II-31, le viscosimètre présente une tige verticale avec au bout, un plateau cylindrique ; celle-ci est immergée dans le fluide à analyser. Le viscosimètre impose alors une certaine rotation à la tige et évalue ainsi la résistance mécanique procurée par le fluide sur la tige. A partir de cette résistance, il est possible de remonter à la viscosité du fluide.

Fig. II-31 – Viscosimètre MYR VR 3000

II.3.4. Techniques d'analyse de conductivité thermique

II.3.4.1. Laser Flash (LFA)

II.3.4.1.1. Principe

Il existe plusieurs méthodes pour caractériser les propriétés de diffusivité et/ou conductivité thermique d'un matériau[181 182]. Le Laser Flash (LFA) est une technique[183 184 185] permettant d'évaluer la diffusivité thermique d'un échantillon (Fig. II-32). Il s'agit donc d'une méthode évaluant des propriétés thermiques en mode transitoire. Comme décrit dans la partie théorique, il est alors relativement simple de remonter à la conductivité thermique du matériau, à partir de l'équation :

$$k = \alpha . C_p . \rho \qquad \text{(Eq. II-6)}$$

Avec :

- *a(T)* : Diffusivité thermique
- *d(T)* : Densité
- $C_p(T)$: Capacité calorifique

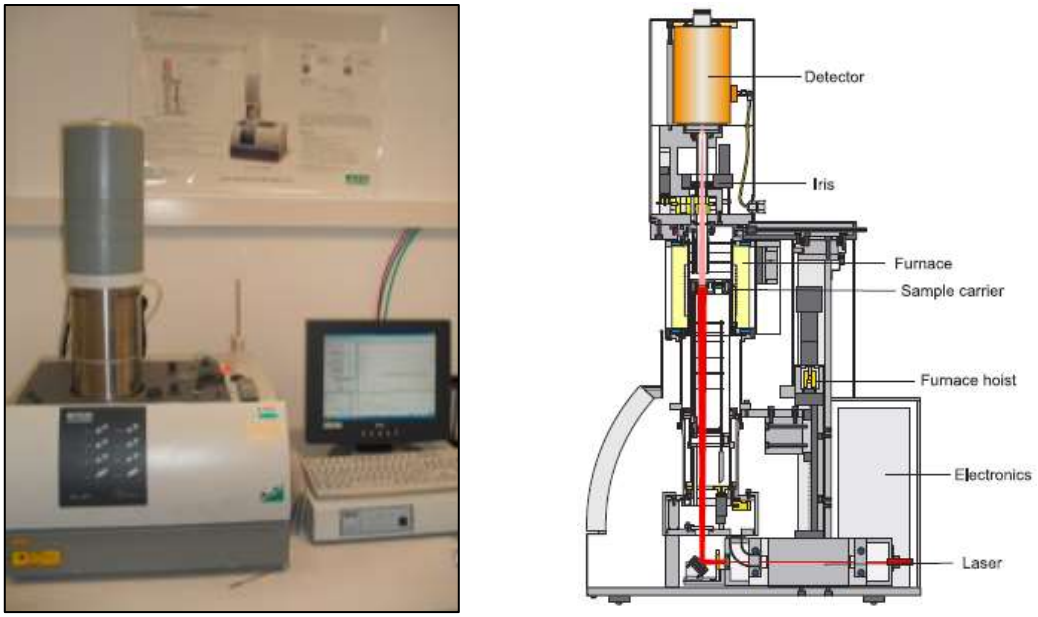


Fig. II-32 – Laser Flash Netzsch LFA 457 Microflash® (à g.) et principe de fonctionnement (à d.)

L'échantillon, préalablement recouvert d'une couche de graphite, est placé sur le support adapté dans une enceinte hermétique et sous atmosphère inerte. Un rayonnement laser est émis avec une certaine fréquence et envoyé sur la face inférieure de l'échantillon, tel qu'illustré par la Fig. II-33. Il s'agit plus précisément d'une courte impulsion laser, avec un temps et une énergie contrôlés. L'énergie du rayonnement laser est alors absorbée et transmise aux particules de l'échantillon, et se transforme en énergie thermique. Celle-ci est alors diffusée dans le matériau jusqu'à atteindre la face opposée, entraînant une légère augmentation de la température qui sera détectée par un détecteur infrarouge, refroidi par

azote liquide. Ce dernier évaluera ainsi le temps de réponse de l'échantillon ou plus précisément l'intervalle de temps entre le shoot du laser et la détection du signal à la face supérieure ; ce qui permet d'obtenir la courbe (Fig. II-33) de la variation de température en fonction du temps, et ainsi évaluer la diffusivité thermique du matériau. La méthode LFA permet également de faire les mêmes analyses à différentes températures.

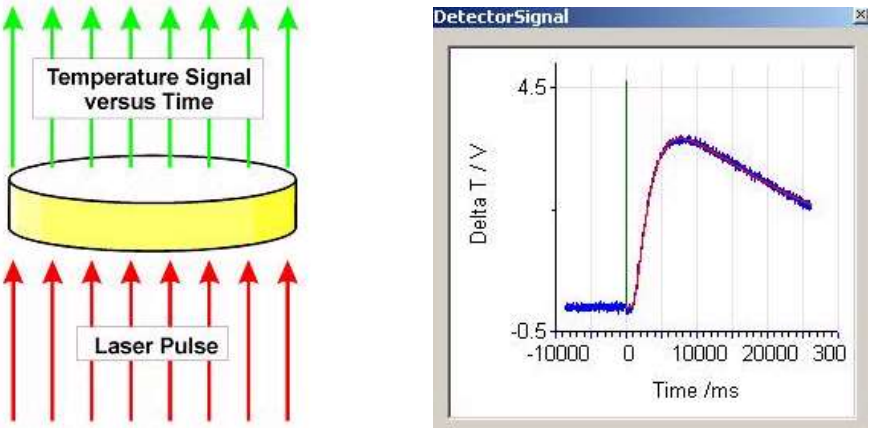


Fig. II-33 – Représentation de la diffusion thermique lors de l'analyse (à g.) et courbe résultante (à d.)

II.3.4.1.2. Analyse des courbes

La courbe généralement obtenue par LFA montre donc une élévation soudaine et rapide de la température, atteignant un maximum, puis diminuant plus ou moins rapidement en fonction de l'échantillon. On peut toutefois noter qu'il faut souvent lancer plusieurs fois l'analyse avant d'obtenir une courbe parfaite et exploitable. La Fig. II-34 illustre quelques défauts dans les courbes expérimentales LFA (en bleu) par rapport aux courbes des modèles (en rouge). En effet, des modèles mathématiques sont utilisés pour l'analyse de la courbe expérimentale et remonter à la diffusivité thermique de l'échantillon.

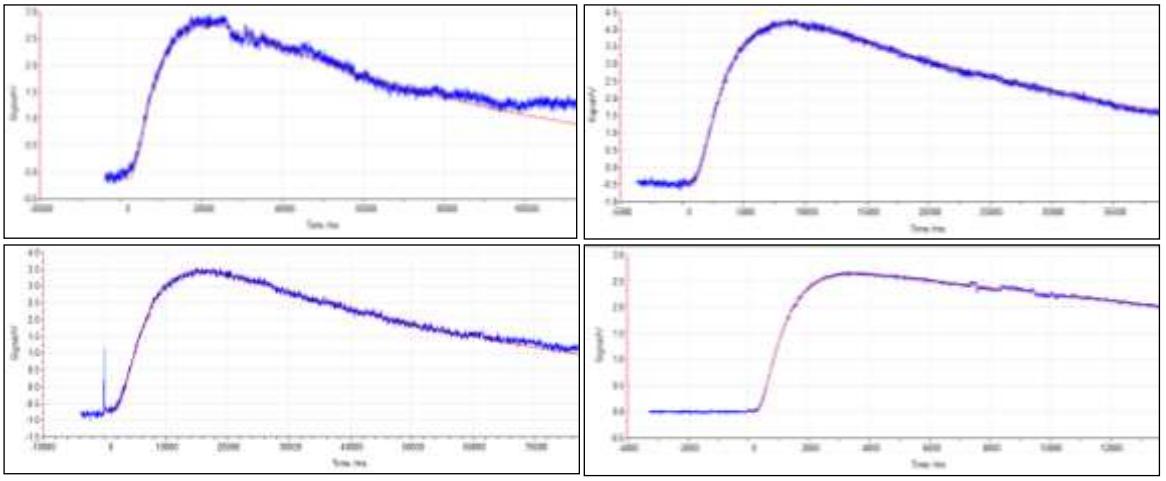


Fig. II-34 – Exemple d'erreurs classiques sur les courbes LFA ; courbe 1 (h. g.), courbe 2 (h. d.), courbe 3 (b. g.) et courbe 4 (b. d.)

La courbe 1 est particulièrement mauvaise, car elle semble combiner l'ensemble des erreurs expérimentales possibles sur LFA. Le signal particulièrement bruité peut s'expliquer par une mauvaise préparation de l'échantillon (usinage, dépôt de couche…), mais également

par un mauvais choix des paramètres expérimentaux (paramètres du pulse laser, durée de l'analyse, stabilité de température, atmosphère…). D'autre part, on constate qu'au-delà de 80,000 ms, la courbe diverge ; la durée de l'analyse doit donc être inférieure à 80,000ms, ou bien d'autres phénomènes doivent être pris en compte dans les modèles utilisés.

Dans la courbe 2, l'aspect de la courbe est presque parfait, mais celle-ci n'est pas totalement lisse, avec un certain bruit particulièrement observable avant l'impulsion laser. Cet aspect peut être dû à une certaine instabilité en température, brouillant légèrement le signal détecté par le détecteur infrarouge.

Sur la courbe 3, on constate l'apparition d'un pic fin à t=0, lors de l'impulsion laser et avant la réponse du matériau. Ce pic est caractéristique d'un certain rayonnement dans l'échantillon, et traduit l'imperfection de la couche de graphite.

Enfin, la courbe 4 est un autre exemple illustrant un mauvais paramétrage de la durée de l'analyse. En effet, au-delà de 7000 ms, une certaine instabilité du signal démontre qu'il faut stopper l'analyse avant.

Une fois l'analyse correctement paramétrée, la courbe peut être analysée à partir d'un modèle de diffusivité thermique. En fonction de la nature du matériau, la courbe obtenue sera plus ou moins différente. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés au fil des décennies pour concorder au maximum avec la courbe expérimentale. Ces modèles sont présentés et détaillés dans la partie II.3.4.1.3. On peut alors se référer à l'équation générale (Eq. II.7), qui est valide pour une certaine variation de température :

$$\frac{T}{T_{max}} = 1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n \exp(-\frac{n^2\pi^2 at}{L^2}) \qquad \text{(Eq. II-7)}$$

Ainsi, lorsque $\frac{T}{T_{max}} = 0.5$, la diffusivité thermique peut être évaluée à partir de l'équation :

$$\alpha = 0{,}138785 \times \frac{L^2}{t_{0.5}} \qquad \text{(Eq. II-8)}$$

Où $t_{0.5}$ est le temps auquel la température atteint la moitié de son maximum et L est l'épaisseur de l'échantillon.

II.3.4.1.3. Les modèles théoriques

Des modèles théoriques et mathématiques ont été proposés pour extrapoler les courbes LFA et remonter à la valeur de diffusivité thermique des matériaux. Parmi ces modèles, on peut notamment citer les principaux :

- ***Radiation*** : ce modèle doit être considéré si l'échantillon n'est pas totalement opaque dans le domaine infrarouge. Plus précisément, comme pour le verre laissant passer la lumière visible, certains matériaux sont transparents dans l'infrarouge ; ce qui se traduit

par un pic et/ou un saut de la courbe LFA lors de l'impulsion laser (courbe 3, Fig. II-34). Ce modèle tient compte des aspects thermiques des rayonnements produits par le laser. Les courbes 1, 2 et 4, par exemple, illustrent parfaitement le comportement de nos échantillons composites et seul un très léger saut de la courbe peut être observé lors de l'impulsion laser. Un fort rayonnement influençant la diffusivité thermique présenterait un saut nettement plus marqué. Nous pourrons ainsi émettre l'hypothèse que les phénomènes de rayonnement de nos échantillons sont négligeables. Aussi, ce modèle n'est pas adapté.

- ***Adiabatique*** : ce modèle peut être considéré comme le modèle idéal isotherme, où aucun échange thermique n'a lieu avec le milieu environnant. Ce modèle est utilisable pour certains matériaux particuliers, où toute la chaleur est transférée à la surface supérieure ; ce qui n'est pas le cas de nos nanocomposites.

- Modèle ***Cowan*** & modèle ***Cape-Lehman*** : les deux modèles sont particulièrement utilisés dans la littérature pour les matériaux composites, intégrant dans leur calcul les pertes thermiques des échantillons, mais selon deux raisonnements mathématiques différents. D'après la littérature, le modèle Cowan semble plus adapté pour les nanocomposites. Aussi avons-nous choisi ce modèle au départ, en comparant chaque résultat avec le modèle Cape-Lehman. Les résultats obtenus étaient toujours très proches entre les deux modèles, et cette faible variation pouvait alors être considérée comme négligeable.

- ***Modèle des moindres carrés*** : plus généralement utilisé pour les matériaux complexes, le modèle des moindres carrés permet d'effectuer un ajustement de la courbe théorique sur la courbe expérimentale, en utilisant tous les points de la courbe, contrairement aux autres modèles. Cette méthode est ainsi légèrement plus précise que les autres, permettant une analyse plus fine de la courbe LFA.

II.3.4.1.4. Préparation & partie expérimentale

Le LFA est une technique analytique relativement sensible à certains paramètres expérimentaux. La préparation des échantillons est une étape essentielle pour obtenir de bons résultats fiables et précis. Pour cela, les dimensions de l'échantillon sont probablement les paramètres les plus importants pour les analyses par Laser Flash. En effet, comme décrit par l'équation (Eq. II-8), la diffusivité thermique est proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon au carré ; ce qui signifie que même une petite variation d'épaisseur peut faire varier significativement la diffusivité thermique mesurée de l'échantillon. Une erreur de 5% dans la mesure de l'épaisseur peut entraîner une variation de la diffusivité thermique de 15%. Il est donc avant tout indispensable d'usiner parfaitement l'échantillon, de manière à obtenir deux faces parallèles, sans la moindre variation d'épaisseur, mais également d'assurer une mesure précise de cette épaisseur via des instruments adaptés, e.g. par vis micrométrique. Plus généralement, les analyses comparatives d'un même échantillon se sont révélées être plus précises avec des échantillons plus épais. En effet, plus l'échantillon est fin, plus les variations d'épaisseur ou l'hétérogénéité d'un matériau auront d'impact sur la diffusivité thermique.

La porosité peut également poser une certaine difficulté dans l'analyse par LFA, représentant une certaine variation d'épaisseur très locale. Divers auteurs ont toutefois démontré la possibilité d'obtenir de bons résultats précis et fiables pour des matériaux poreux par analyse LFA. Dans le cadre de notre étude, nous focaliserons nos analyses par LFA sur des échantillons homogènes, compacts et non-poreux.

Les analyses par LFA se déroulent sur des échantillons relativement petits, de formes carrées de 1 cm de côté et quelques mm d'épaisseur ou de formes cylindriques d'un cm de diamètre. Une couche de graphite est alors déposée de manière homogène sur chaque côté de l'échantillon par l'intermédiaire d'un spray, afin de faciliter le transfert de l'énergie thermique du laser dans l'échantillon, mais également pour limiter les phénomènes de rayonnement. Il est important de bien contrôler cette partie préparatoire, car une couche d'épaisseur variable contribuera à une certaine imprécision sur le résultat final. Un dépôt trop fin risque d'entraîner du rayonnement et une diffusion de la chaleur non-homogène dans l'échantillon. Une couche trop épaisse peut fausser le résultat final, comme décrit précédemment pour les dimensions de l'échantillon, et ce d'autant plus que l'échantillon est fin. En effet, en déposant le graphite par spray par exemple, la couche peut facilement atteindre quelques centaines de microns d'épaisseur. Pour un échantillon de 4mm d'épaisseur par exemple, une couche de 100 µm conduit à une variation d'environ 2,5% de l'épaisseur de l'échantillon ; pour un échantillon de 1mm d'épaisseur, cette variation est supérieure à 10%. Les paramètres expérimentaux utilisés pour les analyses par LFA sont : 2978V ; A. Gain = 127 ; laser filter 25.0 ; [Ar] ; température ambiante (lorsque non précisé).

II.3.4.2. Hot Disk

II.3.4.2.1. Appareil

La méthode Hot Disk (Fig. II-35) est une alternative à la technique par Laser Flash pour mesurer la conductivité thermique d'un matériau de manière directe, en régime stationnaire ou permanent. Cette méthode[186] [187] [188] permet également de donner les autres propriétés thermiques du matériau, i.e. la diffusivité et la capacité thermiques. Il s'agit d'une méthode simple et rapide, adaptée à une grande gamme de matériaux et plusieurs types de géométrie, contrairement au LFA.

Fig. II-35 – Instrument Hot Disk TPS 2500 S ; Unité TPS 2500 S (à g.) et porte-échantillon (à d.)

Comme illustré par la Fig. II-36, le principe de la méthode Hot Disk est relativement simple pour déterminer la conductivité thermique. Pour cela une sonde Hot Disk est placée entre deux échantillons identiques du matériau à caractériser. Typiquement, les échantillons

sont de forme cylindrique de plusieurs centimètres de diamètre et d'environ 1-2 cm d'épaisseur. Dans notre cas, il est difficile d'obtenir des échantillons de cette taille et surtout de forme cylindrique. L'analyse s'effectuera donc sur des échantillons carrés de 20*20*6,5 mm (Fig. II-36), à température ambiante.

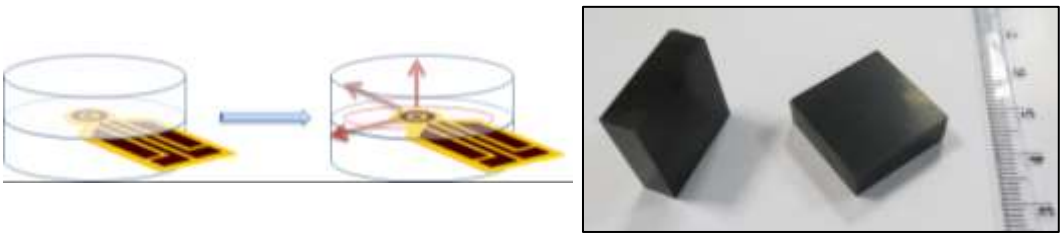


Fig. II-36 – Principe de la méthode Hot Disk (à g.) et échantillons pour analyse Hot Disk (à d.)

La sonde Hot Disk se compose d'un motif conducteur électrique qui se présente sous forme d'une double spirale, gravée sur une fine feuille de métal (Nickel). Cette spirale est sérigraphiée sur des feuilles minces d'un matériau isolant (Kapton ou Mica). Plusieurs types de sonde existent, notamment en fonction de la taille des échantillons (Fig. II-37). Dans notre étude, nous utiliserons la sonde Kapton 5465 (3,189 mm de rayon).

Fig. II-37 – Types de sondes Hot Disk avec isolation Kapton

II.3.4.2.2. Principe

Une fois la sonde Hot Disk placée et légèrement pressée entre les deux échantillons et le couvercle fermé pour éviter les perturbations externes, un courant électrique constant est appliqué dans la partie conductrice de la sonde (jouant le double-rôle de source thermique et de capteur de température), entraînant une légère augmentation de la température (quelques degrés). Comme illustré par la Fig. II-36, cette élévation de température ou cette énergie thermique va diffuser à travers les échantillons, dans les trois directions de l'espace. La sonde Hot Disk va alors mesurer les variations de tension/résistance électrique (Fig. II-38), directement reliées aux variations de température, via un pont de Wheastone très précis. Ainsi, la conductivité thermique apparente du matériau peut être déterminée.

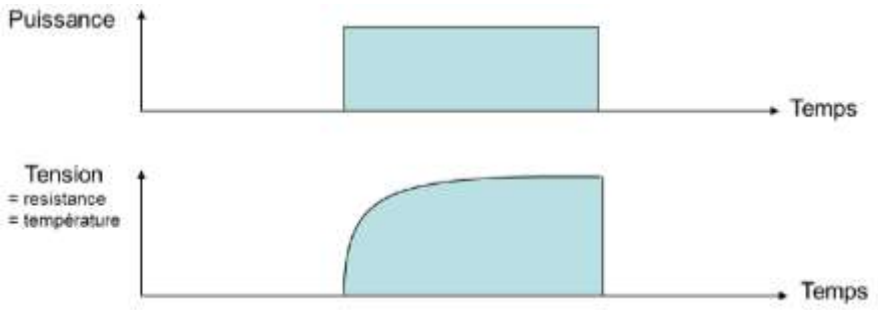


Fig. II-38 – Envoi d'une puissance constante dans le matériau et élévation de température de l'échantillon

Avec un four adapté, il est également possible de faire les analyses en température. Il est également possible de réaliser des mesures anisotropiques sur un échantillon, à partir d'un module additionnel, notamment proposé comme service par THERMOCONCEPT. La méthode standard permet d'obtenir la conductivité thermique apparente, définie par l'équation (Eq. II.9). Cet aspect est davantage détaillé dans la partie V.2.3.

$$\boldsymbol{k_{app} = \sqrt{k_{in} \times k_{thru}}} \qquad \text{(Eq. II-9)}$$

Où : k_{in} = Conductivité thermique radiale (ou "*in-plane*")
k_{thru} = Conductivité thermique radiale (ou "*through-plane*")

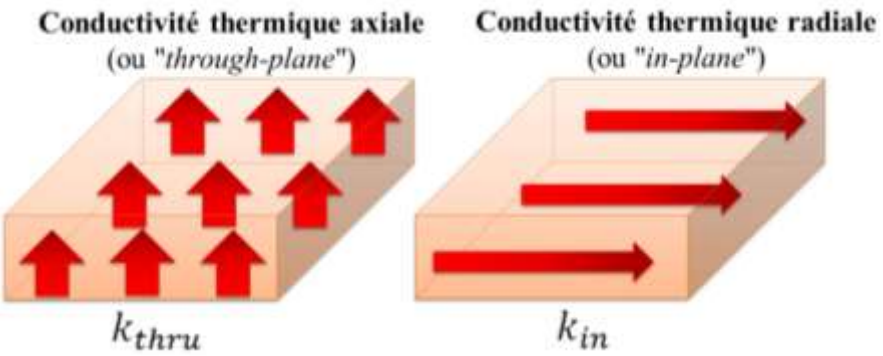


Fig. II-39 – Illustration des conductivités thermique radiale et axiale

II.3.4.2.3. Théorie

D'un point de vue théorique, le motif en double spirale peut être approximativement considéré comme une série de cercles thermiques concentriques, également espacés. Considérant une symétrie radiale de l'échantillon, l'équation caractéristique de la conductivité thermique peut être définie telle que :

$$\left(\rho C_p\right)\frac{\partial T}{\partial t} = k_{in}\frac{1}{r}\left(\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right)\right) + k_{thru}\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \sum_{cercles} Q_r \delta(r - r')\delta(z) \qquad \text{(Eq. II-10)}$$

Avec ρ la masse volumique de l'échantillon (kg/m^3) et C_p la capacité calorifique massique (J.kg^{-1}.K^{-1}), T la température de l'échantillon (K), t le temps de la mesure (s), k_{in} et k_{thru} respectivement les conductivités thermiques radiale et axiale de l'échantillon (W.m^{-1}.K^{-1}), δ la fonction distribution de Dirac, r' est le rayon d'un cercle thermique, et Q_r est la puissance délivrée par ce cercle par unité de longueur du cercle (W.m^{-1}). La puissance totale de chaque cercle est proportionnelle à la circonférence du cercle ($2\pi r'$). Ainsi, la puissance totale de tous les cercles est Q (W). Cette puissance est définie expérimentalement par l'utilisateur, en fonction de l'échantillon à analyser.

Le principe de la méthode Hot Disk consiste également à considérer l'échantillon à analyser avec des dimensions infinies, i.e. la chaleur n'atteint jamais les bords. En effet, lorsque la chaleur atteint les bords de l'échantillon, d'autres phénomènes apparaissent, et le transfert thermique n'est alors plus en régime stationnaire. Pour cela, le temps de la mesure (paramètre d'entrée) doit être nettement inférieur au temps de diffusion thermique caractéristique du matériau.

L'élévation de température est donc déterminée par la sonde en évaluant les variations de résistance électrique du capteur, selon l'équation suivante :

$$\Delta T = \frac{1}{\beta}\left(\frac{R_n}{R_{no}} - 1\right) \qquad \text{(Eq. II-11)}$$

Où ΔT est la différence de températures à t (K), β est le coefficient thermique de résistance (TCR) du matériau (1.K^{-1}), R_n est la résistance électrique du nickel à l'instant t (Ω), et R_{no} est la résistance électrique du nickel à l'instant t=0 (Ω).

La différence de températures ΔT est directement reliée aux conductivités thermiques axiale et radiale, définie par l'équation :

$$\Delta T = \frac{P}{\pi^{3/2} R \sqrt{k_{in} k_{thru}}} F(\tau) \qquad \text{(Eq. II-12)}$$

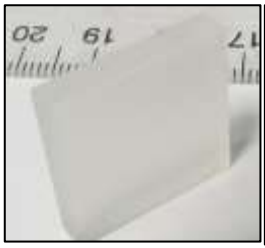
Avec P la puissance dissipée par la sonde et $F(\tau)$ une fonction sans dimension, telle que :

$$F(\tau) = [m(m+1)]^{-2} \int_0^{\tau} \sigma^{-2} \left[\sum_{l=1}^{m} l \sum_{k=1}^{m} k \exp\left(-\frac{l^2 + k^2}{4m^2\sigma^2} \right) I_0\left(\frac{lk}{2m^2\sigma^2} \right) \right] d\sigma \qquad \text{(Eq. II-13)}$$

II.3.4.3. Validation des techniques d'analyse de conductivité thermique

Dans un premier temps, les deux techniques d'analyse de conductivité et/ou diffusivité thermique par LFA et Hot Disk ont été testées et validées par l'intermédiaire d'un matériau de

référence standard, i.e. le verre Pyrex. Ce matériau de référence a été obtenu par l'IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements), dont les propriétés sont résumées par le Tableau II-1, et parfaitement usiné selon les dimensions souhaitées.



PYREX GLASS		
	Thermal conductivity coefficient λ	
	Certified value [1] [W/m·K]	Uncertainty [2] [%]
Thermal conductivity from -75 °C to 195 °C	$1.1036 + 1.659 \times 10^{-3}\theta - 3.982 \times 10^{-6}\theta^2 + 6.764 \times 10^{-9}\theta^3$	1.7

Tableau II-1 – Matériau Pyrex Standard (à g.) et tableau des propriétés (à d.)

Les analyses sur le Pyrex ont donc été réalisées par le LFA Netzsch LFA 457 Microflash au CRP Henri Tudor et par la méthode Instrument Hot Disk TPS 2500 S à l'Ecole Centrale de Lille. Chaque appareil nécessite des dimensions différentes pour effectuer ces analyses. Aussi, quatre échantillons de 20*20 mm avec quatre épaisseurs différentes ont été préparés pour la méthode Hot Disk (2.5, 4, 6.5 et 8.5 mm) et quatre échantillons de 10*10 mm avec quatre épaisseurs différentes ont été préparés pour le LFA (1, 2, 3 et 4 mm). Les résultats de diffusivité thermique du Pyrex obtenus par LFA ont alors été multipliés par la densité et la capacité calorifique théoriques, données par le fournisseur, pour remonter à la conductivité thermique du matériau. Les résultats sont présentés par la Fig. II-40.

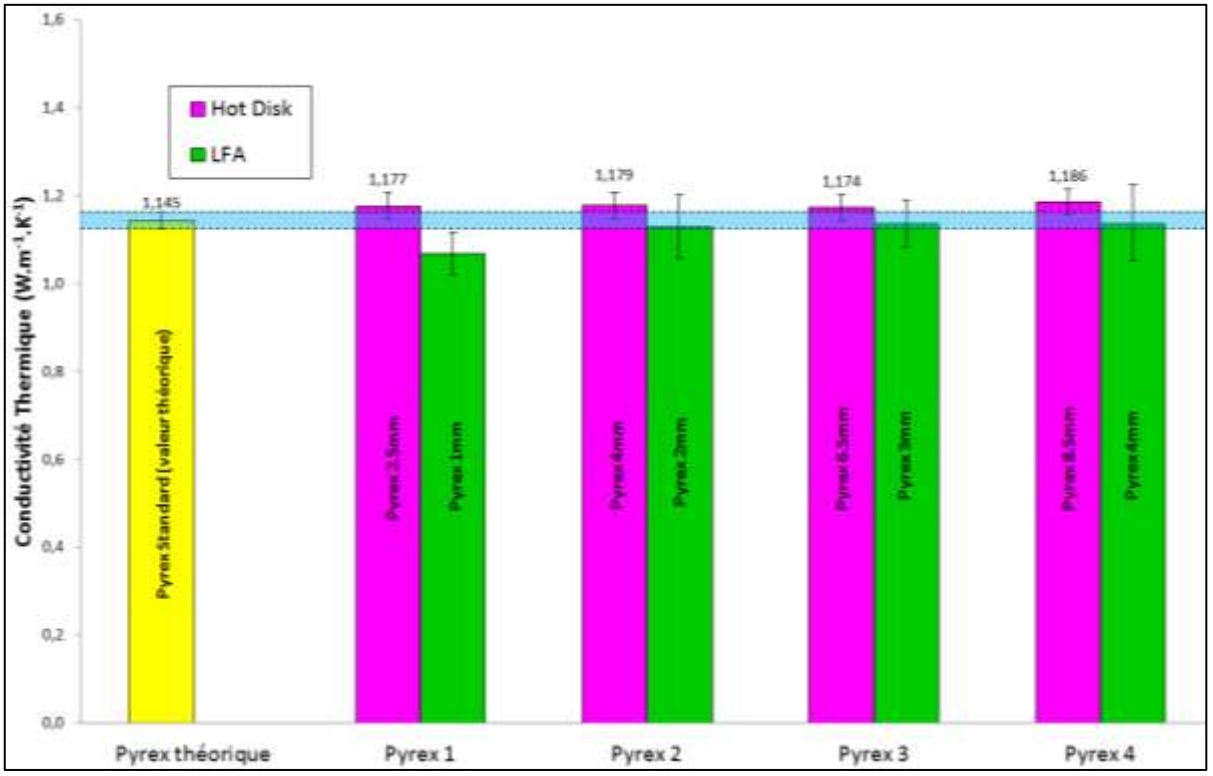


Fig. II-40 – Résultats de conductivités thermiques du Pyrex Standard déterminées par méthode Hot Disk et LFA

Comme on peut le constater sur le graphique, les échantillons de Pyrex donnent des conductivités thermiques expérimentales très proches de la valeur théorique donnée par le fournisseur (1,145 $W.m^{-1}.K^{-1}$), calculée à température ambiante (25°C) et considérant une incertitude de 1.7% (donnée fournisseur représentée par la bande bleue).

Pour la méthode Hot Disk, le graphique présente des résultats de conductivité thermique très légèrement au-dessus de la zone de validation. Cependant, en évaluant l'incertitude des valeurs expérimentales mesurées par méthode Hot Disk à environ 2%, les résultats entrent dans la zone de validation.

D'autre part, la technique LFA démontre également une bonne estimation des résultats dans l'ensemble, excepté pour l'échantillon Pyrex à 1 mm d'épaisseur. En effet, la valeur obtenue est légèrement en-deçà de la zone de validation. Il est toutefois possible qu'une petite erreur expérimentale en soit à l'origine, mais cela démontre quand même bien l'importance de favoriser l'analyse d'échantillons épais pour le LFA, mais également pour la méthode Hot Disk. De plus, les résultats obtenus par LFA présentent des écarts types bien plus importants que pour la méthode Hot Disk, sommant les incertitudes de la diffusivité thermique par LFA, la capacité calorifique par DSC et la densité par densimètre. La précision du résultat par LFA est donc moindre que par Hot Disk.

Cette étude de validation des techniques de caractérisation de la conductivité thermique nous a permis de valider et mieux maîtriser les deux techniques. Cependant, la méthode par Laser Flash reste une méthode plus complexe que la méthode Hot Disk, nécessitant plus de temps dans la préparation des échantillons, dans la détermination des paramètres expérimentaux ou encore dans l'interprétation des courbes. Les variations d'épaisseur d'un échantillon sont difficile à contrôler d'un point de vue expérimental, mais ces variations auront moins d'impact sur la conductivité thermique pour des échantillons plus épais ; ce qui rend la méthode Hot Disk moins sensible aux variations dimensionnelles des échantillons. De plus, la technique Hot Disk est une méthode facile, rapide et précise, permettant de mesurer directement la conductivité thermique d'un matériau. Egalement très utilisée dans la littérature, elle représente la technique d'analyse idéale pour nos échantillons. Celle-ci sera néanmoins quelque fois complétée par des analyses LFA, notamment pour les mesures de conductivité thermique en température.

- PARTIE III -

ÉTUDE PRÉLIMINAIRE

III.1. Introduction

Le contexte industriel de cette thèse conduit à l'utilisation de certains produits industriels ou commerciaux, tels que décrit dans la partie 0. Les panneaux satellites références (III.2.2.3) sont, au début de la thèse, réalisés à partir de pré-imprégnés de fibres de carbone ex-BRAI[‡], puis d'une formulation de résine M18 et nanofibres de carbone GANF, par processus d'infusion. La résine époxy M18 résulte d'une formulation industrielle de la résine RTM6 et de différentes charges additives inconnues. La résine RTM6 est elle-même une résine industrielle bicomposants résultant d'une certaine formulation entre un époxy et deux amines, telle que décrite dans la partie II.1.1. Comme nous l'avons vu, les compositions exactes de la RTM6 et la M18 ne sont pas exactement connues. En effet, bien que la structure finale du polymère puisse être approximativement imaginée, d'éventuels additifs et/ou charges peuvent avoir été incorporés à la résine. De plus, la nature bicomposants de cette résine industrielle ne laisse que peu de liberté quant à la dispersion de charges à chaud, considérant la cinétique de réticulation de ces résines. Comme nous le verrons dans la partie IV.4.1.1, cette liberté est davantage réduite à cause de la viscosité relativement élevée de la résine RTM6.

La DGEBA est une des résines époxy les plus utilisées. Sa structure chimique est relativement proche de l'époxy de la RTM6. En la combinant avec la DDS comme durcisseur par exemple, on obtient un polymère thermodurcissable final aux propriétés comparables[189] à la résine RTM6, mais avec une formulation connue. De plus, en incorporant les charges directement dans le monomère (ici la DGEBA), cela nous laisse davantage de liberté, vis-à-vis de la cinétique de réticulation et de la viscosité. Les recherches ont donc été menées en parallèle dans la résine DGEBA, pour faciliter l'élaboration, et dans la RTM6, pour confirmer les résultats observés.

La partie III.2 nous permettra également d'étudier plus en détail les échantillons de référence de TAS & HEXCEL, sur lesquels nous pourrons baser notre recherche. Par la suite, les GANF seront les premières nanoparticules de référence que nous étudierons en détail, à la demande de Thales Alenia Space (TAS).

La partie III.3 est consacrée à une recherche un peu plus approfondie sur les GANF. Certains aspects importants de la littérature y sont alors étudiés de manière expérimentale, telles que la dispersion des charges ou leur fonctionnalisation.

Enfin, une dernière étape de comparaison des charges terminera cette étude préliminaire, avec l'étude expérimentale des particules les plus utilisées dans la littérature et appliquées à nos systèmes pour leur apport sur la conductivité thermique (et électrique).

[‡] Fibre de carbone produite cristalline produite à partir de brai (résidu de pétrole)

III.2. Échantillons et données de référence

III.2.1. Résines époxy : DGEBA & RTM6

III.2.1.1. Étude de la RTM6

III.2.1.1.1. Composition de la résine RTM6

Quelques analyses ont été préalablement réalisées sur la résine RTM6. Tout d'abord, la résine a été caractérisée par la technique MALDI-TOF. Les résultats de cette analyse sont résumés au travers des Fig. III-1, Fig. III-2 and Fig. III-3.

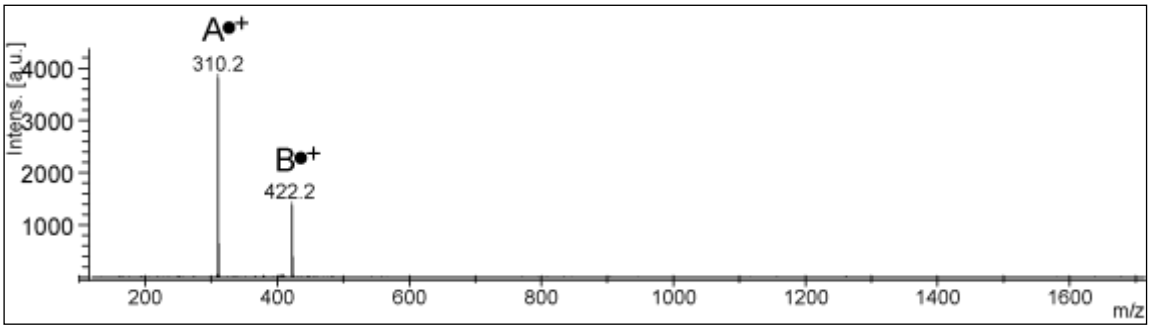


Fig. III-1 – Analyse par MALDI-MS de la résine RTM6 dans la DCTB

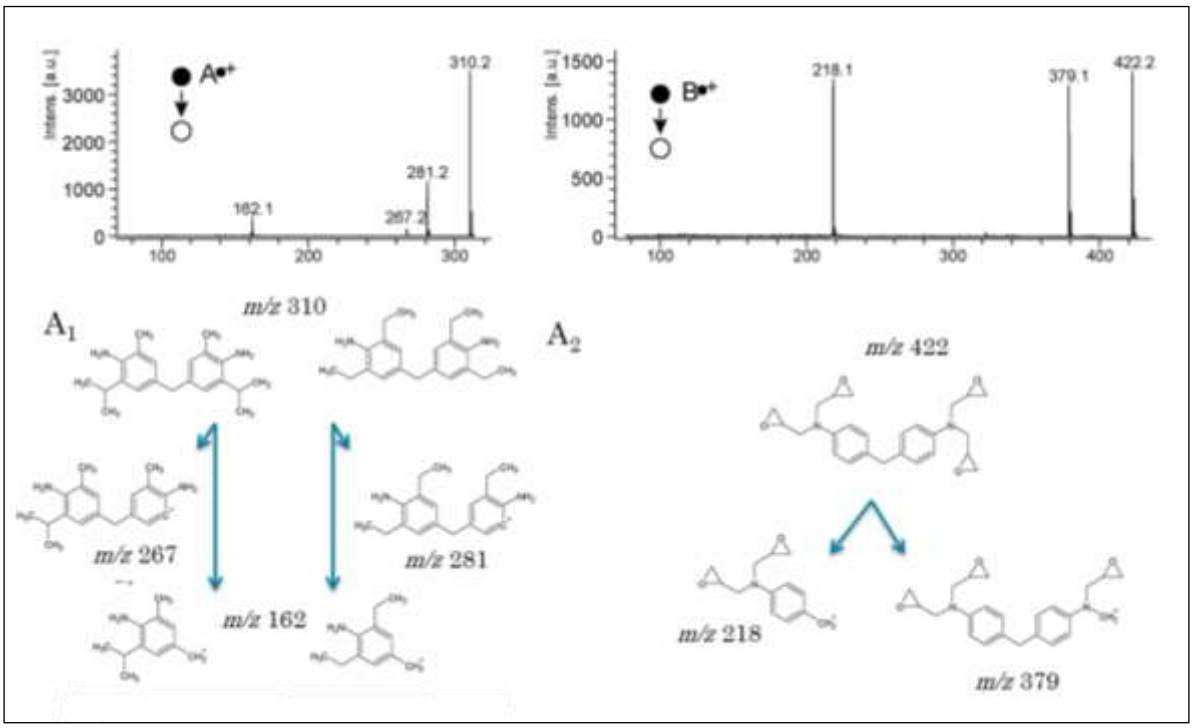


Fig. III-2 – Analyse par MALDI-PSD de la résine RTM6

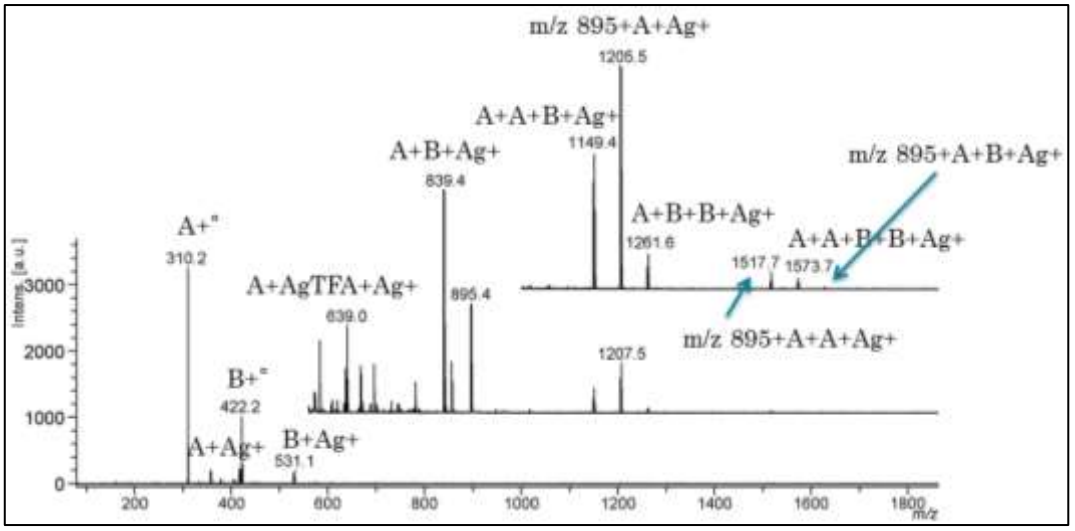


Fig. III-3 – Analyse par MALDI-MS de la résine RTM6 après 2 jours à température ambiante dans la DCTB (avec AgTFA)

La Fig. III-1 par analyse MALDI-MS* dans du DCTB montre bien l'époxy B avec une valeur m/z = 422.2, tandis que les deux amines sortent à m/Z = 310.2, sans distinction aucune des deux isomères.

Sur la Fig. III-2, comme il n'y a aucune affinité entre le produit A et la DCTB, les résultats semblent s'orienter vers une amine tertiaire ou aromatique. La fragmentation de la RTM6 par MALDI-PSD§ tend à confirmer la structure des deux amines isomères.

Enfin, la Fig. III-3 donne un aperçu du début de la réticulation de la résine RTM6. Comme nous pouvons l'observer, en quelques jours à température ambiante, la résine RTM6 présente déjà un début de réticulation, avec plusieurs combinaisons possibles. Néanmoins, même si un pic reste à être déterminé (m/z = 895), aucun autre additif, polymère ou autre composé n'a été détecté par analyse MALDI.

III.2.1.1.2. Processus de réticulation de la RTM6

Comme décrit en *annexes*, le cycle de réticulation standard pour la résine RTM6 est de 1H15 à 160°C, puis 2H à 180°C (post-réticulation). En fonction de l'épaisseur de l'échantillon réticulé, la température de cuisson doit être adaptée, car la réticulation est une réaction exothermique, pouvant provoquer un échauffement très important et conduire à une dégradation prématurée de la résine[190]. La réticulation de la résine RTM6 est plus amplement étudiée *in-situ* par DSC, comme on peut l'observer sur les Fig. III-4 et Fig. III-5.

* MS = Mass Spectroscopy
§ PSD = Post Source Decay

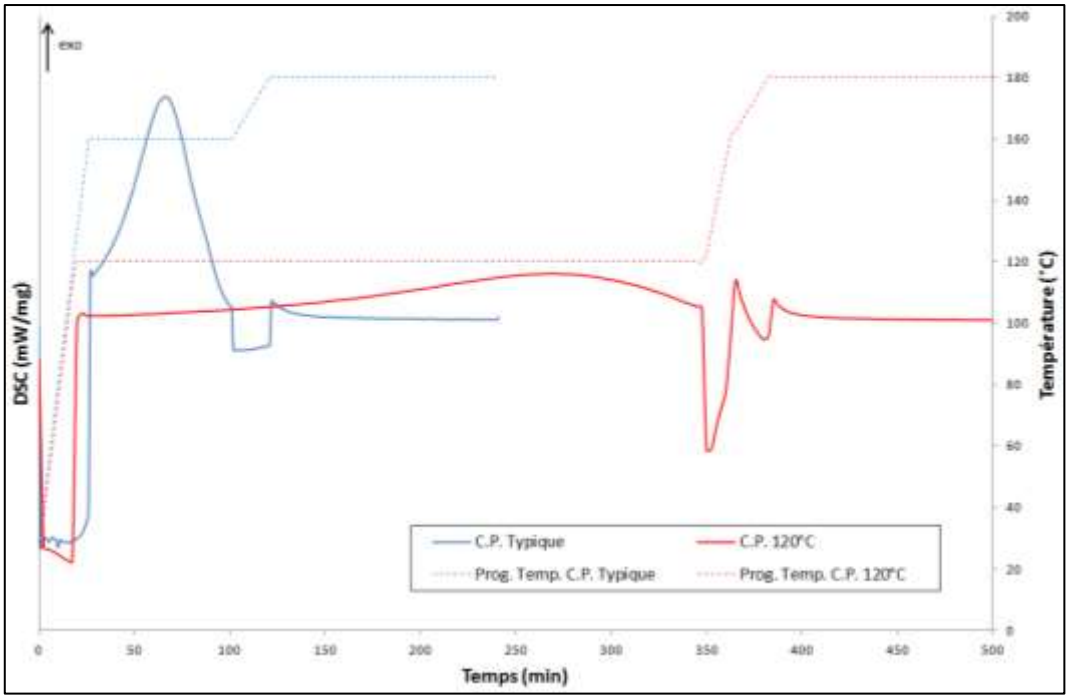


Fig. III-4 – Différents processus de réticulation *in-situ* de la résine RTM6 par DSC sous air

La Fig. III-4 représente donc deux cycles de réticulation :

- Un processus typique « C.P. Typique », avec 2H à 160°C, puis 2H à 180°C
- Un processus plus adapté pour les échantillons épais « C.P. 120°C », avec 2H à 120°C, puis 2H à 180°C

On constate que la réticulation dite « typique » (en bleu) est très exothermique et peut être considérée comme totale après environ 1H30. Lorsque la température de réticulation est baissée à 120°C, on constate que la réaction de réticulation libère moins de chaleur sur un temps plus long, pour la même quantité de matière. La réaction nécessite alors au moins 6H, pour approcher de 100% de conversion.

Les échantillons réticulés dans le reste du manuscrit sont généralement soumis à un cycle de réticulation « typique », diminués d'environ 20°C. En effet, les échantillons expérimentaux sont relativement volumineux, et la température de réticulation doit donc être adaptée en conséquence. Dans la Fig. III-4, la quantité de matière était la même pour les deux échantillons, ce qui montrait bien une réaction exothermique moins importante à 120°C. En revanche, dans le cas de nos élaborations, en diminuant la température de réticulation de 20°C, mais avec une épaisseur d'échantillon suffisante, la chaleur dégagée par la réaction de réticulation va aider à compléter la réaction jusqu'à 100% de conversion, sans dégrader la résine. On aura donc un cycle à 140°C pendant 2H pour la RTM6, complété par 2H de post-cuisson à 180°C. Le même traitement est appliqué à la DGEBA/DDS, avec un cycle à 160°C, suivi de 2H à 220°C.

III.2.1.1.3. Propriétés thermiques de la RTM6

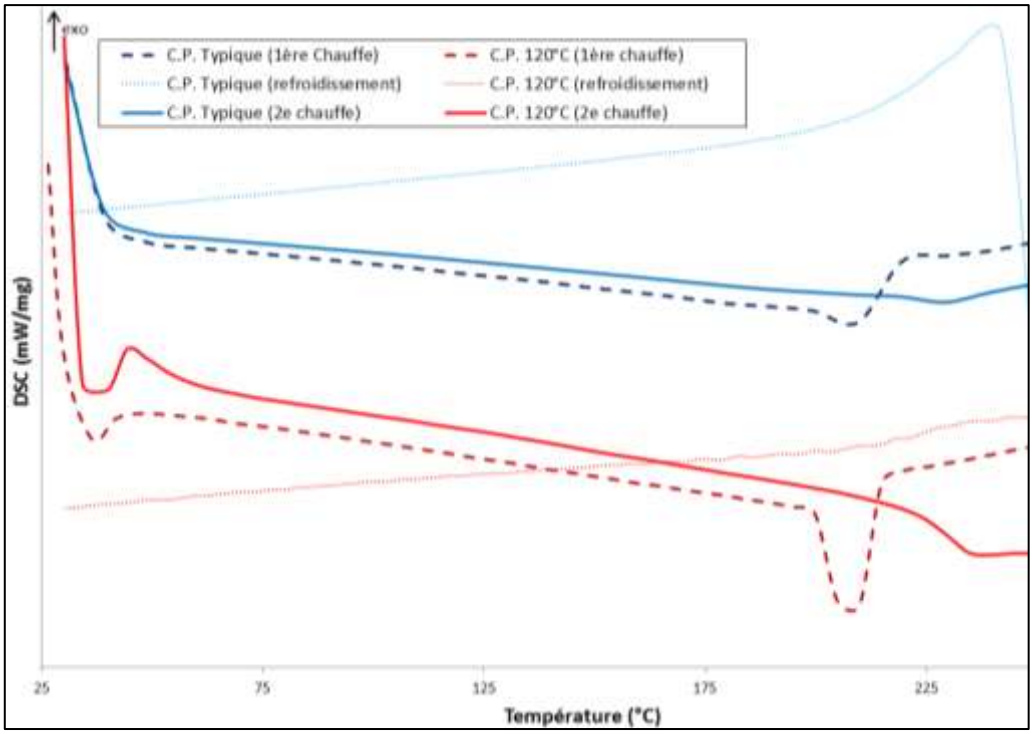


Fig. III-5 – Courbes DSC et transition vitreuse des résines RTM6 réticulées dans la Fig. III-4, à 10K/min sous azote

Sur la Fig. III-5, les deux échantillons réticulés dans la Fig. III-4, présentent une T_g aux alentours de 225°C. On constate qu'aucun pic exothermique n'est détecté, tendant à démontré une réticulation quasi-totale. Cependant, on constate pour les deux échantillons, la présence d'un pic endothermique à environ 210°C, nettement visible pour la réticulation à 120°C. Une analyse complémentaire par DSC modulée (Fig. III-6) a été réalisée pour essayer de déterminer l'origine du pic endothermique.

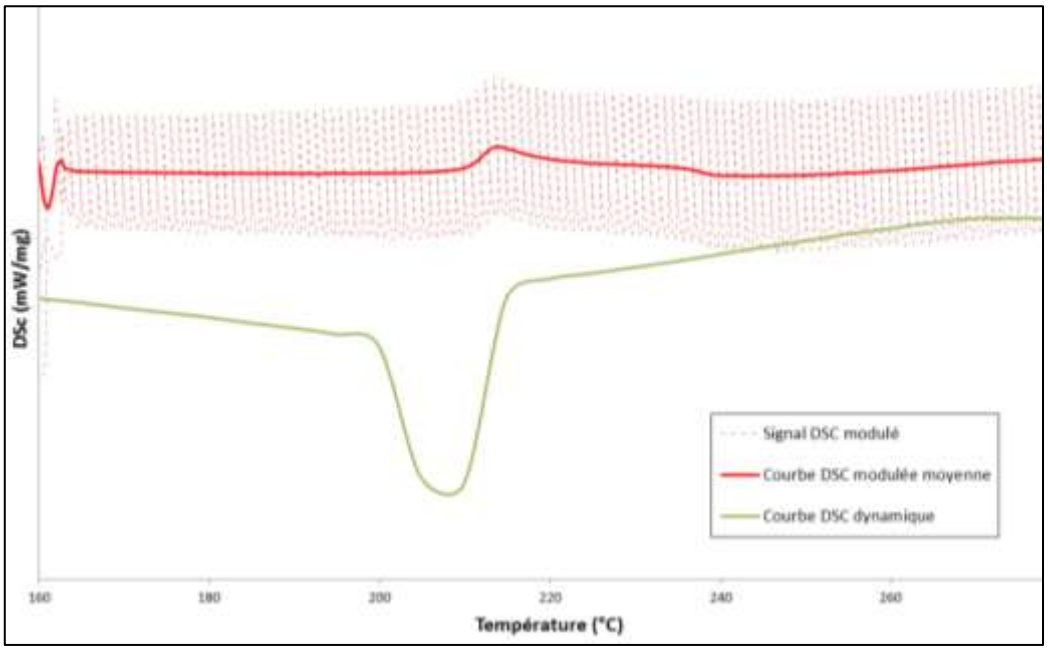


Fig. III-6 – Analyse du pic endothermique par DSC modulée sous air, 1K/min, P = 60 sec, A = 0,5K

La DSC modulée permet donc d'étudier plus en détails le pic endothermique de la résine RTM6 réticulée, par l'intermédiaire d'un signal modulé (ligne rouge pointillée). Comme on peut l'observer sur la courbe modulée moyenne (ligne rouge pleine), un petit pic exothermique peut être observé à environ 215°C, suivi d'une longue et lente partie décroissante. Avec une faible vitesse de chauffage en DSC modulée (1 K/min), on peut supposer que l'origine du pic endothermique à 10 K/min peut provenir d'une sorte de relaxation, tandis que le pic exothermique peut être expliqué par une réticulation incomplète de la RTM6. Toutefois, ces comportements thermiques des matériaux ont peu d'intérêt dans le cadre de la thèse, car les analyses de conductivité thermique se feront généralement à température ambiante, voire jusqu'à 150°C (ce qui reste bien en dessous de la T_g).

III.2.1.2. Propriétés thermiques des résines

Une analyse complémentaire de la DGEBA et la RTM6 par DSC nous donne des résultats comparatifs, comme on peut le constater sur la Fig. III-7.

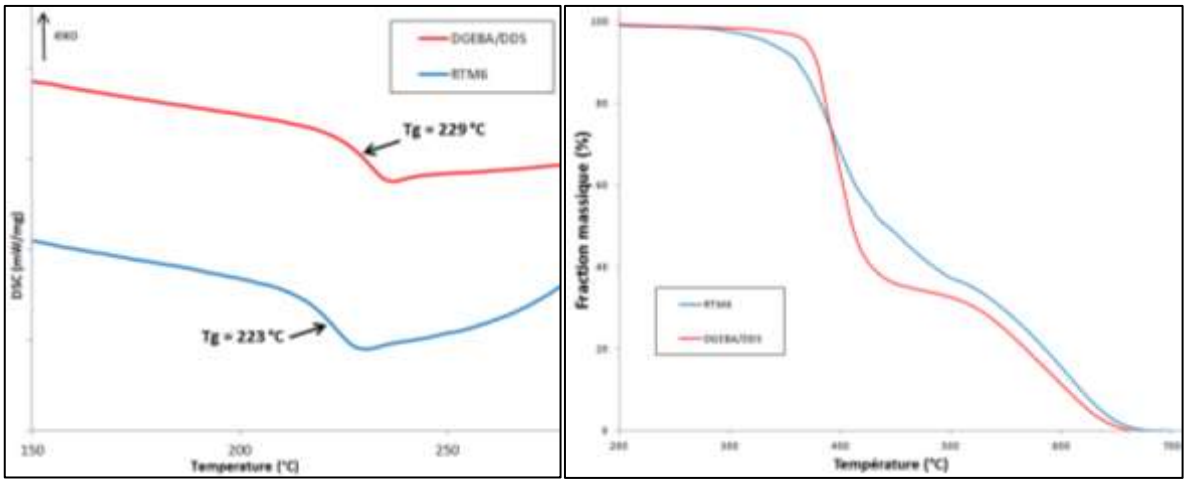


Fig. III-7 – Transitions vitreuses (à g.) et dégradations thermiques (à d.) des résines RTM6 et DGEBA/DDS – DSC (2nde chauffe ; 10K/min ; azote) & TGA (10K/min ; air).

Comme on peut l'observer, T_g est quasiment identique pour la DGEBA (229°C) et la RTM6 (223°C), estimée par DSC à 10 K/min. De plus, les deux résines époxy réticulées sont stables thermiquement jusqu'à au moins 300°C. La courbe de dégradation thermique de la DGEBA montre l'existence de deux étapes distinctes tandis que celle de la résine RTM6 semble correspondre à la présence de deux étapes plus ou moins imbriquées et se produisant dans un domaine de température équivalent à celui de la dégradation de la résine DGEBA. Celle-ci commence à se dégrader à 380°C au lieu de 300°C pour la RTM6, et semble donc plus stable thermiquement. Les différences de comportement thermique des résines peuvent s'expliquer par les différences de structure chimique des monomères de départ.

III.2.1.3. Conductivités thermique et électrique

Des échantillons références ont donc été élaborés, conformément au processus de réticulation (III.2.1.1.2). Les résultats de conductivités thermique et électrique, respectivement mesurées par les méthodes Hot Disk et effet Hall, sont décrits dans le Tableau III-1.

	Conductivité thermique	Conductivité électrique
	$W.m^{-1}.K^{-1}$	$S.m^{-1}$
M18	0,231 (± 3.10^{-3})	1,5x10^{-8} (± 5.10^{-8})
RTM6	0,234 (± 5.10^{-3})	3,4x10^{-8} (± 5.10^{-8})
DGEBA/DDS	0,246 (± 3.10^{-3})	1,1x10^{-8} (± 5.10^{-8})

Tableau III-1 – Conductivités thermiques et électriques des résines références DGEBA/DDS et RTM6

Pour la conductivité thermique, les résultats obtenus sont assez précis et correspondent relativement bien aux valeurs mentionnées dans la littérature (~0,24 $W.m^{-1}.K^{-1}$). pour les deux résines. Pour la conductivité électrique, les deux résines époxy affichent des valeurs de l'ordre de 10^{-8} $S.m^{-1}$. On peut toutefois s'interroger sur la valadité de ces mesures au vu de la précision donnée, étant donné que ces valeurs correspondent à la limite basse de mesure de l'appareil. Ces résultats serviront néanmoins de référence de comparaison lors de travaux présentés par la suite.

III.2.2. Échantillons de référence HEXCEL / TAS

III.2.2.1. Résine M18

D'un point de vue industriel, une des résines époxy les plus utilisées est la résine M18, notamment par THALES pour les panneaux radiateurs des satellites. Comme on peut l'observer sur la Fig. III-8, la résine M18 diffère déjà de la résine RTM6 et encore plus de la DGEBA, rien qu'à l'aspect (couleur orange). Aucune analyse n'a été réalisée sur la M18, n'étant pas l'objectif de la thèse, et ne présentant pas d'intérêt majeur pour la suite de ce travail. De plus, afin de respecter les règles de confidentialité industrielle, nous avons choisi de travailler avec la résine DGEBA.

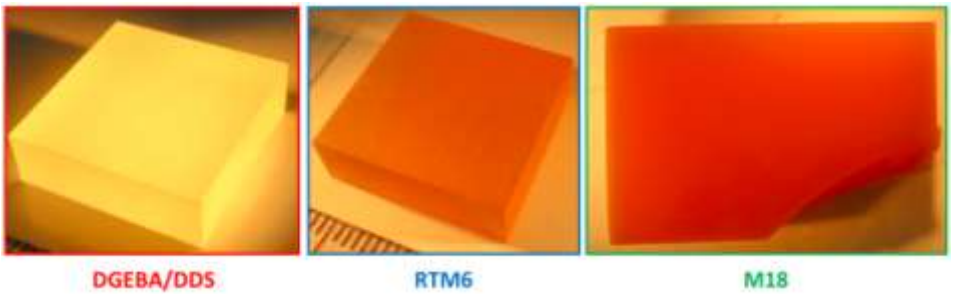


Fig. III-8 – Comparaison des résines de référence DGEBA/DDS, RTM6 & M18

III.2.2.2. Nanocomposites de référence de TAS

Les matériaux de référence de TAS (réalisés par HEXCEL) sont issus de la formulation de M18 avec un certain taux de charge de GANF. Certaines plaques issues de ces formulations de référence fournies par TAS (Fig. III-9 & Fig. III-10) ont été analysées par méthode Hot Disk et/ou LFA.

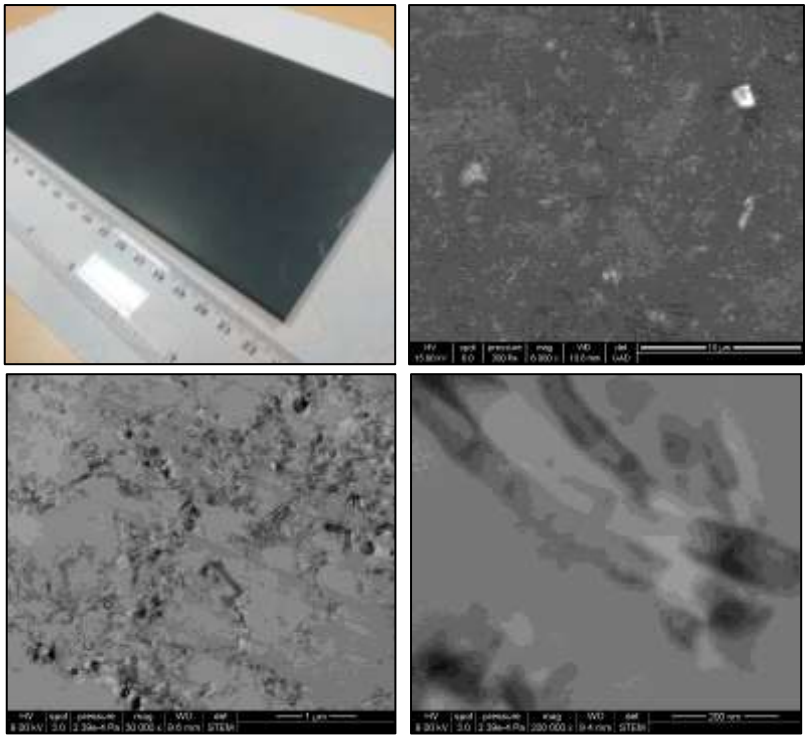


Fig. III-9 – Plaque TAS nanocomposite *TAS2009-10%* et observations par MEB de la composition

L'échantillon *TAS2009-10%* (Fig. III-9) résulte donc d'une formulation de 10% de GANF dans une résine RTM6, élaboré par HEXCEL. Cet échantillon réalisé en 2009 a été préalablement caractérisé au CRP Henri Tudor, ainsi qu'un échantillon similaire à 8% de GANF, *TAS2009-8%*. Un autre nanocomposite de référence, *TAS2012*, plus récent (2012) à environ 10% de GANF nous a permis de confirmer ces observations, et de vérifier les données référence d'HEXCEL. Les résultats sont détaillés dans la section III.2.2.4.

III.2.2.3. Composite tissé (Fibres de carbone + nanocomposite)

Suivant l'élaboration des résines chargées (Fig. III-9), un échantillon de composite tissé (*MS-OL3670*) a été élaboré (Fig. III-10). Il s'agit donc d'un maillage de fibres de carbone pré-imprégné de la formulation décrite ci-dessus.

Fig. III-10 – Plaque composite de TAS *MS-OL3670*

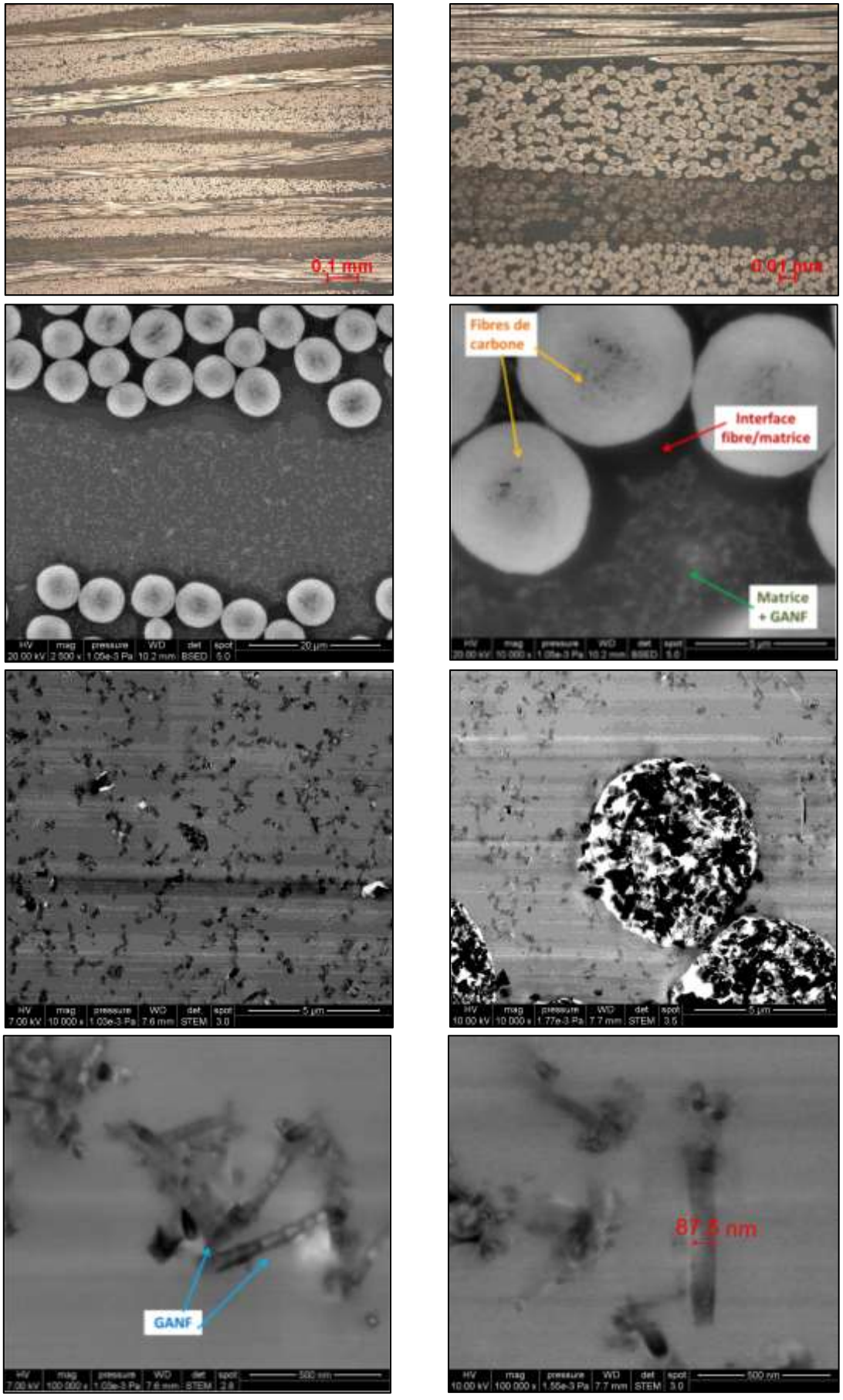


Fig. III-11 – Observations du composite par microscopie optique (1ère ligne) et par MEB (reste)

Un premier aperçu de la structure et morphologie du composite a été obtenu par microscopie optique, comme on peut l'observer sur la Fig. III-11. À faible grossissement, les images de l'échantillon à travers l'épaisseur présentent les fibres du composite tissés dans le plan de l'échantillon, démontrant l'orientation du réseau. Une quantité relativement importante de fibres, très confinées, semble avoir été incorporée dans le composite. De plus, la microscopie optique révèle deux sortes de fibres : les blanches et les brunes.

Des observations complémentaires par MEB montrent la bonne dispersion relative des GANF, comme de pâles filaments dans la sombre matrice. Néanmoins, autour des fibres de carbone, une sorte de halo peut être discerné, pouvant correspondre à une partie de la matrice sans aucune nanofibres de carbone ; si tel est le cas, l'interface fibre/matrice peut être qualifiée de mauvaise. A plus fort grossissement, on peut observer individuellement les nanofibres de carbone, ainsi que leur structure intrinsèque.

III.2.2.4. Conductivité thermique

La conductivité thermique de ces échantillons de référence de TAS a donc été mesurée, par méthode Laser Flash (décrite dans partie II.3.4.1) et/ou par méthode Hot Disk (partie II.3.4.2). Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau III-2.

	Par Laser Flash				**Par Hot Disk**	
	α	**C_p**	**d**	**k**	**k** (analyse interne)	**k** (analyse externe)
	mm²/s	*J/g.K*	*/*	*W.m^{-1}.K^{-1}*	*W.m^{-1}.K^{-1}*	*W.m^{-1}.K^{-1}*
Résine M18	*/*	*/*	*/*	*/*	0,231	*/*
TAS2009-8%	0,14	1,72	1,164	0,28	0,274	*/*
TAS2009-10%	0,15	1,88	1,167	0,33	*/*	*/*
TAS2012	*/*	*/*	*/*	*/*	0,294	0,281
MS-OL3670 *axial*	0,78	0,969	1,63	1,23	*/*	1,16
radial	*/*			*/*	*/*	79,2

Tableau III-2 – Conductivités thermiques des échantillons références de TAS

Les capacités calorifiques des échantillons de TAS ont été mesurées par DSC, excepté pour le composite (mesure réalisée par THERMOCONCEPT). Les premiers résultats de conductivité thermique obtenus par la méthode Laser Flash pour les nanocomposites *TAS2009-8%* et *TAS2009-10%* sont respectivement de 0,28 W.m^{-1}.K^{-1} et 0,33 W.m^{-1}.K^{-1}. Ces résultats ont été amplement confirmés par méthode Hot Disk, ainsi que par l'analyse complémentaire d'un nanocomposite plus récent (*TAS2012*), par analyse Hot Disk interne et externe (THERMOCONCEPT). Cet échantillon, élaboré comme référence pour la thèse, servira de base pour la comparaison des résultats.

L'analyse du composite tissé (*MS-OL3670*) se révèle être plus complexe, étant donné la forte anisotropie du matériau. La seule méthode de caractérisation interne possible par méthode Laser Flash, nous a permis de déterminer approximativement la conductivité thermique axiale du composite (perpendiculairement aux fibres), confirmée par THERMOCONCEPT à 1,16 W.m^{-1}.K^{-1}. La conductivité radiale du composite (dans le sens des fibres) a, quant à elle, été évaluée à 79,2 W.m^{-1}.K^{-1}. Les différentes mesures effectuées (Laser

Flash, Hot Disk interne & externe) complétées par la vérification des appareils avec un étalon standard (voir II.3.4.3) nous permettent d'entériner les valeurs références des nanocomposites. Les mêmes techniques de caractérisation seront utilisées dans ces travaux de thèse, nous assurant une comparaison des résultats de manière relative et juste. Les conductivités thermiques des échantillons de TAS sont étonnamment faibles, comparées à la résine M18 (0,231 $W.m^{-1}.K^{-1}$), soit une augmentation de seulement 20%. Considérant la bonne dispersion microscopique observée et le taux de charge, nous aurions pu espérer une amélioration plus conséquente de la conductivité thermique.

La conductivité thermique de ces échantillons a également été évaluée en fonction de la température, telle qu'illustrée sur la Fig. III-12.

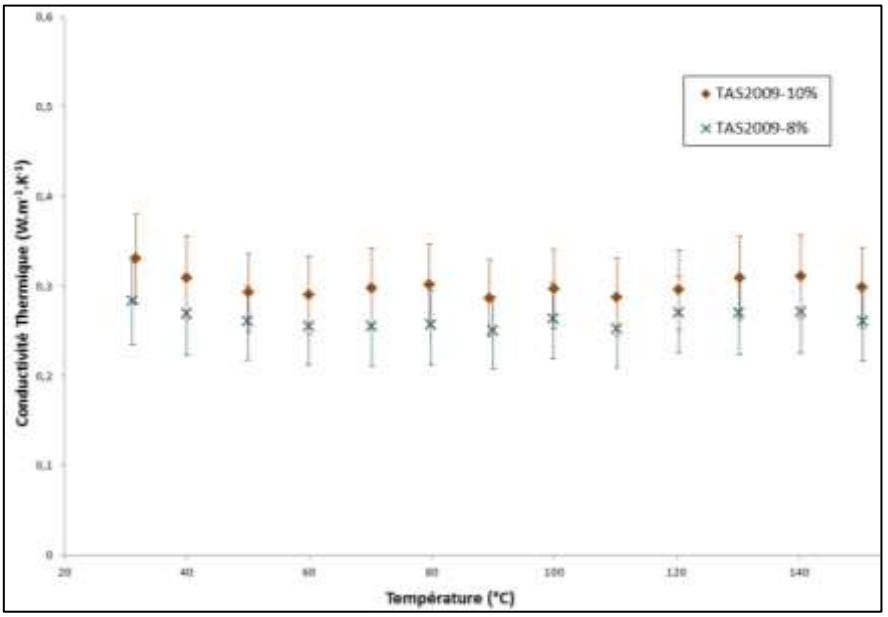


Fig. III-12 – Conductivité thermique des échantillons TAS en fonction de la température

Comme on peut l'observer, la conductivité thermique des nanocomposites de TAS évolue relativement peu en fonction de la température.

III.2.2.5. Autres propriétés

III.2.2.5.1. Propriétés thermiques

Les températures de transition vitreuse et de dégradation thermique des échantillons TAS ont été respectivement mesurées par DSC et TGA (Fig. III-13) :

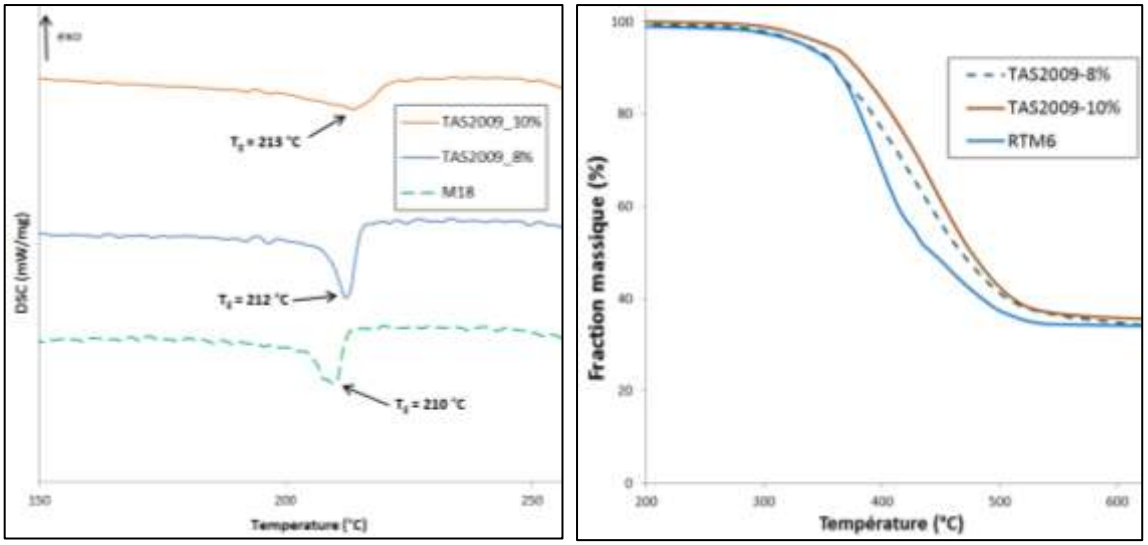


Fig. III-13 – Transitions vitreuses (à gauche) et dégradations thermiques (à droite) des échantillons *TAS2009* – DSC (2nde chauffe ; 10K/min ; azote) & TGA (10K/min ; N_2).

Les deux courbes DSC à 8 et 10% montrent des T_g comparables, respectivement à 212°C et 213°C, contre environ 210°C pour la résine M18. Comme on peut également le constater sur le graphique témoignant de la dégradation thermique des matériaux (à droite), les résultats obtenus sont très similaires avec nos résines de référence (Fig. III-7), et plus principalement avec la RTM6. On peut toutefois noter une petite diminution de T_g pour ces matériaux industriels, par rapport à nos résines de référence.

III.2.2.5.2. Conductivité électrique

Les conductivités électriques ont également été mesurées pour les échantillons de référence de TAS. Les résultats sont résumés dans le Tableau III-3.

		Résine M18	***TAS2009-8%***	***TAS2012***	***MS-OL3670***
Conductivité électrique σ	$S.m^{-1}$	$1,5.10^{-8}$	< σ(M18)	$2,4.10^{-8}$	< σ(M18)

Tableau III-3 – Conductivités électriques des échantillons références de TAS

Les résultats de conductivité électrique obtenus ci-dessus démontrent bien la nature relativement isolante, électriquement parlant, des échantillons de référence de TAS. En effet, les conductivités électriques mesurées sont toutes de l'ordre de 10^{-8} $S.m^{-1}$, ou inférieures (limite de mesure de l'appareil).

En résumé, les résultats obtenus dans cette section III.2.2 peuvent paraître faibles, voire surprenants. Pour vérifier cela, nous élaborerons notre propre panel d'échantillons de références à base de GANF (III.2.3).

III.2.3. Panel de nanocomposites GANF

III.2.3.1. Elaboration des échantillons

Pour compléter ainsi notre étude sur les échantillons références faite précédemment, un panel de nanocomposites à base de GANF, à différents taux de charge, a été élaboré dans la DGEBA, et quelques échantillons dans la RTM6, à titre comparatif (Fig. III-14).

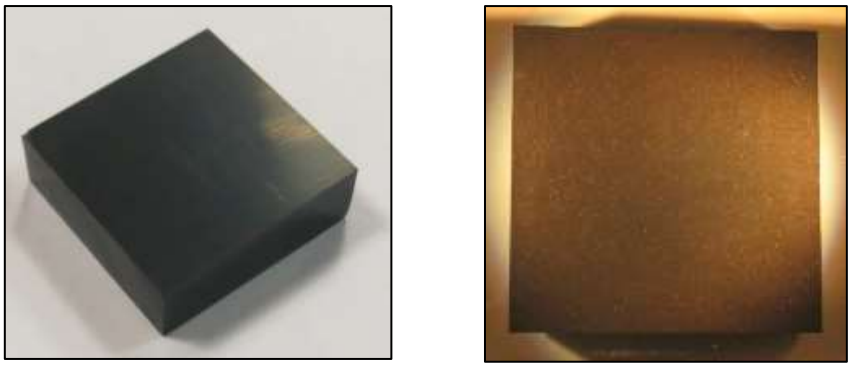


Fig. III-14 – Nanocomposites à 10% de GANF dans la DGEBA (à g.) et la RTM6 (à d.)

Les échantillons ont été préparés en dispersant les GANF dans la matrice époxy par simple agitation magnétique (voir partie II.2.2.1). Après réticulation et usinage, un panel de nanocomposites a donc pu être analysé.

III.2.3.2. Morphologie microscopique

Les échantillons ont préalablement été caractérisés par MEB (Fig. III-15).

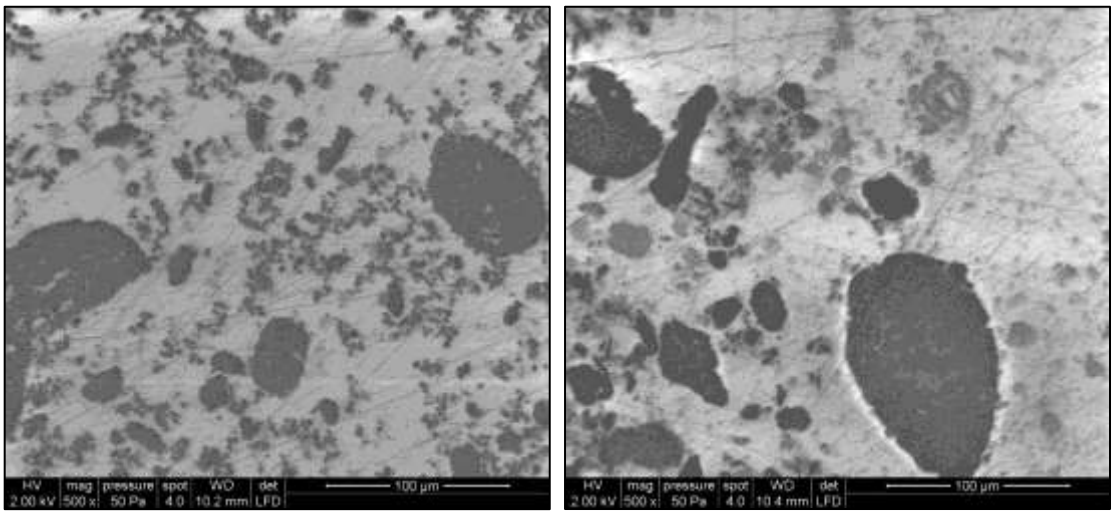


Fig. III-15 – Observations par MEB des dispersions des GANF dans la DGEBA (à g.) et la RTM6 (à d.)

On constate que la dispersion des GANF est relativement mauvaise sur les images MEB. En effet, de gros agrégats, jusqu'à près de 100 µm, peuvent être observés, et plus particulièrement dans la résine RTM6. Toutefois, l'état de dispersion peut être considéré comme comparable dans les deux résines.

III.2.3.3. Conductivité thermique

La Fig. III-16 résume les résultats de conductivité thermique obtenus pour le panel d'échantillons nanocomposites élaboré.

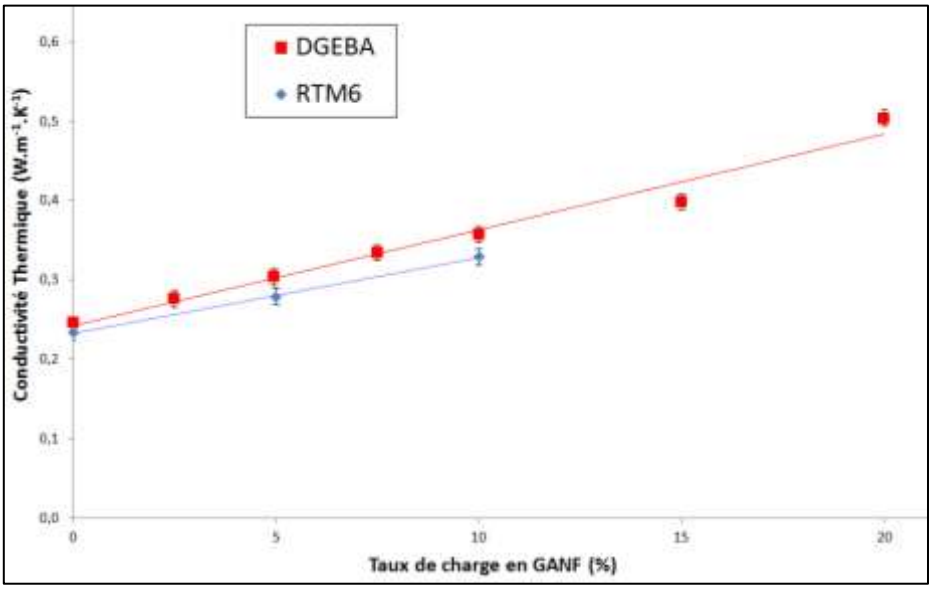


Fig. III-16 – Conductivité thermique des nanocomposites en fonction de la matrice et du taux de GANF

Comme on peut le constater, la conductivité thermique des nanocomposites augmente de manière quasi-linéaire avec le taux de charge en GANF, jusqu'à environ 0,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 20% pour les nanocomposites GANF/DGEBA. Les résultats expérimentaux présentés ici ne montrent aucun seuil de percolation. Une tendance comparable peut être observée pour les nanocomposites GANF/RTM6, avec des valeurs légèrement plus faibles aux mêmes échantillons dans la DGEBA. A 10% (fraction massique de référence des échantillons de TAS), la conductivité thermique d'un nanocomposite GANF/DGEBA est a été mesurée à environ 0,36 $W.m^{-1}.K^{-1}$, contre environ 0,33 $W.m^{-1}.K^{-1}$ dans la RTM6. Ces résultats tendent à confirmer les valeurs obtenues pour les échantillons de référence de TAS, soit 0,29 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour *TAS2012* (échantillon TAS de référence).

III.2.3.4. Influence de la température

III.2.3.4.1. Théorie

L'application industrielle de ces panneaux composites requiert de bonnes propriétés thermiques du matériau, dans une gamme de température allant jusqu'à environ 150°C. En effet, les satellites sont soumis à de très grandes variations de température dans l'espace. La conductivité thermique est une propriété évoluant plus ou moins différemment avec la température, en fonction de la nature du matériau. De manière générale, pour les nanocomposites, on peut considérer l'évolution théorique des différentes propriétés thermiques avec la température selon la Fig. III-17.

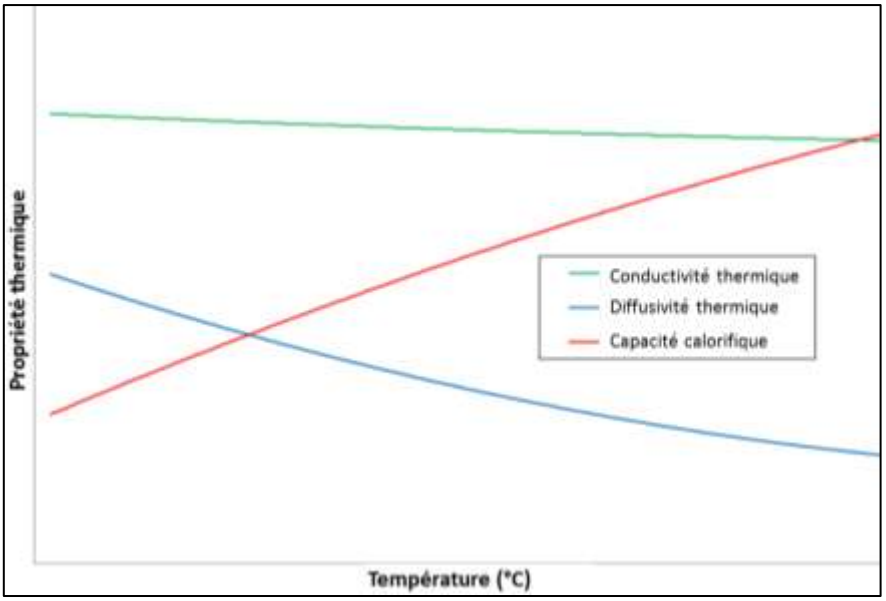


Fig. III-17 – Evolution théorique de la conductivité thermique des nanocomposites avec la température

Les tendances générales sont donc une augmentation de C_p, une baisse de la diffusivité thermique et une tendance relativement constante de la conductivité thermique en fonction de la température. Ceci est démontré expérimentalement ci-après.

III.2.3.4.2. Densité

En se basant sur l'équation (Eq. I-17), la conductivité thermique du matériau est également liée à la densité de celui-ci. Les mesures de densité sont très facilement et précisément obtenues à partir du densimètre, décrit en partie II.3.3.2, et résumées dans le Tableau III-4.

	DGEBA	***GANF2.5***	***GANF5***	***GANF7.5***	***GANF10***	***GANF15***	***GANF20***
Densité	1,233	1,246	1,26	1,272	1,285	1,314	1,333

Tableau III-4 – Densité des nanocomposites GANF à température ambiante

L'évaluation de la variation de densité en fonction de la température est donc indispensable pour déterminer la variation de la conductivité thermique. Pour ce faire, la dilatométrie permet d'évaluer le coefficient de dilatation thermique CTE des échantillons, soit la variation des dimensions de l'échantillon en fonction de la température. Par conséquent, on peut déterminer la variation du volume en fonction de la température, en admettant que la variation est la même dans les trois directions de l'espace. Ainsi, la variation de la densité peut être évaluée en fonction de la température.

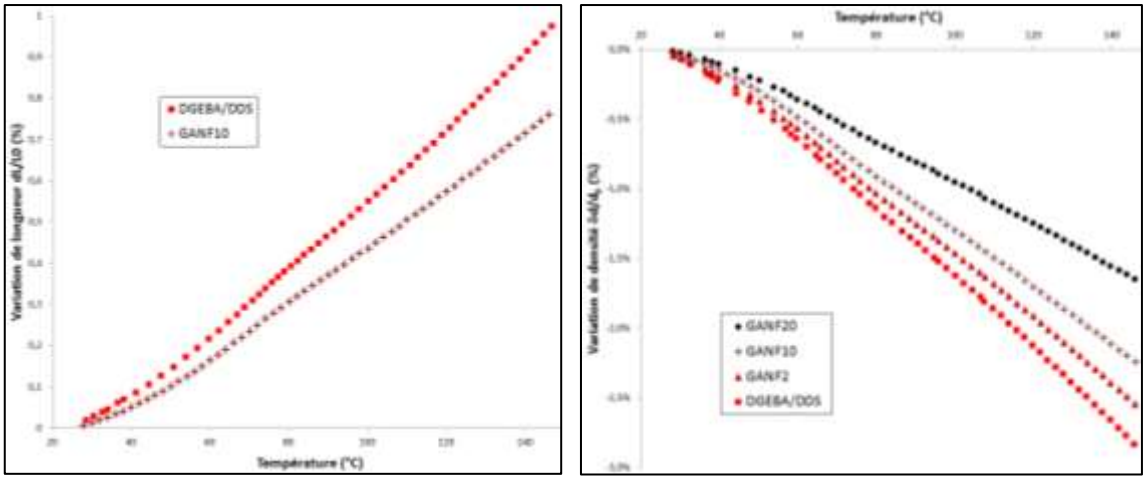


Fig. III-18 – Variation de longueur des nanocomposites GANF en fonction de la température (à g.) déterminée par dilatométrie (2 K/min ; [Ar]). Evaluation de la variation de la densité des nanocomposites en fonction de la température (à d.).

Sur la Fig. III-18, on constate que les nanocomposites ont tendance à se dilater avec la température. En effet, pour les échantillons de *DGEBA* et de *GANF10* (10% de GANF) analysés par dilatométrie, on constate des variations respectives d'environ +0,8% et +1% à 150°C. Ces variations peuvent paraître relativement faibles et négligeables, mais considérant la même variation dans les trois directions spatiales, les variations de densité résultantes peuvent par conséquent atteindre jusqu'à -3% pour la *DGEBA* ; la résine pure présentant la plus forte dilatation. On constate que plus le taux de GANF augmente, moins la densité varie en fonction de la température, plus le CTE est faible. A partir des courbes de dilatométrie, nous avons pu évaluer les CTE de la *DGEBA* (~ $8{,}2.10^{-5}$ K^{-1}) et du *GANF10* (~ $6{,}6.10^{-5}$ K^{-1}).

III.2.3.4.3. Capacité calorifique

La capacité calorifique des nanocomposites GANF est, quant à elle, déterminée en fonction de la température par méthode DSC, telle qu'illustrée dans la Fig. III-19.

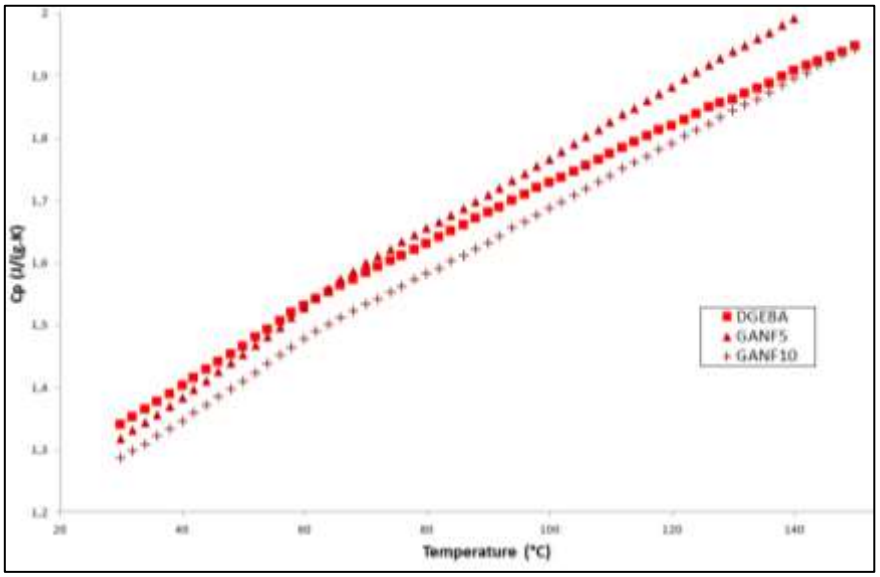


Fig. III-19 – Capacité calorifique des nanocomposites GANF avec la température mesurée par DSC (20 K/min ; [Ar])

Les résultats obtenus démontrent bien l'augmentation de la capacité calorifique avec la température. D'après les courbes de la Fig. III-19, nous avons pu émettre l'hypothèse que la capacité thermique massique semble légèrement diminuer avec le taux de GANF, à température ambiante. Ces résultats doivent néanmoins tenir compte d'une certaine imprécision de nos mesures de capacité calorifique par DSC, détaillée dans la partie II.3.1.

III.2.3.4.4. Diffusivité thermique

Enfin, la diffusivité thermique des nanocomposites est mesurée à son tour par LFA, en fonction de la température, telle qu'illustrée dans la Fig. III-20.

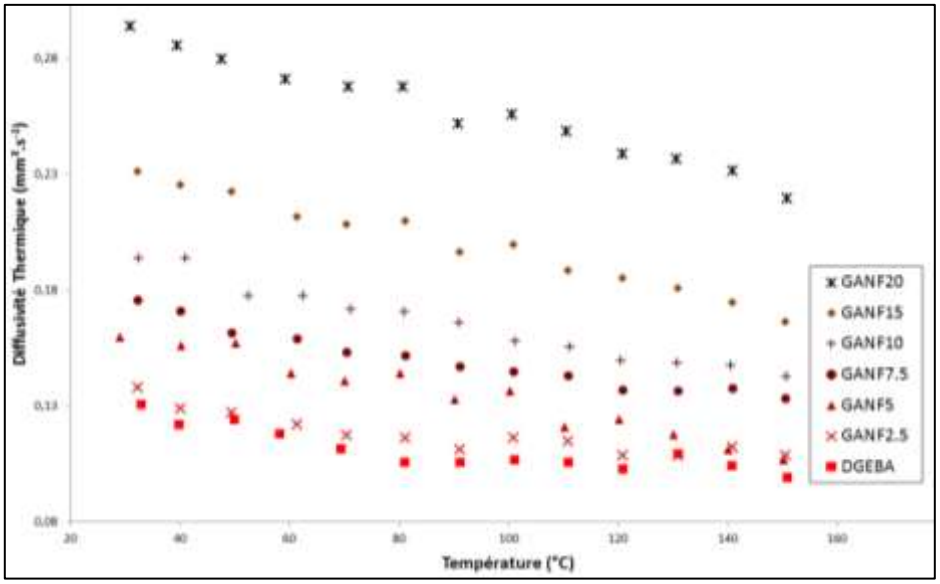


Fig. III-20 – Diffusivité thermique des nanocomposites GANF en fonction de la température déterminée par LFA (2978V ; A. Gain = 127 ; laser filter 25.0 ; [Ar])

Les résultats ci-dessus confirment également la tendance décroissante de la diffusivité thermique avec la température, qui semble davantage marquée avec un taux de charge plus élevé. Les diffusivités thermiques obtenues s'étendent d'environ 0,13 $mm^2.s^{-1}$ pour la *DGEBA* à 0,29 $mm^2.s^{-1}$ pour *GANF20*, à température ambiante.

III.2.3.4.5. Conductivité thermique

Les conductivités thermiques des nanocomposites GANF peuvent ainsi être calculées en fonction de la température, à partir des résultats de densité (Fig. III-18), de capacité calorifique massique (Fig. III-19) et de diffusivité thermique (Fig. III-20), et sont représentés dans la Fig. III-21.

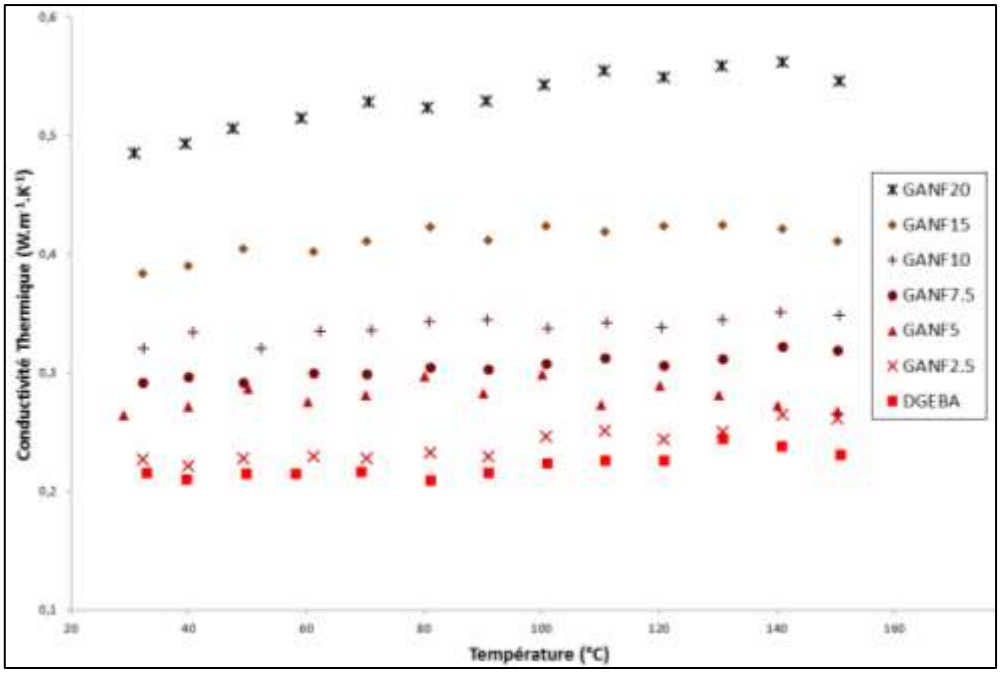


Fig. III-21 – Conductivité thermique des nanocomposites GANF en fonction de la température et de la fraction massique en GANF.

Comme nous l'avions vu sur la Fig. III-16, la conductivité thermique augmente théoriquement avec le taux de charges. Par ailleurs, cette étude nous a permis d'évaluer les variations de la conductivité thermique des nanocomposites GANF avec la température. Comme on peut l'observer sur la Fig. III-21, ces variations sont relativement négligeables dans une gamme de température de 25 à 150°C. On peut néanmoins distinguer une légère augmentation de la conductivité thermique avec la température pour des taux de charge supérieurs à 15%.

III.2.3.5. Autres propriétés

III.2.3.5.1. Conductivité électrique

En parallèle, ces échantillons nanocomposites GANF ont également été soumis à des mesures de conductivité électrique (Fig. III-22).

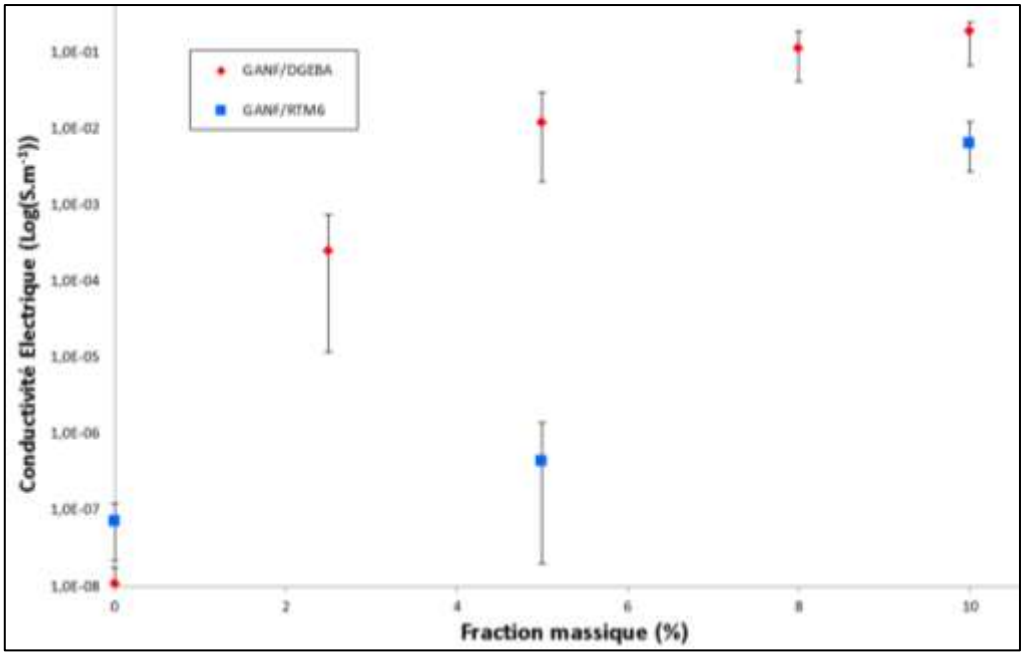


Fig. III-22 – Conductivité électrique des nanocomposites GANF en fonction de la matrice utilisée et du taux en GANF déterminée par effet Hall (0,540T ; 0,1s)

L'étude comparative entre les deux résines (DGEBA et RTM6) montre une fois de plus de meilleurs résultats pour les nanocomposites à base DGEBA. En effet, on constate qu'à partir de seulement 2,5%, la conductivité électrique est considérablement améliorée (échelle logarithmique) pour les nanocomposites à base de DGEBA, et qu'à environ 10%, le seuil de percolation semble atteint. A l'inverse, les nanocomposites à base de RTM6 nécessitent une fraction massique en GANF plus importante pour atteindre les mêmes valeurs que leurs homologues à base de DGEBA, probablement à cause de la différence de l'état de dispersion.

III.2.3.5.2. Propriétés thermiques

Certaines propriétés thermiques de ces nanocomposites GANF ont également été analysées par DSC, DMA et TGA (Fig. III-23 et Fig. III-24).

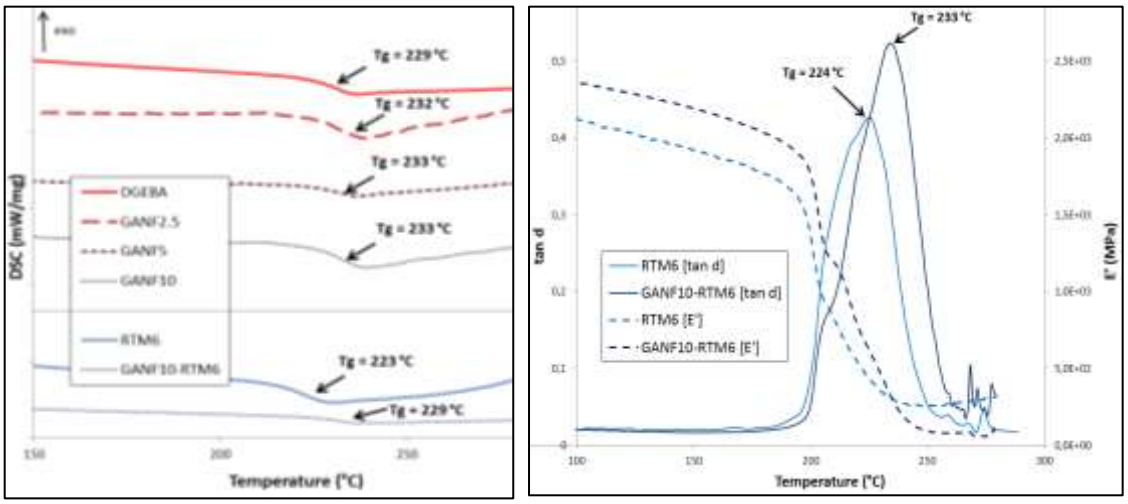


Fig. III-23 – Mesures des T_g de certains nanocomposites GANF à partir de la DSC (à g.) et nanocomposites à base RTM6 uniquement à partir de la DMA (à d.) ; DSC (10 K/min ; [N_2]), DMA (2 K/min ; [Air])

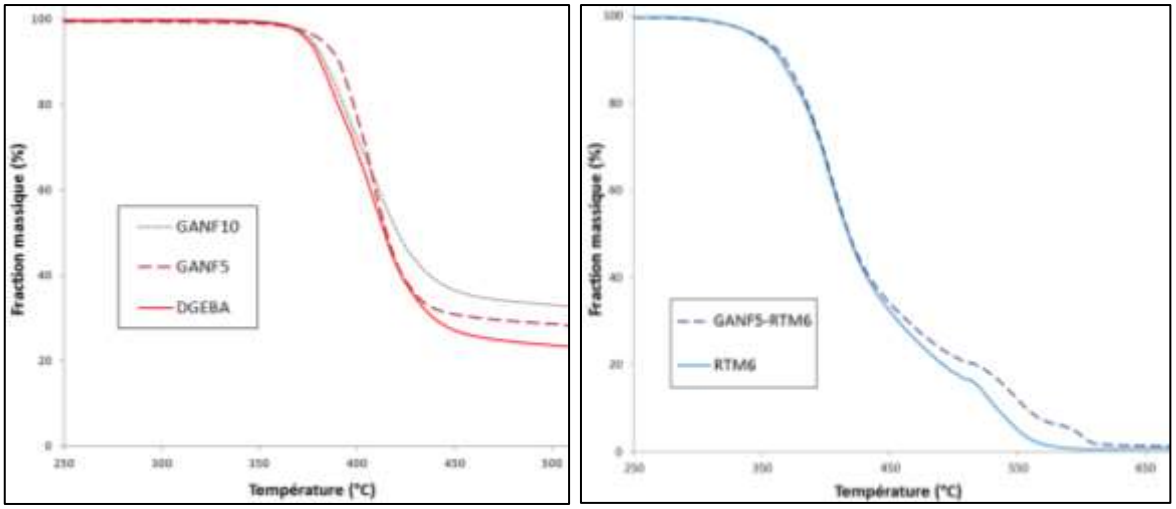


Fig. III-24 – Analyse de la dégradation thermique de certains nanocomposites GANF dans la DGEBA (à g.) et dans la RTM6 (à d.) à partir de la TGA (10 K/min ; [N_2] pour DGEBA & [Air] pour RTM6)

Les mesures de la transition vitreuse par DSC et DMA (Fig. III-23) montrent des résultats relativement comparables pour les nanocomposites dans les deux types de résines. L'incorporation de GANF, quel que soit le taux de charge, contribue à légèrement augmenter T_g, de quelques degrés pour les nanocomposites DGEBA, et jusqu'à 5-6°C pour les nanocomposites RTM6 (voire de 9°C d'après les résultats en DMA). Il est toujours difficile d'estimer une température de transition vitreuse de manière précise, qui reste toujours dépendante de la vitesse de chauffage imposée, de l'inertie de l'échantillon, de l'atmosphère, etc… On peut néanmoins conclure que les GANF augmentent légèrement la valeur de T_g de la résine.

Quelques courbes de dégradation thermique par TGA des nanocomposites GANF ont été représentées sur la Fig. III-24. En tenant compte des erreurs expérimentales, on ne peut observer aucun changement significatif sur la température ou le comportement de dégradation des nanocomposites GANF, par rapport à la résine pure. On peut néanmoins constater que l'analyse sous N_2 nous permet d'évaluer expérimentalement le taux réel en GANF dans les nanocomposites. En effet, la masse résiduelle atteinte après environ 450°C nous donne une estimation de la fraction massique de charges dans l'échantillon, en tenant compte du résidu formé par la dégradation thermique de la DGEBA. Des résultats comparables ont été obtenus pour les nanocomposites à base de résine RTM6.

A l'inverse, l'analyse par TGA sous air contribue à une dégradation thermique totale du matériau (ici avec des échantillons RTM6). Le résidu formé par les résines époxy et les charges se dégrade alors très rapidement et totalement.

En résumé, tous les résultats obtenus dans la section III.2 (conductivité, diffusivité et capacité thermiques, conductivité électrique, propriétés thermiques, morphologies, etc..) nous serviront de référence pour la suite des travaux de recherche. Dans ce contexte industriel, où coûts et accessibilité des matériaux sont également des facteurs importants, quelques recherches approfondies sur les nanocomposites GANF ont été menées et sont présentées dans la partie III.3.

III.3. Recherche préalable sur les nanofibres de carbone (GANF)

III.3.1. Etude de la dispersion

III.3.1.1. Elaboration des échantillons

Les principales perspectives proposées dans la littérature traitant de l'amélioration de la conductivité thermique des nanocomposites émettent l'hypothèse que la dispersion des charges est un point crucial. En effet, comme on a pu le voir sur les images précédentes, les GANF ont tendances à former de gros agrégats, tout comme de nombreuses nanoparticules. Nous étudions ici l'influence de la dispersion des GANF sur la conductivité thermique. Pour cela, quatre échantillons nanocomposites à base de GANF ont été réalisés dans la DGEBA, appelés *Dispersion A*, *Dispersion B*, *Dispersion C*, *Dispersion D*. Les *Dispersions A, B* et *C* ont été élaborées à 5% de GANF, contre environ 7% pour la *Dispersion D*. La *Dispersion A* résulte d'une élaboration par agitation magnétique, la *Dispersion B* par bain ultrason, la *Dispersion C* par sonde ultrason et la *Dispersion D* est un Masterbatch obtenu par la Grupo Antolin.

III.3.1.2. Etat de dispersion des GANF

Les dispersions ont été caractérisées par MEB (Fig. III-25).

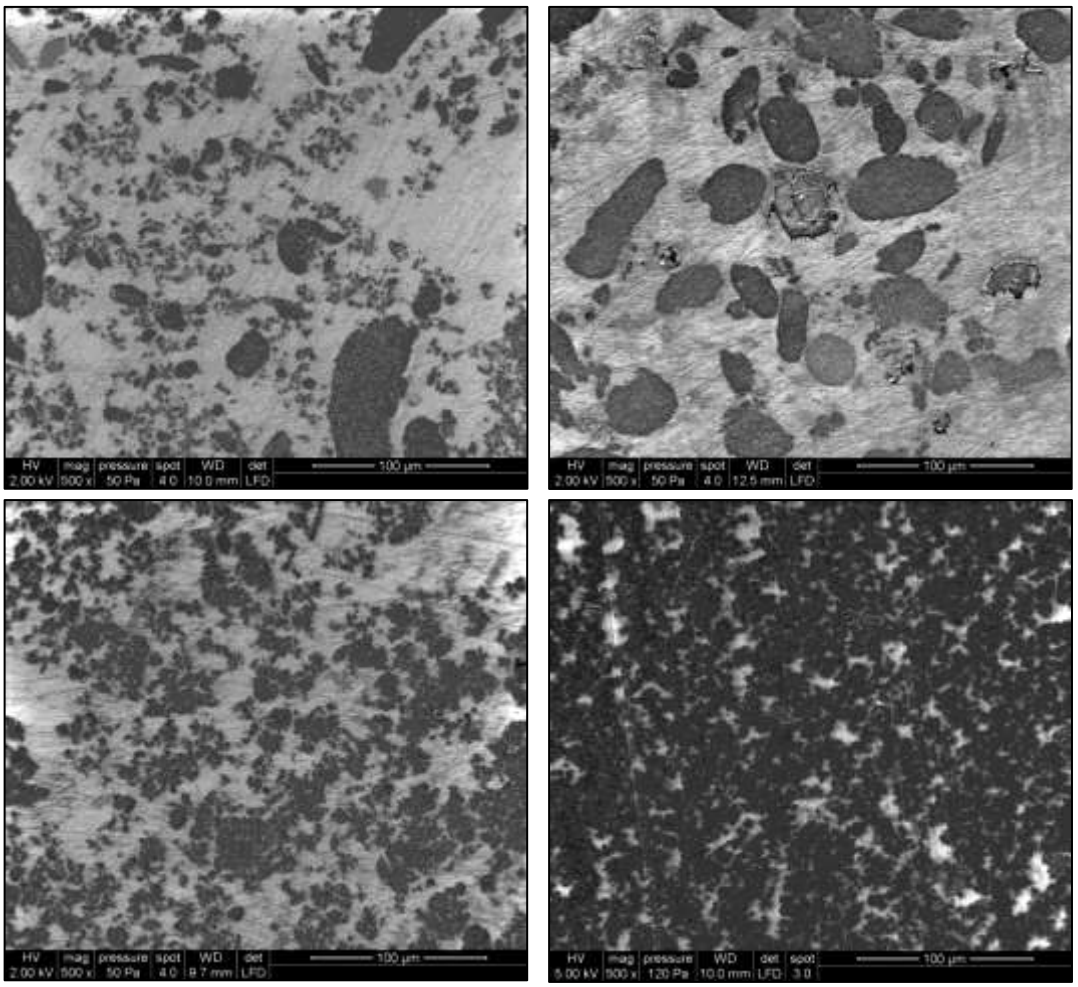


Fig. III-25 – Images MEB des *Dispersion A* (h.g.), *Dispersion B* (h.d.), *Dispersion C* (b.g.) et *Dispersion D* (b.d.)

Les images MEB témoignent de différents états de dispersion des GANF dans la DGEBA. L'agitation magnétique semble donner une dispersion moyenne, répartissant les GANF, mais avec certaines gros agrégats. Le bain ultrason ne semble pas particulièrement plus efficace pour disperser les GANF, et conduit à la moins bonne dispersion. La sonde ultrason est par contre très efficace pour casser les agrégats et obtenir une dispersion acceptable. Enfin, la dispersion industrielle est nettement supérieure aux nôtres, et on peut considérer qu'avec environ 2% de plus, on ait atteint une sorte de percolation physique, avec un réseau de GANF interconnecté. Cette observation peut paraître surprenante étant donné que le taux de charge n'est pas si différent du nôtre.

III.3.1.3. Impact de la dispersion sur la conductivité thermique

Les conductivités thermiques résultant des dispersions élaborées précédemment sont résumées dans la Fig. III-26.

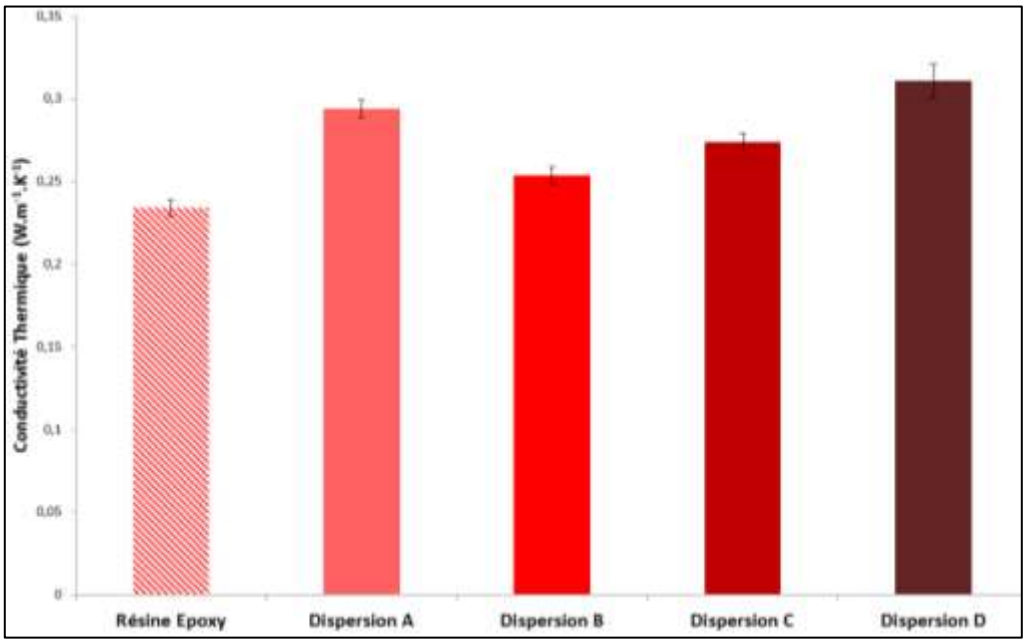


Fig. III-26 – Conductivité thermique des différentes dispersions élaborées

D'après les résultats de la Fig. III-26, on constate que la dispersion ne semble pas être aussi importante pour la conductivité thermique, comme indiqué dans certains articles. En effet, avec un meilleur état de dispersion que la *Dispersion A* par exemple, la *Dispersion C* présente une conductivité thermique pourtant inférieure. De plus, même avec le meilleur état de dispersion obtenu dans cette étude et un taux de charge supérieur aux autres échantillons de 2%, la *Dispersion D* affiche une conductivité thermique à peine supérieure à la *Dispersion A*.

On peut émettre l'hypothèse ici que les GANF agrégés forment de meilleurs « chemins thermiques » et se comportent thermiquement comme une seule grande particule sans quasiment aucune interface ; améliorer la dispersion ne créée que davantage d'interfaces dans le nanocomposite. A faible taux de charge en revanche, les agglomérats isolés dans une mauvaise dispersion ne semblent pas aussi efficaces que les mêmes charges mieux dispersées. On peut supposer qu'une grande distance moyenne inter-particulaire est plus

préjudiciable que les interfaces créées par la dispersion dans ce cas précis. Cela confirme également qu'avec une percolation physique des charges (*Dispersion D*), aucune amélioration exceptionnelle n'est observée sur la conductivité thermique. Habituellement comparée à la conductivité électrique, la conductivité thermique présente de nombreuses différences, comme nous l'expliquons au travers de ce mémoire. Toutes ces différences résultent tout simplement de deux mécanismes fondamentaux différents.

Il semblerait donc que la solution ne réside pas nécessairement dans l'amélioration de la dispersion. Comme nous venons de le voir, améliorer la dispersion ne conduit pas nécessairement à de meilleures conductivités thermiques. Les hypothèses que nous venons de mentionner dans cette partie nous conduisent à étudier l'importance des interfaces charge/matrice, qui est également un aspect très largement étudié dans la littérature, notamment par l'intermédiaire de la fonctionnalisation des charges, pour réduire les « résistances thermiques ». Wu et al. (Fig. I-35) résument les fonctions greffées et les nombreuses fonctionnalisations effectuées durant les dernières décennies sur les nanotubes de carbone. La morphologie des GANF étant relativement similaire à celles des nanotubes de carbones, i.e. structure carbonée tubulaire, il est envisageable d'appliquer certaines fonctionnalisations sur les GANF.

III.3.2. Fonctionnalisation acide

III.3.2.1. Mécanisme de la réaction

La première fonctionnalisation dont nous étudions l'impact sur la conductivité thermique est une fonctionnalisation de type acide. Celle-ci s'est révélée être très efficace pour améliorer la dispersion des charges, et empêcher leur réagrégation en greffant certaines fonctions à leur surface. Le mécanisme présenté en Fig. III-27, décrit la synthèse que nous avons réalisée sur les GANF. Le greffage de fonctions carboxyliques et/ou alcool par l'intermédiaire d'un traitement acide nitrique/sulfurique devrait contribuer à améliorer la dispersion des GANF, tout en apportant une certaine compatibilité avec la résine époxy. Plus précisément, ces fonctions carboxyliques et alcool pourront notamment réagir avec l'époxyde ou plus probablement avec l'amine pour obtenir une liaison covalente avec la matrice.

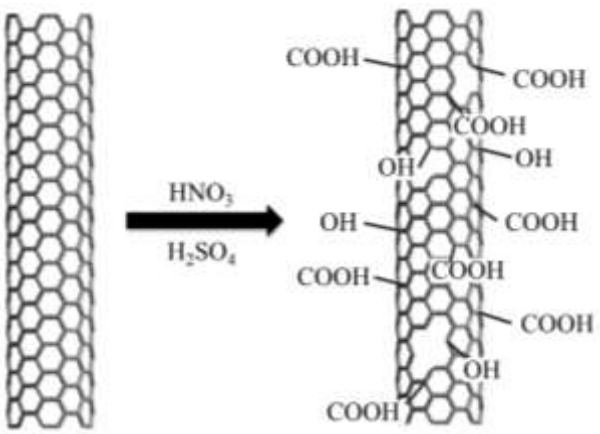


Fig. III-27 – Mécanisme de la fonctionnalisation acide des GANF par acides nitrique/sulfurique

III.3.2.2. Procédé expérimental

Le procédé expérimental de la fonctionnalisation acide est illustré par la Fig. III-28.

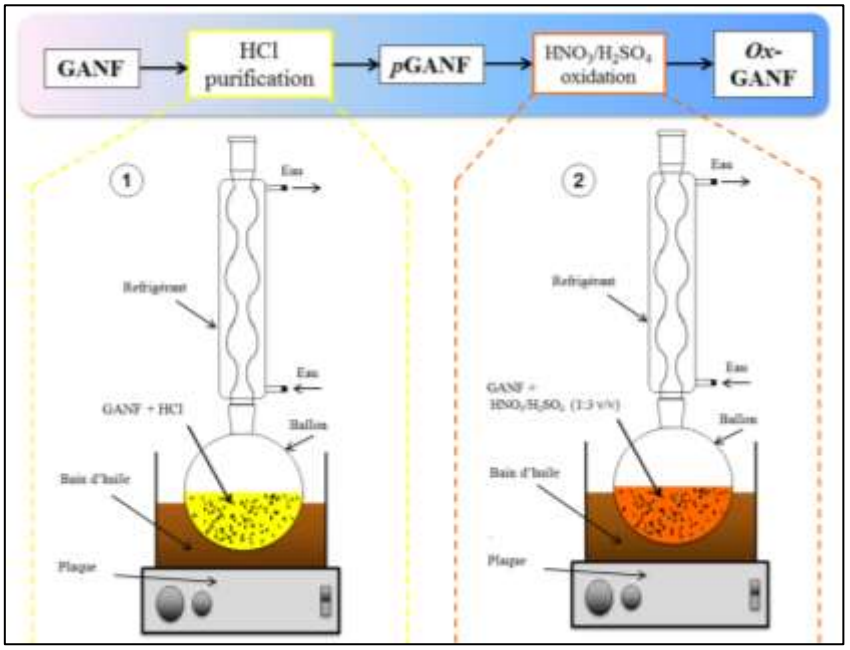


Fig. III-28 – Procédé expérimental de la fonctionnalisation acide des GANF

Les *GANF* sont donc préalablement purifiées par HCl à 80°C pendant environ 15H sous reflux. La sonde ultrason est utilisée pour casser les agrégats de GANF, tandis que la synthèse se déroule sous agitation magnétique. Les GANF ainsi traitées, appelées *pGANF,* sont filtrés et lavés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Les *pGANF* sont ensuite séchées sous vide à 80°C pendant 48H. Les *pGANF* sont alors soumis à un traitement d'acide nitrique/sulfurique (1:3 v/v) pendant environ 5H à 100°C, sous reflux. Les GANF ainsi traitées, appelées *ox-GANF,* sont filtrées et lavées plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Après l'étape de séchage, les *ox-GANF* sont ensuite dispersées dans une solution de THF par la sonde ultrason. Le mélange est ensuite incorporé à la RTM6 à 80°C, sous forte agitation magnétique, à hauteur de 5%. La température est progressivement augmentée jusqu'à 130°C pour une évaporation totale du THF. Enfin, le cycle classique d'élaboration et de réticulation de la RTM6 est suivi, pour obtenir un échantillon appelé *oxGANF-RTM6*.

III.3.2.3. Caractérisation de la fonctionnalisation

Les GANF fonctionnalisées ont été analysées par XPS (Fig. III-29 & Tableau III-5) et infrarouge en mode ATR (Fig. III-30).

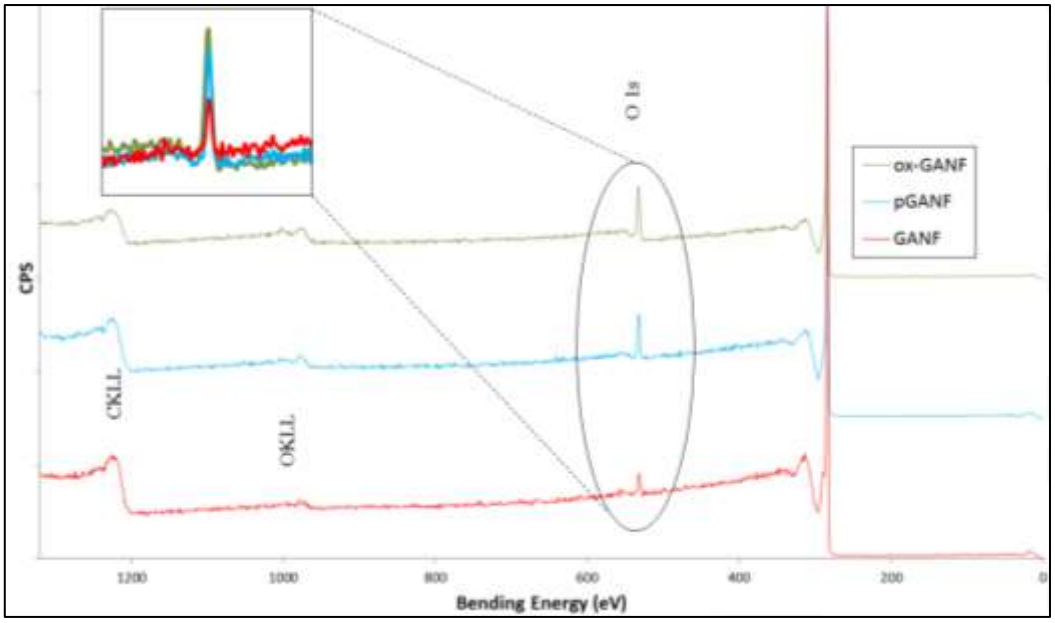


Fig. III-29 – Courbes XPS des GANF fonctionnalisées par traitement acide

	Atomic Concentration (%)	
	O1s	C1s
GANF	2.13	97.87
pGANF	5.49	94.51
ox-GANF	10.76	89.24

Tableau III-5 – Concentrations atomiques (O & C) des GANF fonctionnalisées, déterminées par XPS

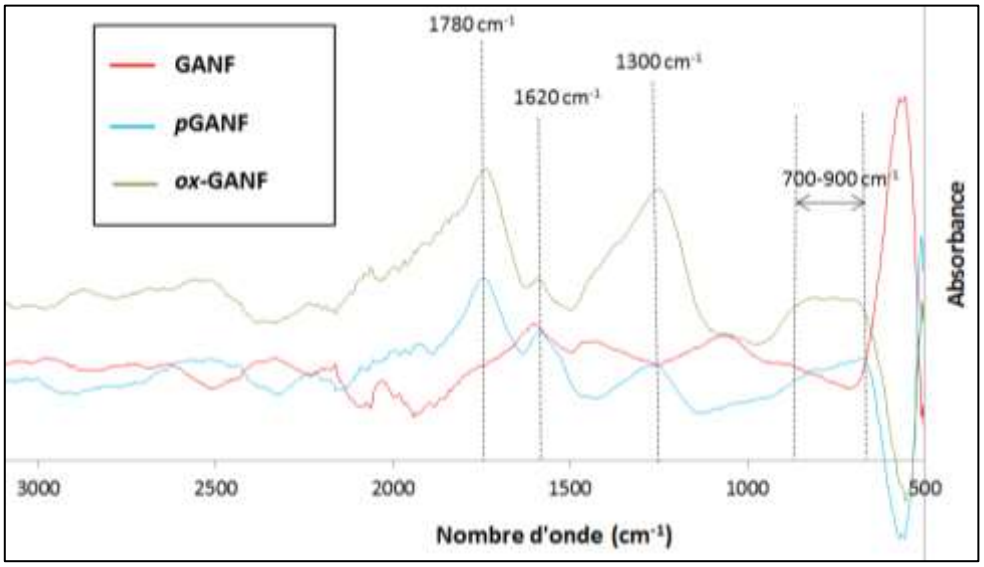


Fig. III-30 – Analyse infrarouge en mode ATR des GANF fonctionnalisées

L'analyse par infrarouge en mode ATR démontre la présence de groupements carbonyles et/ou esters (bandes à 1780 cm^{-1} ; 1620 cm^{-1} ; 1300 cm^{-1}). L'analyse par XPS nous a confirmé quantitativement l'augmentation de la concentration en oxygène dans les *pGANF* (5,49%), et davantage dans les *ox-GANF* (10,76%). Ces résultats nous amènent donc à conclure que la fonctionnalisation de type acide a bien été réalisée.

III.3.2.4. Conductivité thermique

La conductivité thermique des échantillons à base RTM6 résultants a été mesurée et les résultats sont représentés par la Fig. III-31.

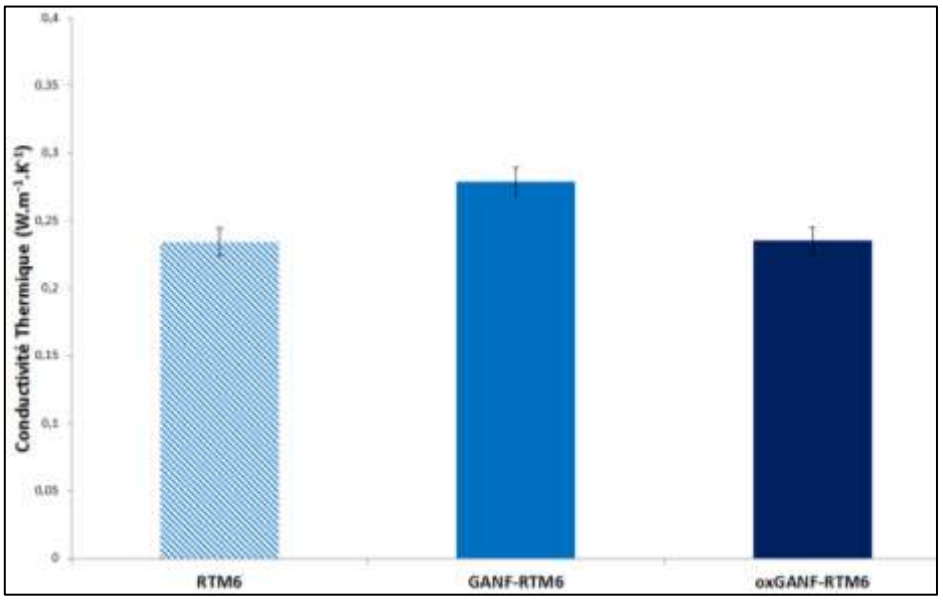


Fig. III-31 – Conductivité thermique d'un nanocomposite après traitement acide

Les résultats de conductivité thermique démontrent un impact négatif de la fonctionnalisation acide sur les GANF. En effet, pour un même taux de charge à environ 5%, l'échantillon *GANF-RTM6* (soit 5% de GANF non-traitées) permet d'augmenter légèrement la conductivité thermique initiale de la RTM6 à environ 0,28 $W.m^{-1}.K^{-1}$, contre 0,235 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour l'échantillon *oxGANF-RTM6*, soit quasiment la conductivité thermique initiale de la résine RTM6. Autrement dit, la fonctionnalisation acide des GANF n'est absolument pas bénéfique pour améliorer la conductivité thermique, mais au contraire, la diminue. En effet, ce type de fonctionnalisation est assez brutal et agressif envers les charges fonctionnalisées. Comme on peut l'observer sur la Fig. III-27, la fonctionnalisation va conduire au greffage de nombreuses fonctions, mais au détriment de la structure cristalline de la nanofibre de carbone. Non seulement, ces greffages s'effectueront sur les défauts existants de la charge, mais la forte acidité de cette synthèse va dégrader davantage la charge, pour greffer encore plus de fonctions (comme observé sur la Fig. III-29 par analyse XPS). La dégradation provoquée par cette synthèse est préjudiciable pour la conductivité thermique. Malgré certaines observations contradictoires, telles que Sun et al.[191] qui ont montré une augmentation de 40% de la conductivité thermique en traitant par acide nitrique des nanofeuillets de graphite, ce type de fonctionnalisation ne semble d'aucune utilité pour atteindre notre objectif. Pour réduire les « résistances thermiques » aux interfaces, une fonctionnalisation moins agressive doit être considérée.

III.3.3. Fonctionnalisation non-covalente

III.3.3.1. Mécanisme de la réaction

Notre première alternative s'est orientée vers une fonctionnalisation de type non-covalente des GANF. Les fonctionnalisations non-covalentes ont été relativement peu étudiées dans la littérature, dans le but d'améliorer la conductivité thermique. L'avantage de ce type de fonctionnalisation par de simples interactions de Van Der Waals, comme illustré par la Fig. III-32, est l'absence de dégradation de la charge.

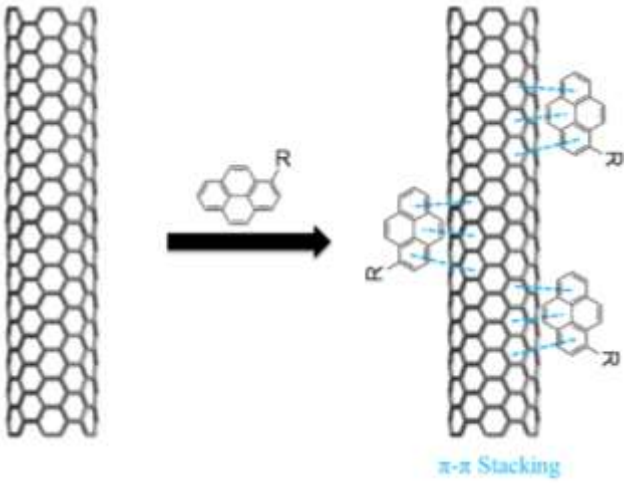
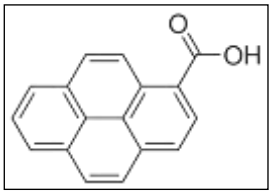


Fig. III-32 – Mécanisme de la fonctionnalisation non-covalente des GANF par PCA



Notre étude de la fonctionnalisation non-covalente a été menée par l'intermédiaire de l'acide 1-pyrènecarboxylique (PCA), ci-contre. La fonctionnalisation a été réalisée sur les GANF, conduisant à des interactions π-π. La procédure suivie est décrite ci-après.

III.3.3.2. Procédé expérimental

Une procédure simple a été suivie pour réaliser cette fonctionnalisation (Fig. III-33).

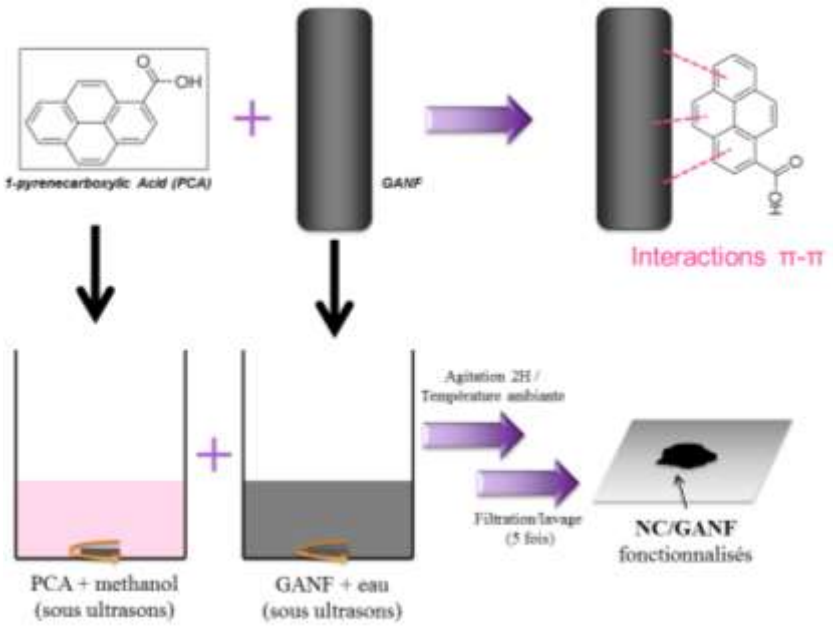


Fig. III-33 – Procédé expérimental de la fonctionnalisation non-covalente des GANF

Le PCA est préalablement dilué dans le méthanol (1 mg PCA pour 3 mL de méthanol). Les GANF sont dispersées à leur tour dans l'eau distillée par sonde ultrason, en respectant $V_{(PCA/methanol)} = ½\ V_{(GANF/eau)}$. La solution PCA/méthanol est alors incorporée à la solution GANF/eau, à température ambiante, et sous agitation magnétique pendant 2H. Les GANF sont alors filtrées et lavées plusieurs fois à l'eau distillée pour enlever toute trace de méthanol. Les filtrats sont récupérés pour analyse, et les GANF fonctionnalisées, appelées *NC/GANF*, sont séchés sous vide à 80°C pendant 48H. Après l'étape de séchage, les *NC/GANF* ont ensuite été dispersées dans une solution de THF par la sonde ultrason. Le mélange est ensuite incorporé à la DGEBA à 80°C, sous forte agitation magnétique, à hauteur de 10%. La température est progressivement augmentée jusqu'à 130°C pour une évaporation totale du THF. Enfin, le cycle classique d'élaboration et de réticulation de la DGEBA est suivi, pour obtenir un échantillon appelé *NC/GANF10*.

III.3.3.3. Caractérisation de la fonctionnalisation

Les *NC/GANF* ont été analysées par MALDI-TOF (Fig. III-34) et spectroscopie UV-Visible (Fig. III-35).

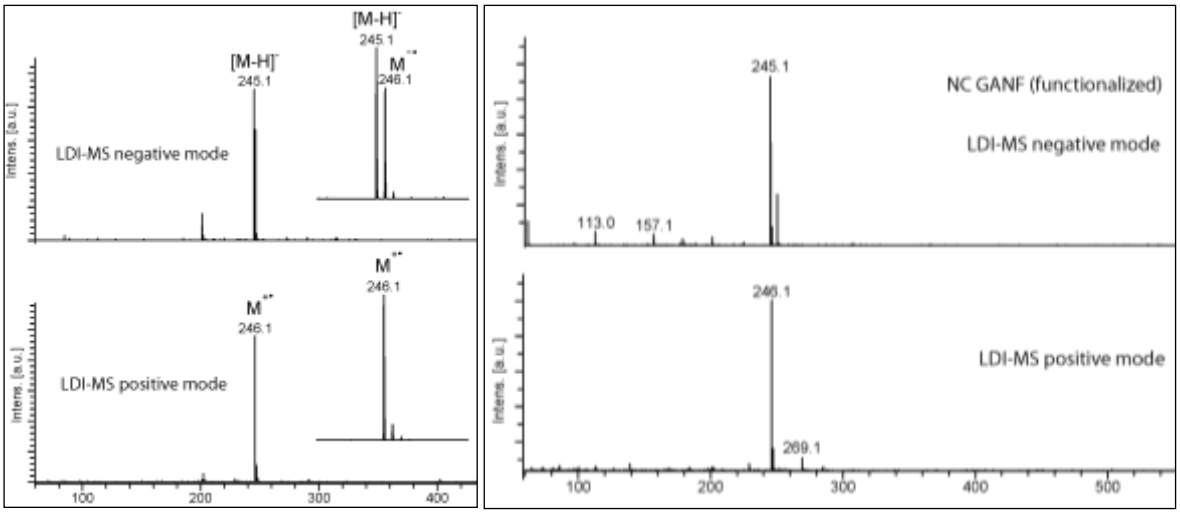


Fig. III-34 – Spectre LDI-MS du 1-PCA [MeOH, environ 1mg/mL] (à g.), et des *NC/GANF* (à d.)

Les analyses par LDI-MS* montrent bien que la signature du PCA à m/z = 245.1 (mode négatif) ou m/z = 246.1 (mode positif) se retrouve sur le spectre LDI-MS des *NC/GANF*. Cela confirme déjà la présence de l'espèce PCA dans les GANF fonctionnalisées.

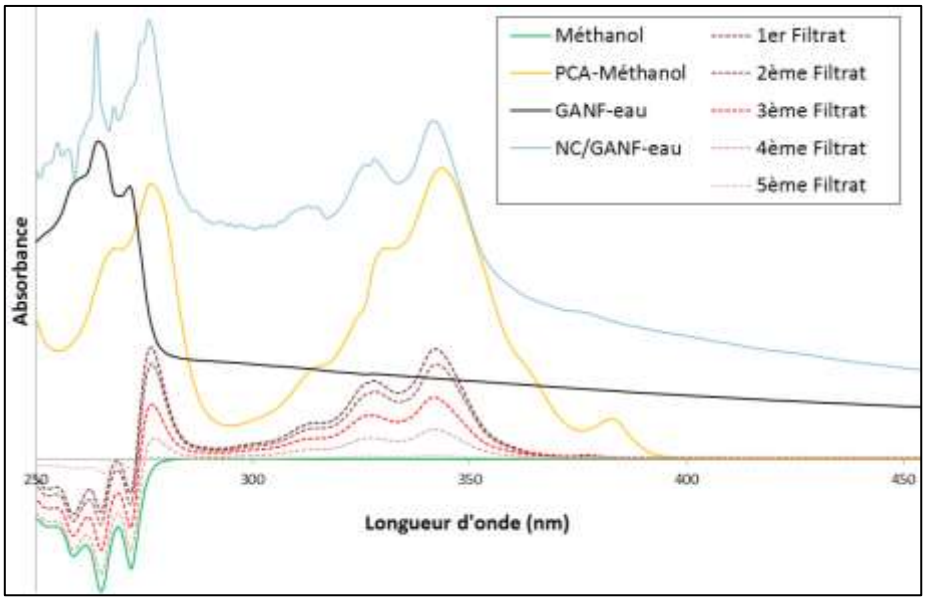


Fig. III-35 – Courbes de spectroscopie UV-Visible des NC/GANF et filtrats

Comme on peut le voir à travers l'analyse par spectroscopie UV-Visible, les *NC/GANF* semblent avoir été correctement fonctionnalisées. En effet, les pics doubles caractéristiques du PCA (265/278 nm & 332/345 nm) sont également observables sur la courbe des *NC/GANF* (courbe bleue clair). L'analyse des différents filtrats (en pointillés), démontrent bien une diminution de la quantité de PCA dans ces filtrats. Autrement dit, les fonctions PCA non-greffées de manière non-covalente aux GANF se retrouvent dans le filtrat, jusqu'à ce que plus aucune fonction PCA ne soit détectée dans le 5ème filtrat. On peut donc supposer que les fonctions PCA observées sur les *NC/GANF* soient adsorbées de manière non-covalente aux

* Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry

GANF, attestant de la réussite de la fonctionnalisation. Ceci est également confirmé par l'intermédiaire de la Fig. III-36, témoignant de la stabilité des NC/GANF dans l'eau après plus d'un mois, contrairement aux GANF non-traitées.

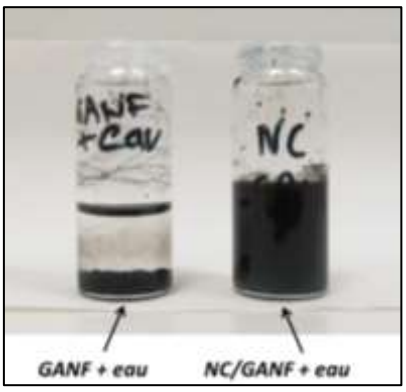


Fig. III-36 – Test de stabilité des GANF et NC/GANF dans l'eau après 1 mois (après ultrasons)

III.3.3.4. Morphologie et conductivité thermique des nanocomposites

L'aspect morphologique du nanocomposite *NC/GANF10* a préalablement été comparé par MEB (Fig. III-37) à celui du nanocomposite équivalent *GANF10*, soit 10%. de GANF non-traitées. La conductivité thermique de ces nanocomposites a ensuite été mesurée par méthode Hot Disk (Fig. III-38).

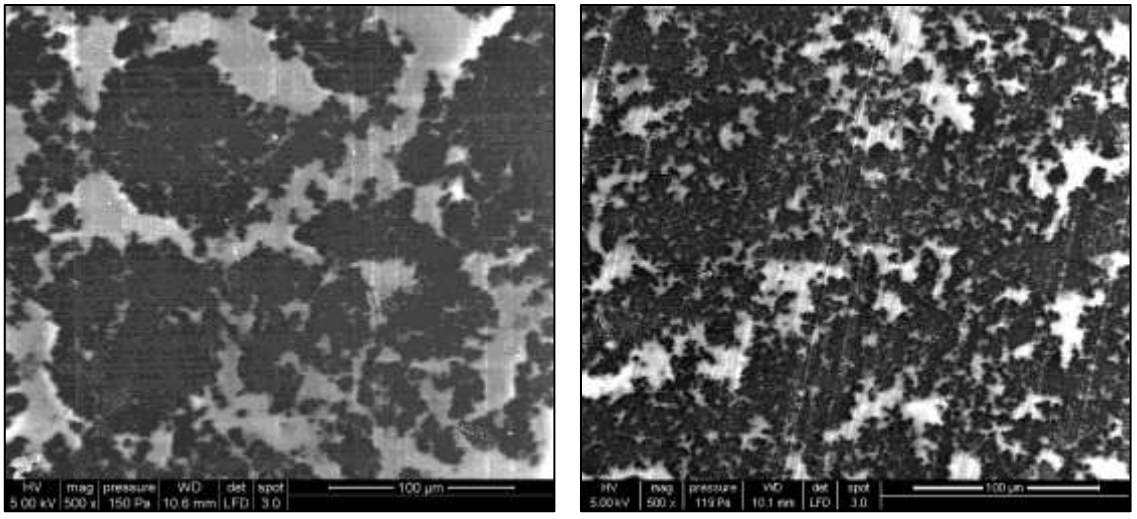


Fig. III-37 – Observations par MEB des échantillons *GANF10* et *NC/GANF10*

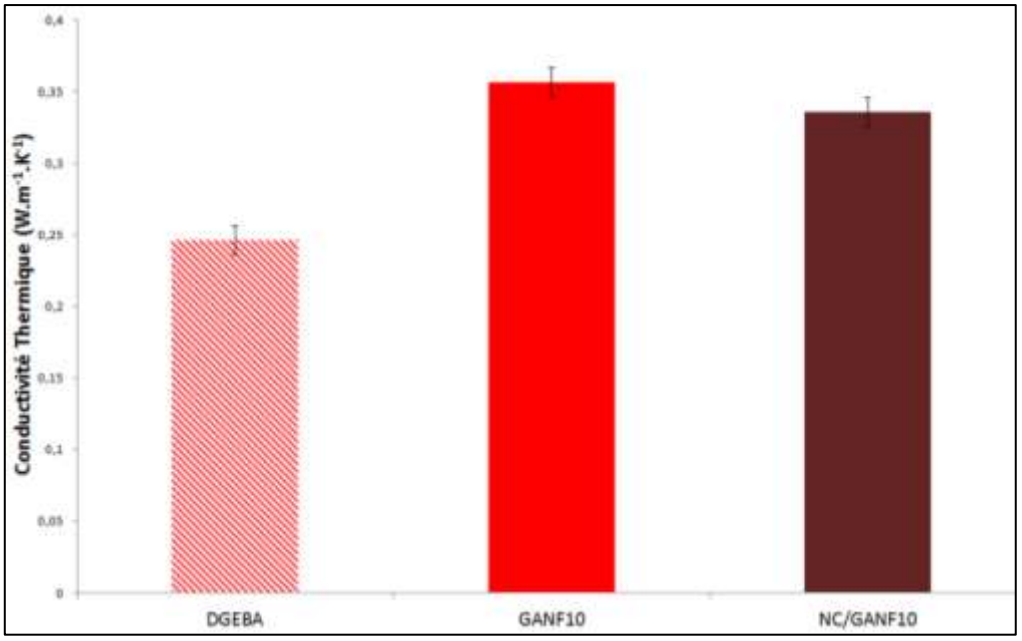


Fig. III-38 – Conductivité thermique du nanocomposite *NC/GANF10*

Les résultats obtenus sur le nanocomposite formulé à partir des GANF fonctionnalisées, soit l'échantillon *NC/GANF10*, montrent avant tout une amélioration de la dispersion des GANF. Cela pouvait être attendu, considérant la nature de la fonction PCA, qui doit contribuer à une certaine compatibilité avec la matrice DGEBA, mais également à limiter la réagrégation des GANF, tout en conservant leur structure intrinsèque. L'impact sur la conductivité thermique est, en revanche, négatif. En effet, la Fig. III-38 nous révèle une conductivité thermique plus faible (0,33 $W.m^{-1}.K^{-1}$) que le nanocomposite *GANF10*, avec les charges non-traitées (0,35 $W.m^{-1}.K^{-1}$). Ces résultats peuvent paraître surprenants de prime abord, mais peuvent également confirmer l'interprétation et l'hypothèse émises en section III.3.1, sur l'impact de la dispersion sur la conductivité thermique.

La fonction PCA va aider à compatibiliser les GANF et la DGEBA, mais ce genre d'interface peut finalement être considéré comme préjudiciable pour la conductivité thermique. La fonctionnalisation non-covalente permet d'améliorer la dispersion des GANF, conduisant à une augmentation des interfaces GANF/DGEBA et ainsi davantage de diffusion de phonons. De plus, en regardant plus près l'interface charge/matrice après fonctionnalisation, on peut supposer que les interactions π-π entre GANF et PCA ne sont pas particulièrement efficaces pour transférer les vibrations thermiques de la charge vers la matrice, et inversement. En effet, les molécules de PCA ne sont pas liées de manière covalente à la charge, et ne permettront de transférer ainsi qu'une petite partie des vibrations thermiques diffusant dans la nanofibre. Lazarenko et al.[192] parlent de « résistance thermique de contact » entre la charge et le polymère.

Par conséquent, la fonctionnalisation non-covalente est une méthode intéressante pour améliorer la dispersion des nanotubes ou nanofibres de carbone dans une matrice, ou d'autres propriétés, telle que la conductivité électrique[193] (dépendant de l'état de dispersion). La conductivité thermique, en revanche, répond à d'autres critères. Certains auteurs ont néanmoins montré de bonnes améliorations de la conductivité thermique, grâce à la fonctionnalisation non-covalente, tels que Cao et al.[164] ou Teng et al.[166] (Partie I.4.7.2). On peut émettre l'hypothèse que la fonctionnalisation non-covalente est plus efficace sur de

longues ou grandes charges, avec un grand facteur de forme, tels que les nanofeuillets de graphène par exemple[194]. Comme nous l'avons démontré de manière théorique, la taille et le facteur de forme des charges sont des paramètres essentiels pour la conductivité thermique, et on peut théoriquement penser que chaque traitement ou fonctionnalisation puisse impacter plus ou moins différemment la conductivité thermique, en fonction des paramètres intrinsèques de la charge (taille, facteur de forme, etc…). Pour terminer ces recherches préalables sur les GANF, une dernière fonctionnalisation de type « covalente » pourrait être une méthode plus efficace que les deux précédentes et est étudiée ci-après.

III.3.4. Fonctionnalisation de Friedel-Crafts des GANF

III.3.4.1. Mécanisme de la réaction

Notre dernière option de fonctionnalisation s'est ainsi portée sur une fonctionnalisation covalente de type Friedel-Crafts. Cette fonctionnalisaiton nous permettra de vérifier l'impact du caractère covalent sur la conductivité thermique. De plus, la fonctionnalisation de Friedel-Crafts est une méthode relativement douce, consistant à greffer une fonction sur un site aromatique (ici les GANF), dont le mécanisme est illustré par les Fig. III-39 et Fig. III-40.

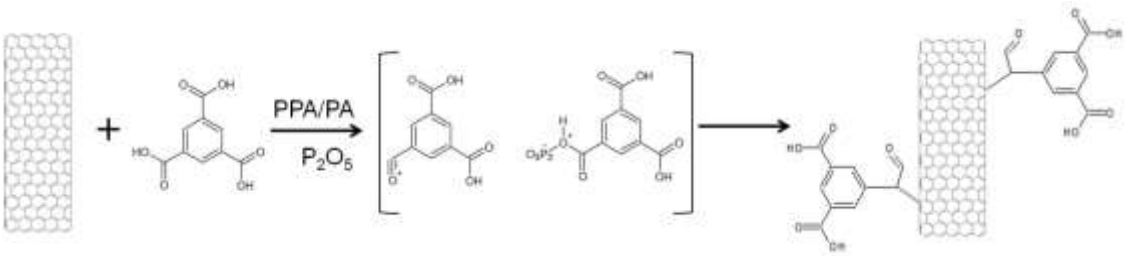


Fig. III-39 – Mécanisme de la fonctionnalisation de Friedel-Crafts avec la BTC par éléments phosphorés

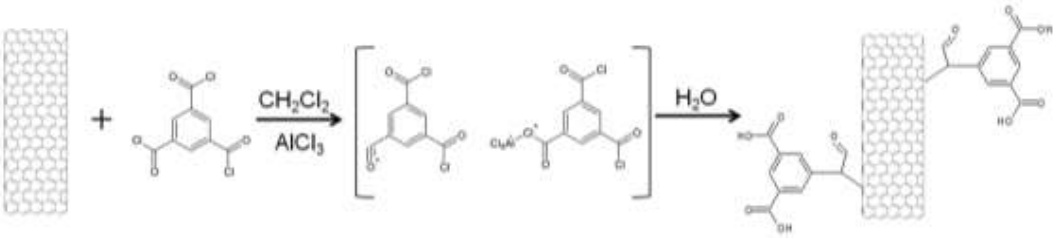
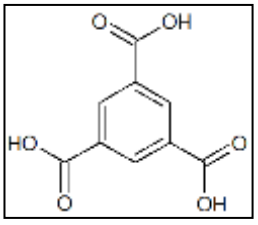


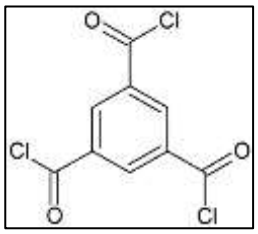
Fig. III-40 – Mécanisme de la fonctionnalisation de Friedel-Crafts avec la BTC par éléments chlorés



Cette fonctionnalisation a donc été choisie comme alternative à la fonctionnalisation acide, qui ne devrait théoriquement pas dégrader la nature cristalline de la fibre, en ne greffant les fonctions que sur les défauts pré-existants sur les GANF. D'après Yang et al.[195], la synthèse par éléments phosphorés sur des CNT, illustrée par la Fig. III-39, leur a permis d'améliorer la conductivité thermique de 684%, par l'intermédiaire de la fonction acide benzenetricarboxylique (BTC) ci-contre.

III.3.4.2. Procédé expérimental

La procédure de fonctionnalisation par des éléments phosphorés est illustrée par la Fig. III-41. Dans un flacon, les GANF sont mélangées à la BTC (ratio 1:1) et au P_2O_5, le tout étant dispersé dans l'acide polyphosphorique (PPA), à moins de 6%. Le milieu est ensuite placé sous argon, pour une synthèse en milieu anhydre et sous atmosphère inerte. La température est alors progressivement augmentée jusqu'à 100°C pendant 2H. Ensuite, 10 mL d'acide phosophorique (PA) sont ajoutées au mélange. La température est ensuite augmentée lentement et par palier jusqu'à 130°C, pendant 24H. Le mélange est alors filtré, puis les GANF fonctionnalisées, appelées *BTC/GANF*, sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée et à l'acétone (plusieurs heures) pour éliminer tous les résidus. Les *BTC/GANF* sont enfin séchées à 80°C sous vide pendant 48H.



Les résultats peu encourageants, présentés par la suite, nous ont amenés à considérer une autre synthèse en parallèle, par éléments chlorés. En suivant une synthèse de Friedel-Crafts plus « classique » (Fig. III-40), la fonctionnalisation est effectuée à partir du trichlorure benzenetricarbonyl [BTC(Cl)] ci-contre, dans du dichlorométhane à 40°C, avec le chlorure d'aluminium comme catalyseur. Le procédé expérimental est exactement le même que pour la synthèse avec les éléments phosphorés. Les GANF fonctionnalisées par cette méthode sont donc appelées *BTC(Cl)/GANF*.

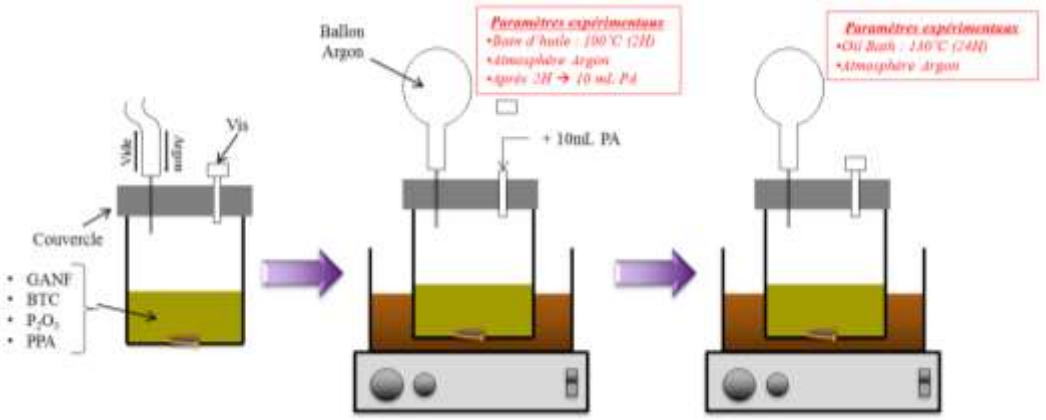


Fig. III-41 – Procédé expérimental de la fonctionnalisation Friedel-Crafts des GANF par éléments phosphorés

III.3.4.3. Caractérisation de la fonctionnalisation

De nombreuses techniques d'analyse ont été utilisées pour caractériser cette fonctionnalisation. Toutes les analyses ne seront pas détaillées dans cette partie ; plus précisément, les techniques de spectroscopie UV-Visible, FTIR, ou encore MALDI-TOF ont été utilisées, sans résultat concret. En effet, les analyses par spectroscopie UV-visible et ATR n'ont montré aucun changement, ni signe particulier traduisant la fonctionnalisation. L'analyse par MALDI a toutefois révélé certains pics pouvant correspondre partiellement à la fonction BTC entière, partiellement à la fonction BTC greffée.

L'analyse par XPS nous a permis, dans un premier temps, d'évaluer quantitativement le degré de fonctionnalisation (Fig. III-42 et Tableau III-6), et la spectroscopie Raman nous a permis de comparer nos résultats avec l'article réféfrence (Fig. III-43).

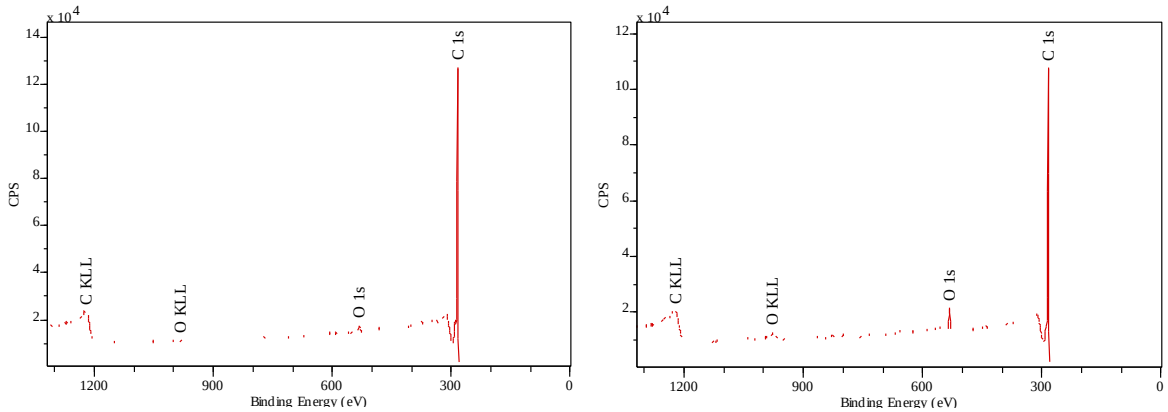


Fig. III-42 – Courbes XPS des GANF (à g.) et BTC/GANF (à d.)

	Concentration atomique (%)	
	O1s	C1s
GANF	2.1	97.9
BTC/GANF	3.57	96.43
BTC(Cl)/GANF	4.21	95.79

Tableau III-6 – Concentrations atomiques (O & C) des GANF, BTC/GANF & BTC(Cl)/GANF, déterminées par XPS

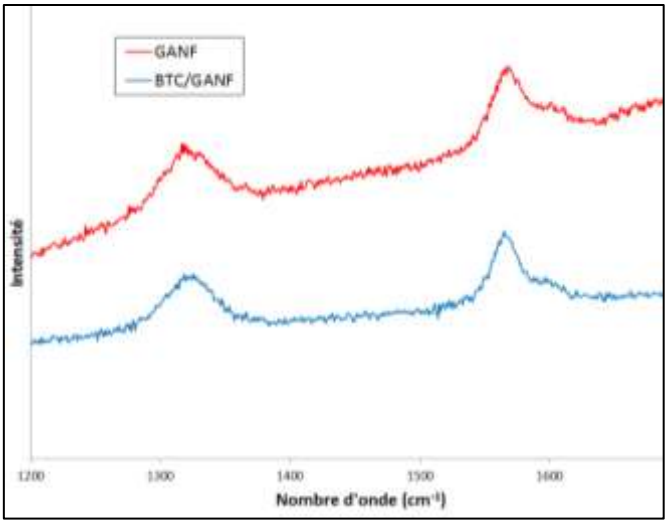


Fig. III-43 – Courbes des GANF et BTC/GANF obtenues par spectroscopie Raman

Les résultats obtenus par spectroscopie Raman ne montrent aucune différence entre les *GANF* non-traitées et les *BTC/GANF*, tendant à prouver l'échec de la fonctionnalisation, tout comme la spectroscopie UV-Visible, la FTIR ou encore l'ATR. Les résultats par XPS, en revanche, montrent une légère augmentation de la concentration atomique en oxygène (multipliée par 2), qui est relativement faible comparée à la concentration obtenue après traitement acide (multipliée par 5). D'après l'analyse par XPS, le taux de fonctionnalisation serait donc d'environ 3,5% et 5,1% pour respectivement *BTC/GANF* et *BTC(Cl)/GANF*.

L'analyse par TGA ci-dessous (Fig. III-44), semble plus ou moins confirmer les observations faites par XPS, soit un taux de fonctionnalisation d'environ 2,4% et 5,7% pour respectivement *BTC/GANF* et *BTC(Cl)/GANF*. Ces résultats sont admis en tenant compte de la perte massique à environ 380°C, où l'on peut observer une sorte de palier. On constate une

dégradation plus avancée pour les GANF fonctionnalisées, pouvant être attribuée à la fonction BTC (moins stable thermiquement).

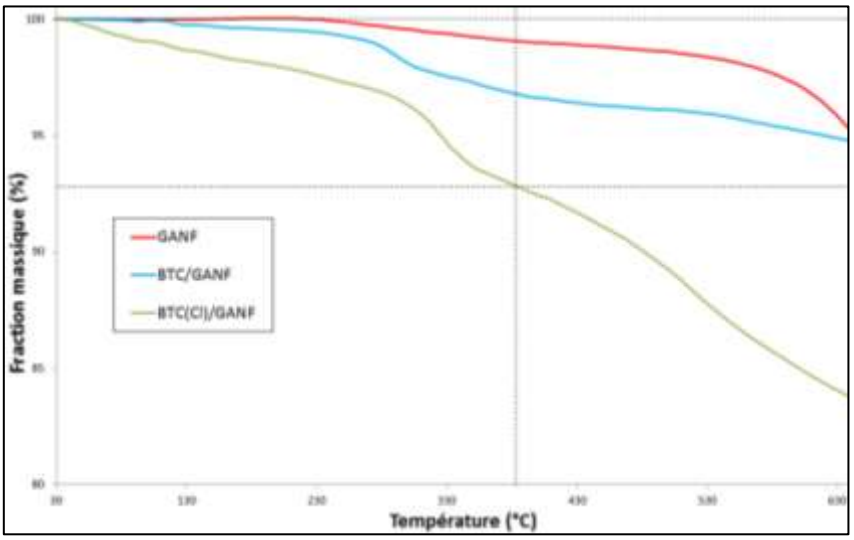


Fig. III-44 – Courbes TGA des GANF, BTC/GANF et BTC(Cl)/GANF (10K/min ; azote)

Les résultats obtenus par les analyses par TGA, XPS, MALDI montrent une certaine fonctionnalisation des GANF. Cependant, on peut considérer que les taux de fonctionnalisation obtenus sont très faibles comparés à celui obtenu par Yang et al.[195] (soit environ 20%). De nombreuses raisons peuvent être évoquées, tels que certains paramètres expérimentaux (quantités, conditions de température et atmosphériques, etc…).

III.3.5. Fonctionnalisation de Friedel-Crafts des CNT

III.3.5.1. Mécanisme & procédure expérimentale

Suite aux résultats obtenus pour la fonctionnalisation de Friedel-Crafts des GANF, nous avons souhaité réitérer cette fonctionnalisation sur les charges initialement utilisées dans l'article de Yang et al.[195] (les CNT), dans le but d'obtenir un taux de fonctionnalisation plus important. Pour cela, la même procédure expérimentale par éléments chlorés avec les mêmes paramètres que pour les GANF (III.3.4) a été utilisée ici pour les charges de CNT. Les charges CNT ainsi fonctionnalisées de manière covalente par la BTC sont appelées *CNT/BTC(Cl)*.

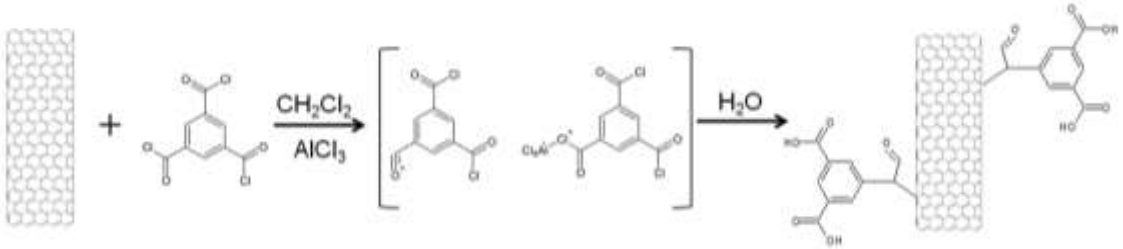


Fig. III-45 – Mécanisme de la fonctionnalisation de Friedel-Crafts des CNT par BTC

III.3.5.2. Caractérisation de la fonctionnalisation

De nombreuses analyses ont été effectuées pour les *CNT/BTC(Cl)*, et sont partiellement représentées ci-dessous (Fig. III-46, Fig. III-47 & Fig. III-48) ; le reste étant en *annexes*.

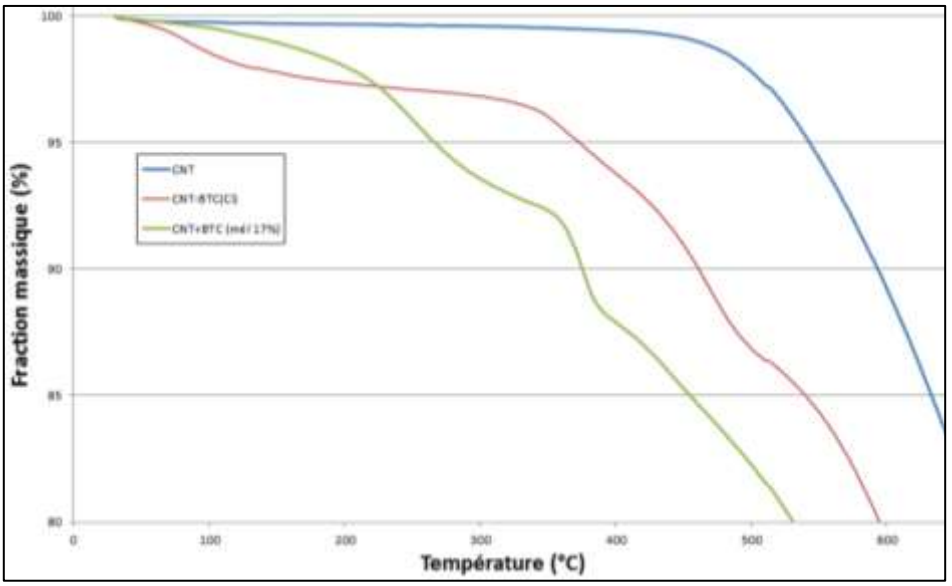


Fig. III-46 – Analyse par TGA des *CNT/BTC*

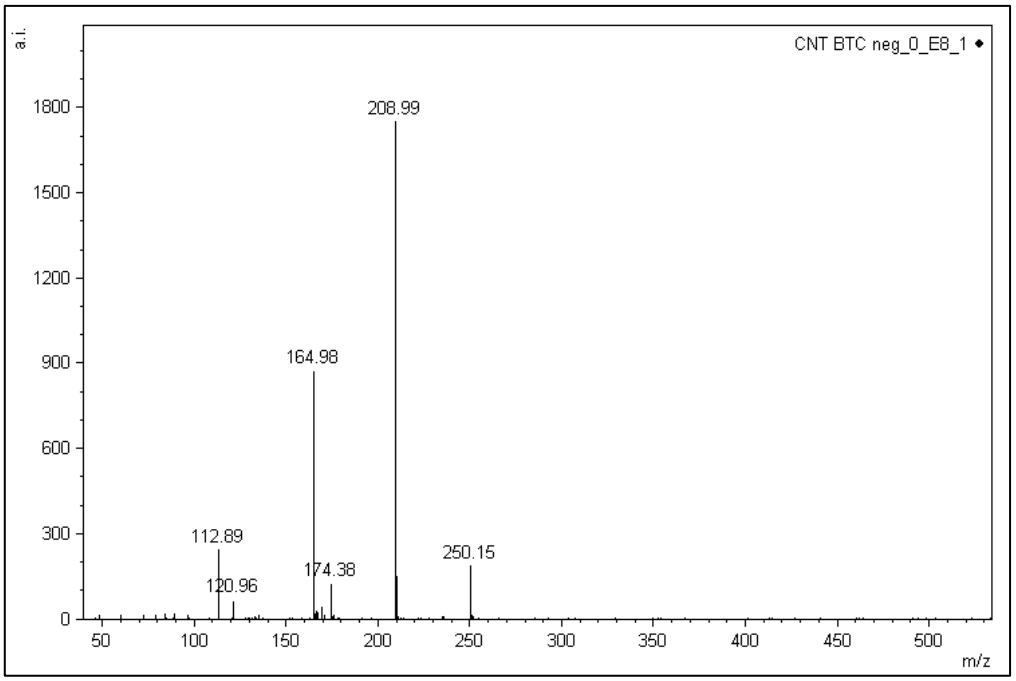


Fig. III-47 – Spectre SALDI-MS des *CNT/BTC(Cl)* enregistré en mode négatif.

	Concentration Atomique (%)		
	C 1s	O 1s	Cl 2p
CNT	88.5	3.25	8.05
CNT/BTC(Cl)	89.3	4.10	6.65

Fig. III-48 – Analyse par XPS des CNT/BTC(Cl)

Les analyses par TGA démontrent définitivement la présence de fonctions BTC dans les *CNT/BTC(Cl)*, mais toujours avec un taux bien plus faible que dans la littérature (environ 13%), bien que difficile à déterminer d'après cette courbe. La courbe verte représente un simple mélange de CNT avec 17% de BTC, simplement broyés et mélangés sous forme de poudre. Comme on peut le constater, il y a un certain décalage de la courbe rouge vers les hautes températures. De plus, la courbe rouge n'a pas exactement la même allure que la courbe verte, pouvant témoigner d'une certaine modification de la BTC, i.e. une éventuelle fonctionnalisation covalente. Les analyses par MALDI ont également conduit à des résultats similaires aux GANF, i.e. les fonctions BTC sont présentes, et ressortent sur le diagramme sous plusieurs formes, confirmant la fonctionnalisation. Par contre, les analyses par XPS semblent confirmer un taux de fonctionnalisation très faible, avec un taux en oxygène bien inférieur à celui attendu.

En complément, des analyses par spectroscopie Raman, FTIR, ou encore EDS ont été réalisées (*annexes*). Les analyses par spectroscopie n'ont montré aucun résultat significatif. Les analyses par EDS ont confirmé les résultats obtenus par XPS. Nous émettons donc l'hypothèse selon laquelle la fonctionnalisation aurait partiellement réussie, à la fois de manière covalente et non-covalente, mais avec un taux de fonctions greffées très faible. Si tel est le cas, il se peut que certains paramètres expérimentaux doivent être modifiés ou que les CNT utilisés aient très peu de défauts, limitant fortement le taux de fonctionnalisation. Nous avons toutefois souhaité étudié l'impact de ce faible taux de fonctionnalisation sur la conductivité thermique. Une étude beaucoup plus approfondie serait nécessaire pour développer et améliorer cette synthèse. Malgré tout, deux échantillons ont été élaborés ; le premier avec 5% de CNT et le second avec 5% de *CNT/BTC* (Fig. III-49).

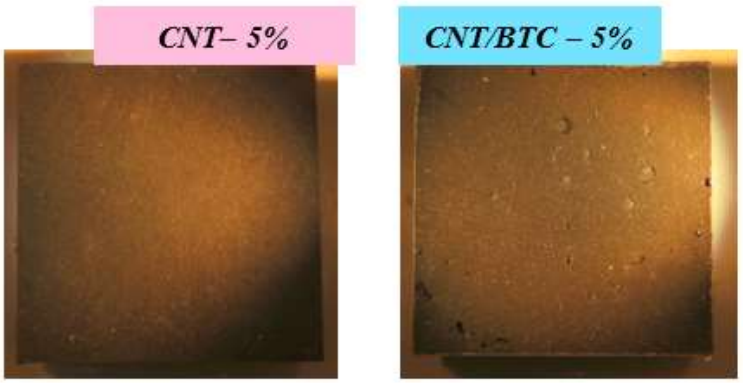


Fig. III-49 – Échantillons *CNT-5%* (à g.) et *CNT/BTC-5%* (à d.)

III.3.5.3. Résultats de conductivité thermique

La conductivité thermique de ces nanocomposites a ensuite été mesurée par méthode Hot Disk (Fig. III-56) :

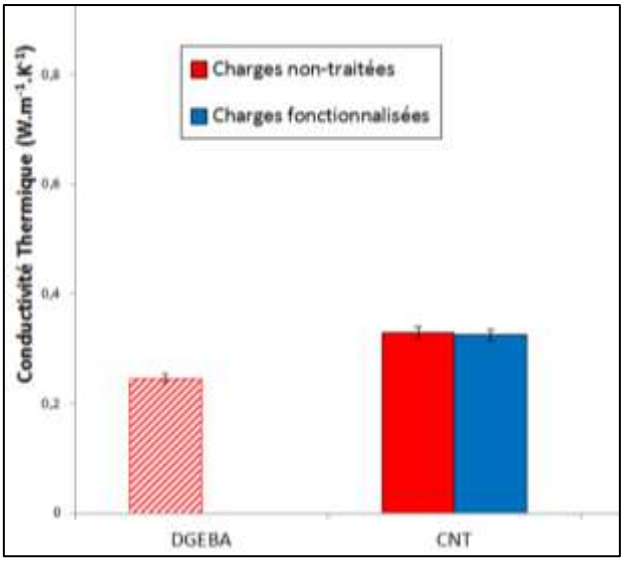


Fig. III-50 – Résultats de conductivité thermique du nanocomposite *CNT/BTC-5%*

Comme on peut le constater, la fonctionnalisation de Friedel-Crafts sur les CNT n'a eu aucun impact sur la conductivité thermique. En effet, la conductivité thermique du nanocomposite avec des CNT fonctionnalisés est quasiment la même que celle du nanocomposite avec les CNT non-traités. Une discussion plus détaillée est proposée en partie V.5.4.

III.3.6. Discussion des résultats

Comme nous avons pu le voir dans cette partie III.3, les premières recherches sur les GANF n'ont pas apporté d'amélioration significative de la conductivité thermique. Plusieurs autres charges de la littérature présentent de meilleurs résultats que ceux obtenus ici.

Comme elle est souvent mentionnée dans la littérature, l'interface charge/matrice semble être un paramètre clé dans l'amélioration de la conductivité thermique. En se focalisant sur différents types de fonctionnalisation, nous avons cherché à améliorer cette interface, dans le but d'améliorer la conductivité thermique. La première fonctionnalisation étudiée, la fonctionnalisation acide, a présenté de gros inconvénients pour la conductivité thermique. Malgré une fonctionnalisation efficace avec un taux relativement important, la conductivité thermique s'est vue réduite au niveau de celle de la résine époxy non-chargée. Très agressive, la fonctionnalisation acide va partiellement détruire la structure cristalline des GANF au profit de fonctions carboxyliques et/ou alcool. Or, comme nous l'avons vu dans la partie théorique, la cristallinité est très probablement un des paramètres les plus importants pour la conductivité thermique.

D'autre part, la fonctionnalisation non-covalente s'est révélée être également très efficace, notamment pour disperser les GANF. Cependant, les observations qui ont pu être faites dans cette étude se rapportent à celles faites pour l'étude de l'impact de la dispersion. En d'autres termes, bien que non-dégradable et particulièrement efficace, la nature non-covalente de la fonctionnalisation crée des interfaces et améliore la dispersion. Peut-être

bénéfique pour d'autres types de charges ou d'autres propriétés, elle n'apporte cependant rien pour les GANF en termes de conductivité thermique.

Enfin, la fonctionnalisation de Friedel-Crafts, permettant un greffage covalent sur les GANF ou les CNT, semblait théoriquement être la plus intéressante d'un point de vue thermique. Relativement douce et non destructrice, cette fonctionnalisation devrait se porter uniquement sur les défauts préexistants des nanoparticules. Une meilleure compatibilité charge/matrice devrait ainsi améliorer la conductance thermique à l'interface. Cependant, les résultats obtenus pour les CNT soumis à ce traitement ne sont pas encourageants. Aucun changement n'a été observé sur la conductivité thermique, probablement dû au très faible taux de fonctionnalisation. Il est toutefois difficile de conclure sur l'impact général de cette fonctionnalisation sur la conductivité thermique, qui peut être plus ou moins différent en fonction de la charge traitée ; cet aspect est étudié plus loin, en partie V.5.

L'impact de la dispersion des GANF dans la matrice a été étudié. Plusieurs techniques d'élaboration et de dispersion ont été utilisées pour obtenir différents états de dispersion. Cette étude a permis de démontrer qu'une meilleure dispersion des GANF n'entraîne pas nécessairement une meilleure conductivité thermique du matériau nanocomposite. Les gros agrégats de GANF (ou de charges en général), peuvent être hypothétiquement représentés comme une seule grosse particule, d'un point de vue de la conductivité thermique. En d'autres termes, au sein des agrégats, seules des interfaces GANF/GANF peuvent être observées. En améliorant la dispersion, il est possible que l'augmentation de la distance moyenne inter-particulaire entre les GANF soit préjudiciable pour la conductivité thermique. Les interfaces GANF/matrice sont relativement mauvaises, se comportant comme une sorte de « résistance thermique ». La dispersion n'est par conséquent pas le paramètre principal sur lequel il faut se focaliser.

Dans ce contexte, les études réalisées jusqu'ici ne semblent pas justifier le choix des GANF comme charge idéale pour améliorer la conductivité thermique. En effet, les recherches menées sur ces charges semblent montrer que la marge d'amélioration de la conductivité thermique est relativement faible. De plus, plusieurs paramètres intrinsèques aux GANF, tels que la longueur, la structure, le facteur de forme, etc… ne semblent pas être idéaux, d'après l'étude théorique que nous avons réalisée. Pour le vérifier, une étude comparative avec d'autres particules est indispensable pour s'orienter correctement sur le choix des charges.

III.4. Comparaison et combinaison de charges conductrices thermiques

III.4.1. Echantillons élaborés

III.4.1.1. Avec le noir de carbone (CB)

Plusieurs charges ont donc été étudiées alternativement aux GANF, dans le but de vérifier quelle charge serait la plus adaptée pour améliorer la conductivité thermique. Pour commencer, le noir de carbone (CB) a été utilisé. Le CB est notamment utilisé pour ses propriétés de conductivité électrique. Cet aspect de la charge est relativement intéressant pour les objectifs secondaires de la thèse, par rapport à l'amélioration de la conductivité électrique. Cette charge sera donc principalement utilisée pour cet objectif secondaire, mais son impact sur la conductivité thermique sera également étudié.

Des échantillons ont donc été réalisés dans la DGEBA à 5%, 10% et 15%, par simple agitation magnétique. L'échantillon *CB15* est représenté ci-dessous en Fig. III-52. Comme on peut le voir les échantillons ne sont pas parfaitement homogènes, présentant des fissures ou des porosités. Cela est particulièrement visible pour l'échantillon *CB15*, présentant une très grande viscosité lors de sa mise en œuvre. En effet, comparés aux GANF, les particules de CB conduisent à une augmentation bien plus rapide de la viscosité lors de leur incorporation dans la matrice époxy.

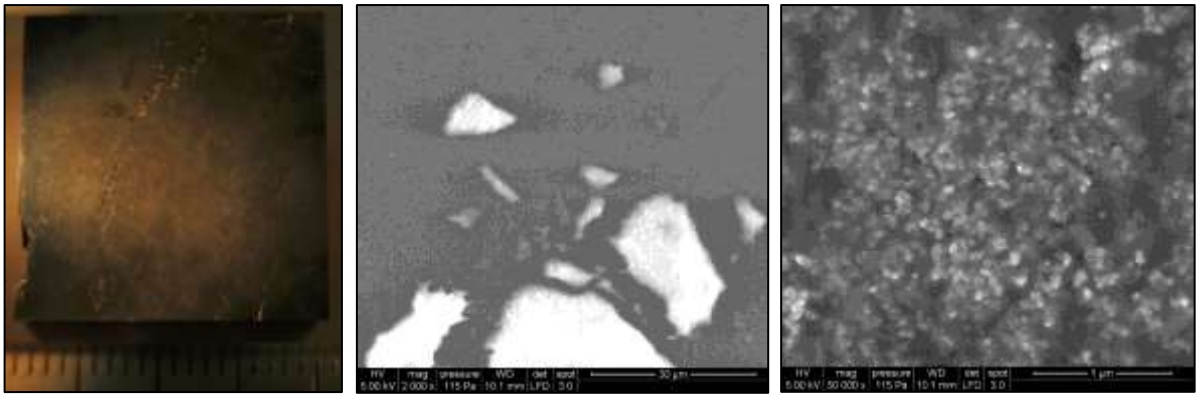


Fig. III-51 – Echantillon *CB15* (à g.) et observations MEB de l'échantillon *CB10* (au centre et à d.)

Les observations par MEB se sont révélées être particulièrement difficiles pour les échantillons à base de CB. Comme on peut le constater sur l'image centrale de la Fig. III-51, l'état de dispersion est difficile à qualifier, même si l'on constate des zones vides de charges (en clair). À droite, un cliché à fort grossissement nous permet de distinguer plus ou moins bien les particules de CB.

III.4.1.2. Avec le dioxyde de titane (TiO_2)

Les oxydes métalliques ne sont pas très étudiés dans la littérature pour leur impact sur la conductivité thermique. Certaines études témoignent de quelques améliorations, mais ne

révèlent rien d'exceptionnel. Pour s'en assurer, nous avons choisi d'étudier l'impact de nanoparticules de TiO_2 sur la conductivité thermique, par l'intermédiaire des échantillons *TiO_2(5)* et *TiO_2(10)*, avec respectivement 5% et 10%.

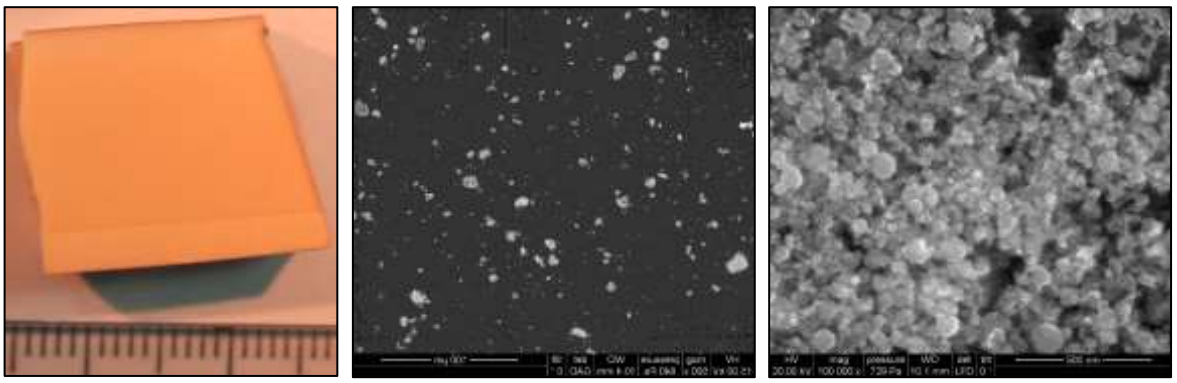


Fig. III-52 – Echantillon *TiO_2(10)* (à g.) et observations MEB de l'échantillon *TiO_2(10)* (au centre et à d.)

Comme on peut l'observer sur l'image de gauche de la Fig. III-52, l'échantillon *TiO_2(10)* présente une sorte de séparation de phase, avec une mince couche légèrement plus claire en bas de l'échantillon. Cela provient d'une sédimentation partielle des particules de *TiO_2* durant le processus de réticulation. Cette observation nous amène à une modification de la fraction massique des échantillons nanocomposites élaborés, soit *TiO_2(5)* à environ 3% et *TiO_2(10)* à environ 7%, car nos échantillons ont été prélevés dans la partie plus sombre, i.e. moins concentrée. Les observations MEB nous donnent un aperçu de la morphologie des charges de *TiO_2* et un état de dispersion relativement moyen, avec quelques agrégats (toutefois moins importants que pour les GANF).

III.4.1.3. Avec les nanotubes de carbone (CNT)

Comme décrit dans la bibliographie, les nanotubes de carbone semblent être des candidats particulièrement intéressants pour la conductivité thermique, d'un point de vue théorique. En effet, dotés d'une conductivité thermique intrinsèque d'environ 3 000 $W.m^{-1}.K^{-1}$, les CNT ont très vite fait l'objet de recherches approfondies pour améliorer la conductivité thermique de nanocomposites. Afin de vérifier ces propos et pour servir de référence complémentaire, des nanocomposites à base de MWCNT ont été réalisés, à 5% et 10%.

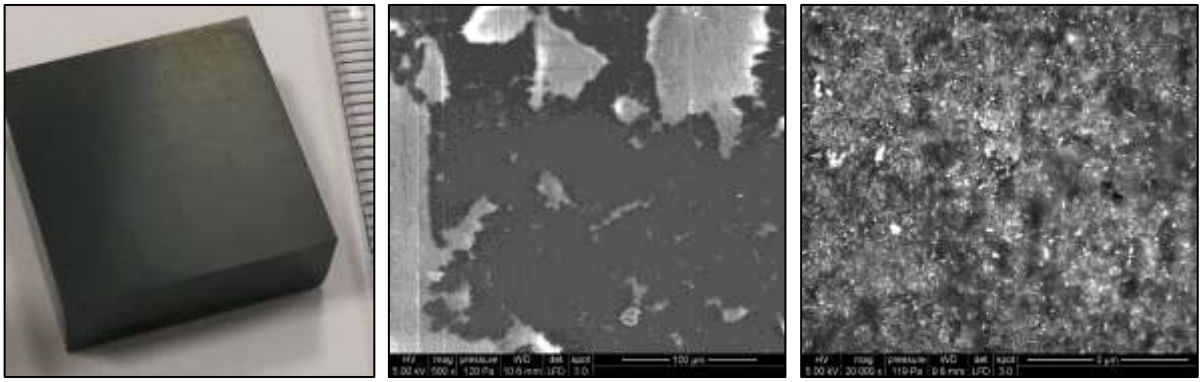


Fig. III-53 – Echantillon *CNT5* (à g.) et observations MEB de l'échantillon *CNT10* (au centre et à d.)

L'échantillon *CNT5* a été parfaitement élaboré, comme on peut le voir sur la Fig. III-53, présentant une certaine homogénéité à l'échelle macroscopique. On peut toutefois noter une certaine porosité pour l'échantillon *CNT10*, probablement due à une viscosité relativement élevée lors de sa mise en œuvre.

III.4.1.4. Avec le nitrure de bore (BN)

Très étudié également dans la littérature, le nitrure de bore (BN) est particulièrement intéressant pour la conductivité thermique. Cette charge a fait l'objet de nombreuses études, et permet d'optimiser la conductivité thermique. En revanche, il semblerait qu'une fraction massique très importante (> 30%) soit requise pour augmenter considérablement la conductivité thermique. Pour vérifier l'impact des particules de BN sur nos systèmes, des échantillons *NB482* et *NB501*, à 10% et 15% chacun, ont pu être respectivement élaborés à partir des grades HeBoFill-482 et -501 (deux morphologies différentes) ; à noter toutefois, que l'échantillon NB501-15% n'a pas pu être analysé suite à des aléas expérimentaux. Les grades HeBoFill-482 et -501 sont détaillés en *annexes*.

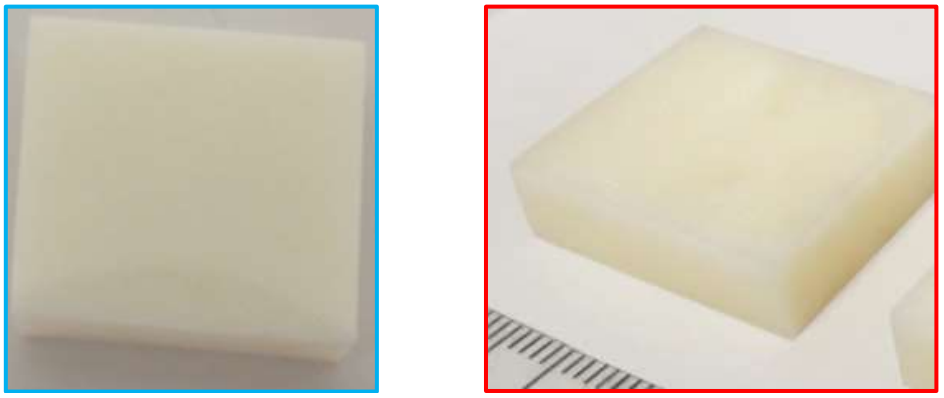


Fig. III-54 – Echantillon *NB482-10%* (à g.) et *NB501-10%* (à d.)

Comme on peut l'observer sur la Fig. III-55, des analyses par MEB ont été conduites sur les deux échantillons nanocomposites de BN. On peut constater que les deux nanofeuillets de BN sont relativement différents. Alors que les nanofeuillets NB482 sont relativement petits et fins, les nanofeuillets NB501 sont plus grands et plus larges. De plus, les charges NB501 sont bien dispersées dans la matrice, sans présence d'agrégats, tandis que les charges NB482 s'agglomèrent sous forme de petits agrégats de quelques centaines de microns. D'autre part, en observant de plus près la dispersion des charges NB501, on peut éventuellement distinguer une certaine orientation des particules. Comme l'analyse par MEB a été effectuée perpendiculairement au plan de l'échantillon, on peut émettre l'hypothèse que ces nanofeuillets NB501 sont principalement orientés dans le plan de l'échantillon.

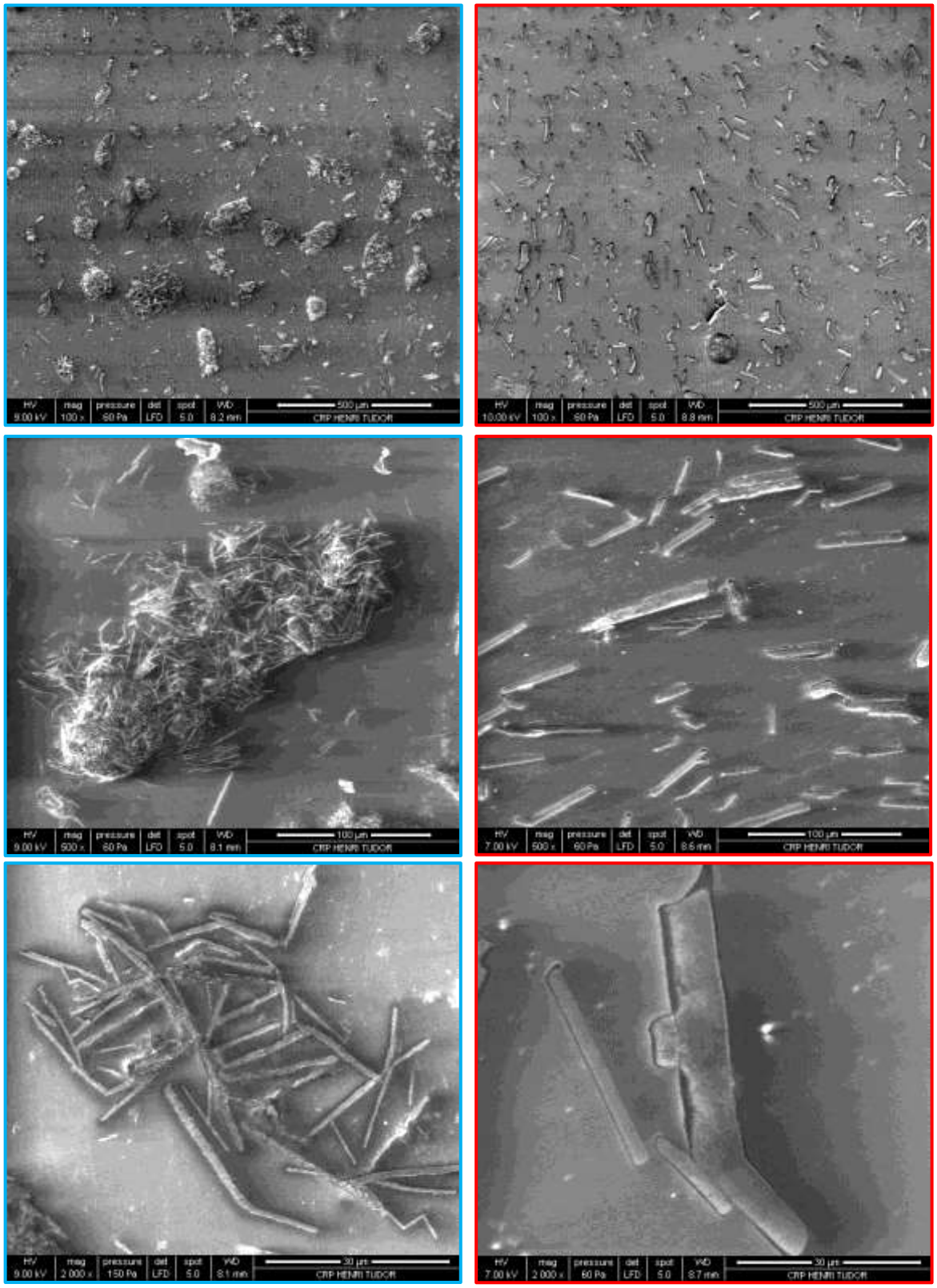


Fig. III-55 – Observations MEB des échantillons *NB482-10%* (à g.) et *NB501-10%* (à d.)

III.4.1.5. Avec le graphite expansé (EG)

Le graphite expansé est également une charge pouvant contribuer à améliorer la conductivité thermique[196]. Résultant d'un empilement de feuillets de graphène (voir partie II.1.2.2), le graphite expansé présente certains avantages structuraux, tel que le facteur de forme. Les propriétés intrinsèques et une étude plus approfondie sur l'EG sont plus amplement détaillées en 0. Des nanocomposites à 5% et 10% ont été préalablement réalisés dans le cadre de cette étude.

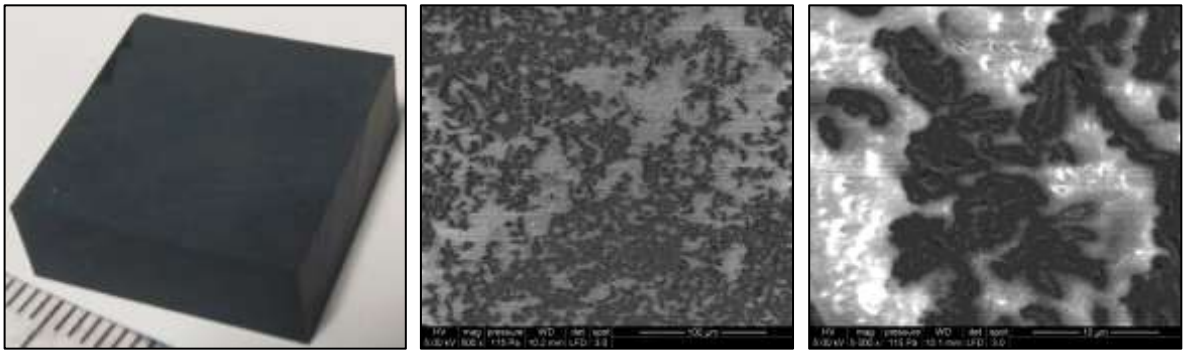


Fig. III-56 – Echantillon *EG10* (à g.) et observations MEB de l'échantillon *EG10* (au centre et à d.)

Les nanocomposites EG ont présenté un certain avantage au niveau de la viscosité du mélange lors de l'élaboration notamment, qui a été évaluée comme la plus faible de toutes les charges étudiées ici ; des mesures plus précises sont détaillées en partie IV.4.1.1. De plus, on constate que la dispersion des charges EG est relativement bonne, sans agrégat apparent.

III.4.1.6. Combinaisons de charges

En complément, plusieurs nanocomposites avec des combinaisons de charges ont été élaborés, dans l'espoir d'observer une quelconque synergie sur la conductivité thermique. Les principaux échantillons sont représentés en Fig. III-57. Quasiment toutes les combinaisons possibles ont été élaborées, avec un taux de charge final dans le nanocomposite égal à 10%. Pour les combinaisons de deux charges, on aura donc 5% de chaque charge. Par exemple, pour l'échantillon *GANF/CB*, on aura 5% de GANF et 5% de CB. De même pour les nanocomposites à trois charges, on aura environ 3,33% de chaque charge. D'autres combinaisons de charges avec EG sont présentées dans la partie IV.3.1.

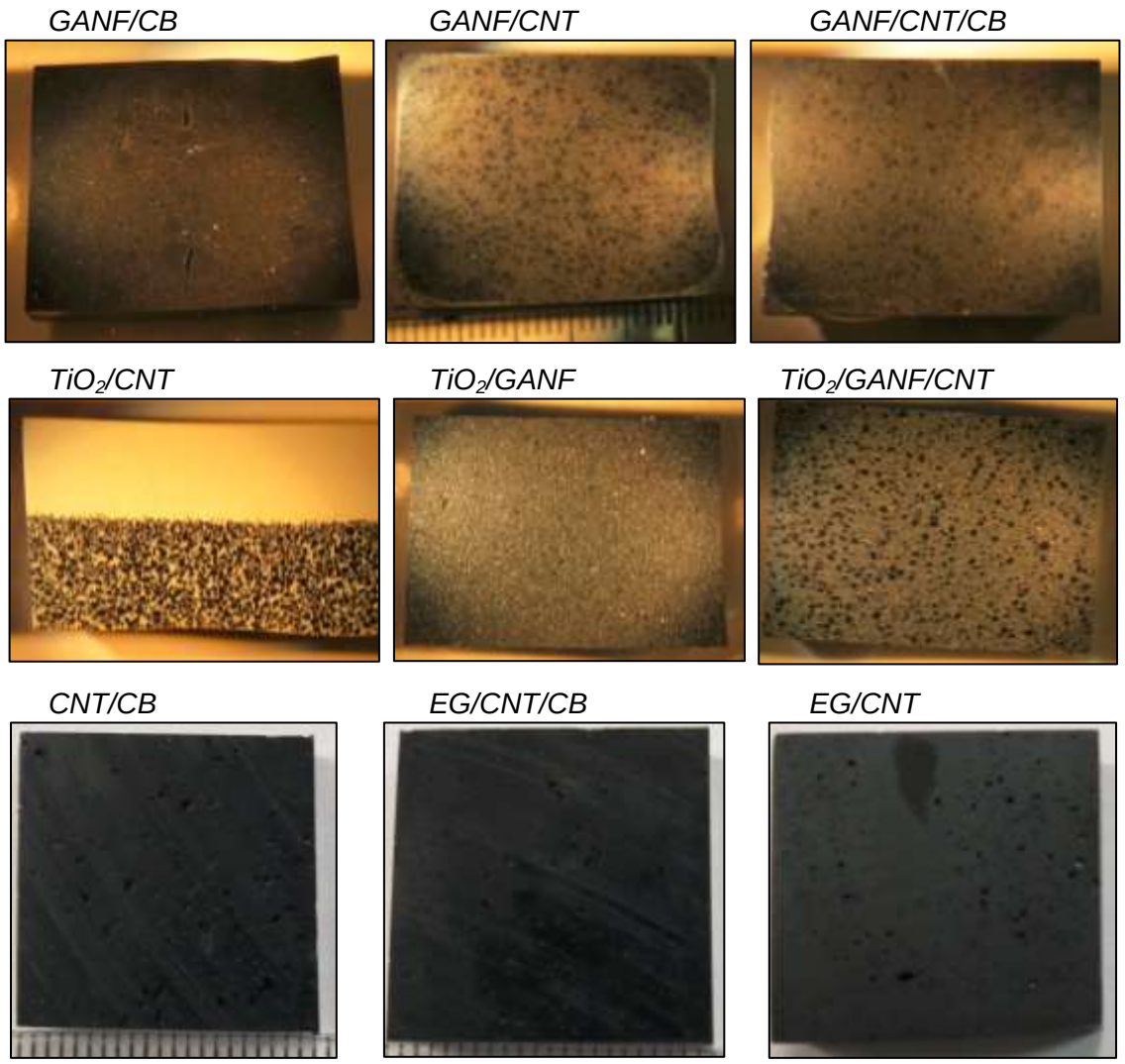


Fig. III-57 – Nanocomposites élaborés à partir de combinaisons de charges

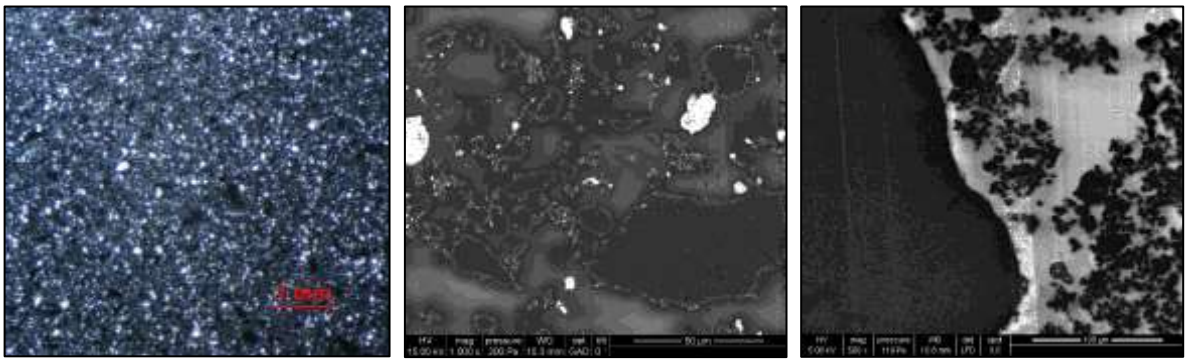


Fig. III-58 – Observation par microscopie optique (à g.) et par MEB (au centre) de l'échantillon *TiO_2/GANF/CNT* et par MEB (à d.) de l'échantillon *GANF/CNT*

Les analyses par microscopie optique et MEB nous ont permis d'observer la morphologie de ces nanocomposites. La plupart des échantillons présents sur la Fig. III-57, montrent déjà de gros agrégats à l'échelle macroscopique, et l'analyse par MEB semble presque superflue. On constate que le CB forme de très gros agrégats généralement, comme dans l'échantillon *GANF/CB* par exemple (Fig. III-58), et que les CNT restent également agrégés (de taille moyenne), dans tous les échantillons où ils sont présents. Malgré cela, nos échantillons peuvent être considérés comme relativement représentatifs de la formulation à cette échelle exceptée pour l'échantillon *TiO_2/CNT*, qui a conduit à une sédimentation des CNT combinés au TiO_2. Cet échantillon n'est illustré ici qu'à titre indicatif et ne sera pas étudié davantage. Pour ne pas surcharger le manuscrit, les images MEB de ces combinaisons ont été volontairement omises, ne présentant que peu d'intérêt. La Fig. III-59 ne représente ici que les observations par microscopies optique et MEB de l'échantillon *TiO_2/GANF/CNT*. En effet, par MEB, nous pouvons constater que les nanoparticules de TiO_2 se retrouvent aux interfaces entre les agrégats carbonés (partiellement GANF, partiellement CNT) et la matrice. Cette structuration est relativement semblable à celle des *NC/GANF* (III.3.3), où les interactions π-π assurent la compatibilité entre les charges carbonées et la matrice. Les analyses par MEB deviennent relativement complexes avec de telles élaborations, notamment en présence de CB. Il n'est alors pas toujours possible d'obtenir un aperçu de la morphologie du nanocomposite.

III.4.2. Conductivité thermique

III.4.2.1. Charges seules

La conductivité thermique de chaque nanocomposite a été évaluée par méthode Hot Disk. Les résultats pour chaque type de charge sont illustrés par la Fig. III-59.

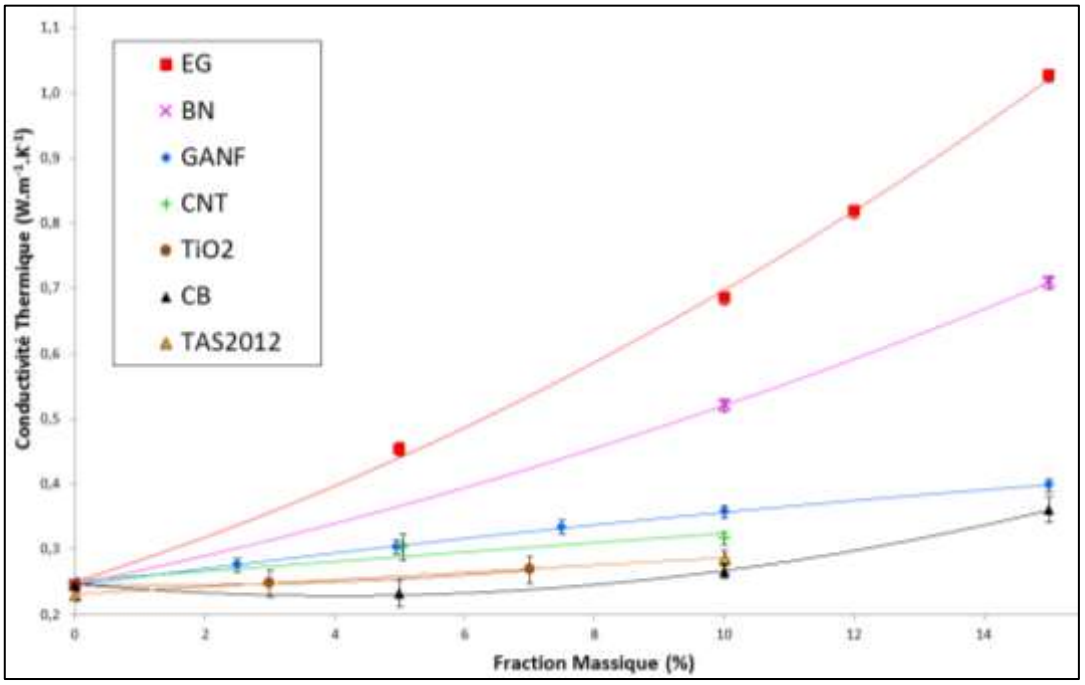


Fig. III-59 – Conductivité thermique des nanocomposites en fonction de la fraction massique et de la charge

III.4.2.2. Combinaison de charges

La Fig. III-60 illustre les résultats de conductivité thermique pour des combinaisons de deux types de charges, et la Fig. III-61 pour les combinaisons de trois charges.

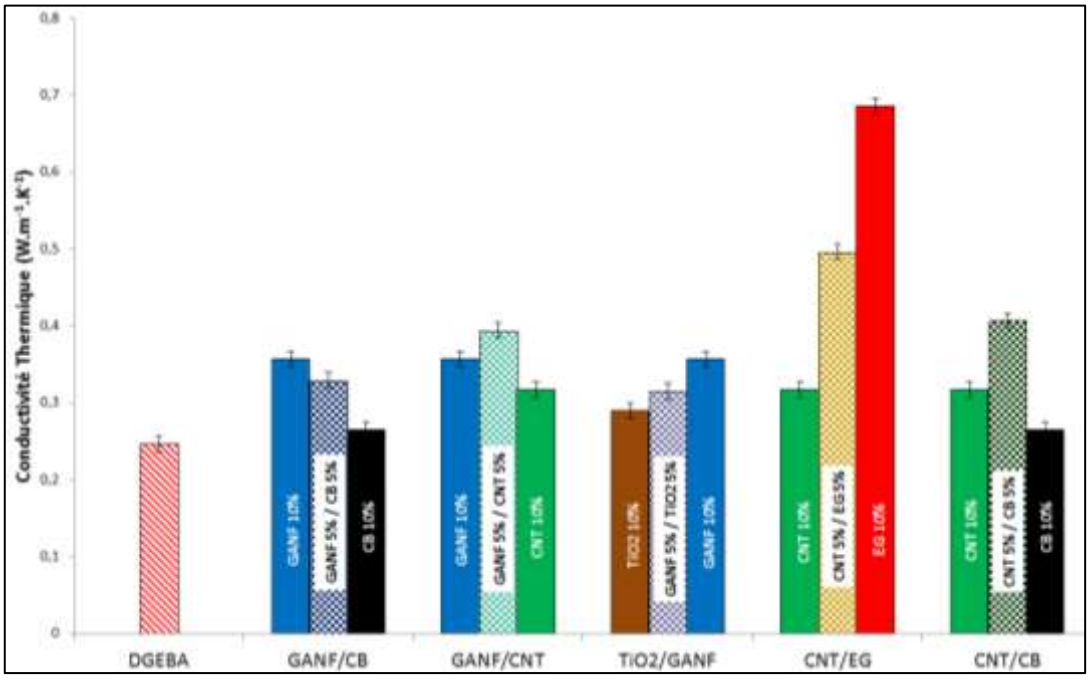


Fig. III-60 – Conductivité thermique des nanocomposites avec combinaison de deux types de charges

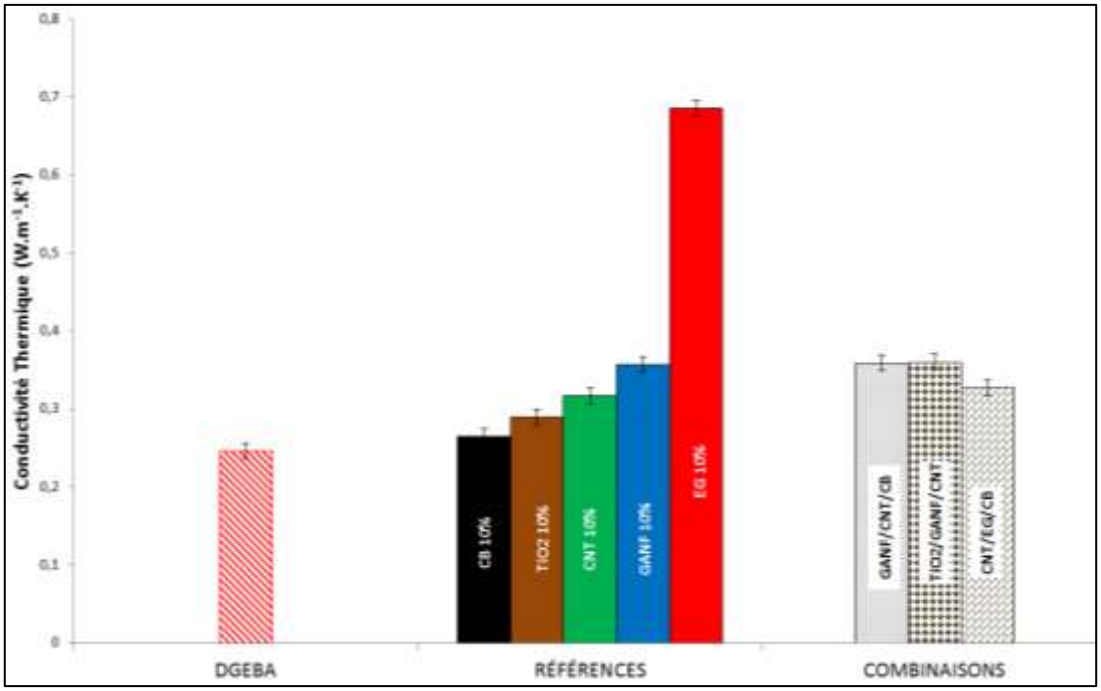


Fig. III-61 – Conductivité thermique des nanocomposites avec combinaison de trois types de charges

III.4.2.3. Discussion des résultats

Les différentes charges étudiées et de leurs combinaisons nous ont permis d'avoir un aperçu plus large de la conductivité thermique dans les nanocomposites, en fonction de la nature des charges et par rapport à nos références de départ. Certes, comme nous avons pu le constater dans la partie III.4.1.6, les échantillons nanocomposites élaborés ne sont pas parfaitement homogènes, avec de nombreux gros agrégats dans certains cas. Néanmoins, cette étude préliminaire nous a permis d'évaluer dans un premier temps quelle(s) charge(s) serai(en)t la(les) plus adapté(es) pour améliorer la conductivité thermique.

La Fig. III-59 fait clairement ressortir l'EG comme la charge la plus adaptée. En effet, à 10%, un nanocomposite *EG10* donne une conductivité thermique environ 3 fois plus grande que la résine DGEBA, soit 0,69 $W.m^{-1}.K^{-1}$. D'après ces résultats, elle est de loin la meilleure charge. Comme attendu, les particules de CB et TiO_2 n'apportent que très peu en termes de conductivité thermique, voire moins que la référence de TAS (TAS2012). Le CB montre certes une petite amélioration au-delà de 15%, mais la viscosité du mélange lors de la mise en œuvre nous a immédiatement contraints à laisser cette charge de côté. Les CNT, charges potentiellement intéressantes d'après la littérature, ne présentent ici qu'une très faible amélioration, confirmant la plupart des articles traitant du même sujet. Les gros agrégats et les mauvais états de dispersion n'en sont même pas la cause principale, car une petite étude annexe nous a montré que, même en dispersant correctement les CNT et en cassant les agrégats par sonde ultrason, la conductivité thermique n'est que faiblement améliorée. Cette étude ne sera pas davantage détaillée ici. Ainsi, toutes ces charges ne sont pas intéressantes pour notre étude, avec des résultats inférieurs aux nanocomposites GANF, excepté pour les nanocomposites EG.

Pour les nanocomposites BN, on observe une certaine amélioration de la conductivité thermique par rapport aux nanocomposites GANF notamment (multipliée par un facteur 2). Les résultats sont relativement cohérents avec la littérature en termes d'amélioration, nécessitant en général un taux supérieur à 30% pour obtenir de très bonnes améliorations. Les résultats observés pour les nanocomposites BN sont ceux obtenus à partir du NB482, décrit en III.4.1.4. En effet, l'échantillon *NB482-10%* nous donne une conductivité thermique (0,52 $W.m^{-1}.K^{-1}$) supérieure au *NB501-10%* (0,42 $W.m^{-1}.K^{-1}$). En observant de plus près les images obtenues par MEB (Fig. III-55), on peut considérer ce résultat comme surprenant, car la particule NB501 est plus longue et plus large que la NB482. Cependant, comme expliqué précédemment, l'éventuelle orientation des charges NB501 peut partiellement expliquer une conductivité thermique plus faible dans l'échantillon *NB501-10%*, car la mesure a été effectuée perpendiculairement à cette orientation. Par ailleurs, d'après les fiches techniques des charges BN (*annexes*), les particules NB482 possèdent une surface spécifique plus grande que le NB501, qui peut également être un paramètre très important. Combinée avec un facteur de forme plus grand, la surface spécifique ou la mauvaise interface visible sur la Fig. III-55 (image de la 3^{e} ligne à droite) pourrait expliquer cette différence de conductivité thermique pour les nanocomposites BN.

Les Fig. III-60 et Fig. III-61 résument les résultats obtenus pour certaines combinaisons de charges. Comme on peut le constater, aucune combinaison ne permet d'atteindre une conductivité thermique comparable à celle d'*EG10*. On dénote toutefois une légère synergie pour les combinaisons à base de CNT, tels que *GANF/CNT* ou *CNT/CB*. Le gain en terme de conductivité thermique reste infime comparé à EG, mais nécessite d'être précisé. Quant aux combinaisons à trois charges, aucun résultat significatif ne mérite de s'y attarder.

III.4.3. Conductivité électrique

III.4.3.1. Charges seules

Les conductivités électriques de chaque nanocomposite ont également été mesurées et résumées dans la Fig. III-62.

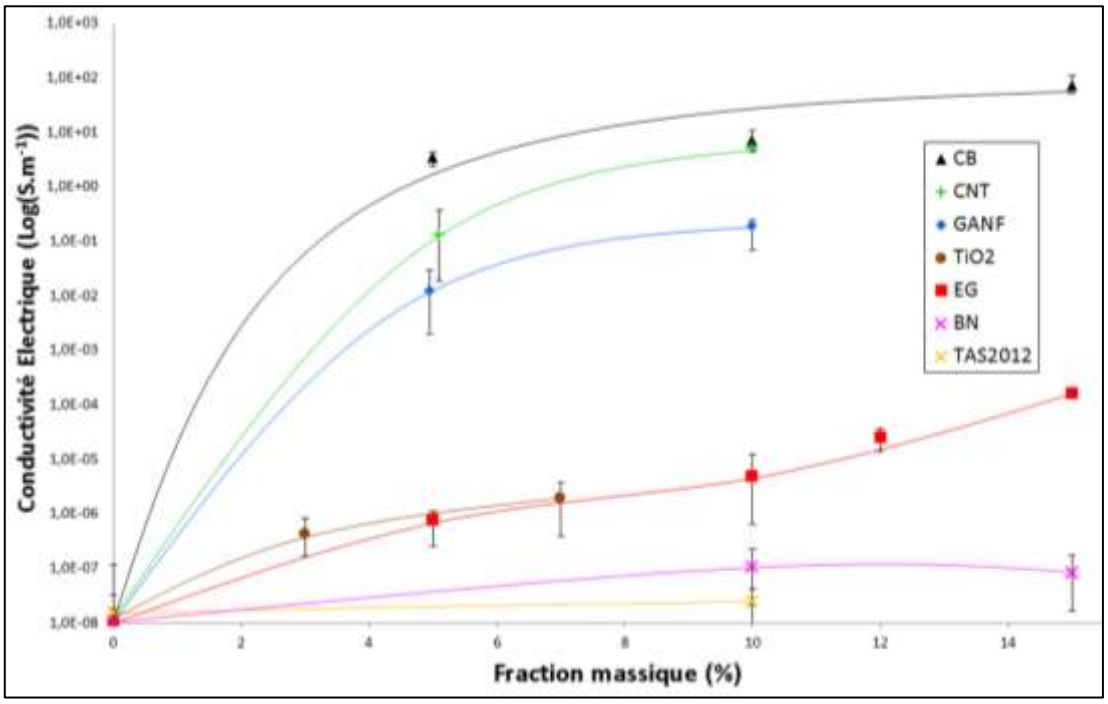


Fig. III-62 – Conductivité électrique des nanocomposites en fonction du taux massique et de la charge

III.4.3.2. Combinaison de charges

La Fig. III-63 illustre les résultats de conductivité électrique pour des combinaisons de deux types de charges, et la Fig. III-64 pour les combinaisons de trois charges.

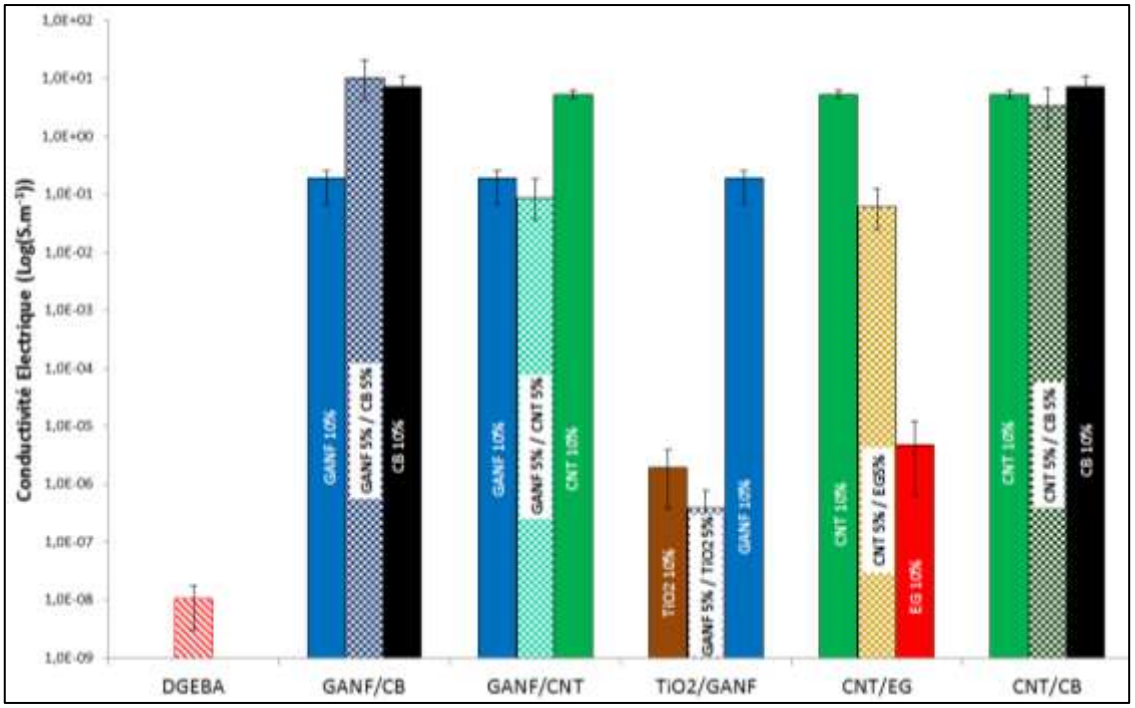


Fig. III-63 – Conductivité électrique des nanocomposites avec combinaison de deux types de charges

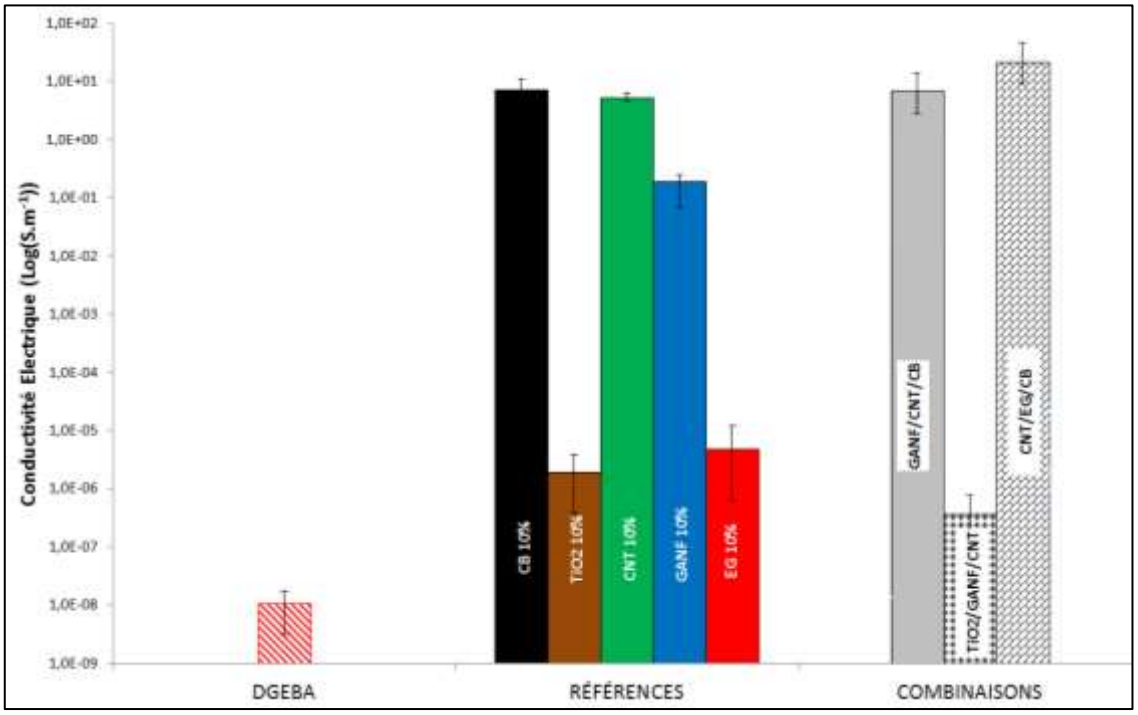


Fig. III-64 – Conductivité électrique des nanocomposites avec combinaison de trois types de charges

III.4.3.3. Discussion des résultats

Les résultats de conductivité électrique montrent une tendance inverse par rapport à la conductivité thermique. En effet, les charges les plus conductrices thermiquement (EG et BN) se révèlent être les plus faibles électriquement. On ne peut toutefois pas en faire une généralité, car certaines charges peuvent posséder les deux propriétés. Néanmoins, ces résultats expérimentaux nous permettent une fois de plus de montrer la différence entre les mécanismes de conductivités thermique et électrique. Pour le cas du nitrure de bore, sa structure électronique ne présente aucune délocalisation d'électrons (présenté plus amplement en Fig. V-29), lui conférant une conductivité électrique relativement faible. De plus, on observe bien sur le graphique les seuils de percolation pour les échantillons CB, CNT ou GANF, s'étendant sur plusieurs ordres de grandeurs (échelle logarithmique).

Les nanocomposites à base de TiO_2 donnent également une conductivité électrique très faible, et ne semblent donc adapté pour aucune des deux propriétés de conductivité. Les GANF de références présentent ici de relativement bonnes conductivités électriques. Ces résultats peuvent être surprenants par rapport à l'échantillon de référence *TAS2012*, censé être issu de la même formulation. Le changement de résine peut en être une des causes. Les CNT donnent également de bons résultats, légèrement supérieurs aux GANF. Enfin, le CB est définitivement la meilleure charge étudiée pour améliorer la conductivité électrique. En effet, même avec seulement 5%, un nanocomposite *CB5* possède une conductivité électrique supérieure à tous les autres échantillons, quelle que soit la fraction massique.

Tout comme pour la conductivité thermique, les combinaisons de charges n'apportent aucune réelle synergie pour la conductivité électrique. On peut toutefois mentionner l'échantillon *CNT/EG/CB* qui nous donne la meilleure conductivité électrique obtenue jusqu'ici, soit un ordre de grandeur de plus que *CB10*, la meilleure charge. Il se peut que cette combinaison soit structurée comme un réseau électriquement conducteur.

III.4.4. Propriétés thermiques

Les charges étudiées et combinaisons élaborées ont également été caractérisées par DSC et TGA, dans le but d'observer leur impact sur les propriétés thermiques de la résine.

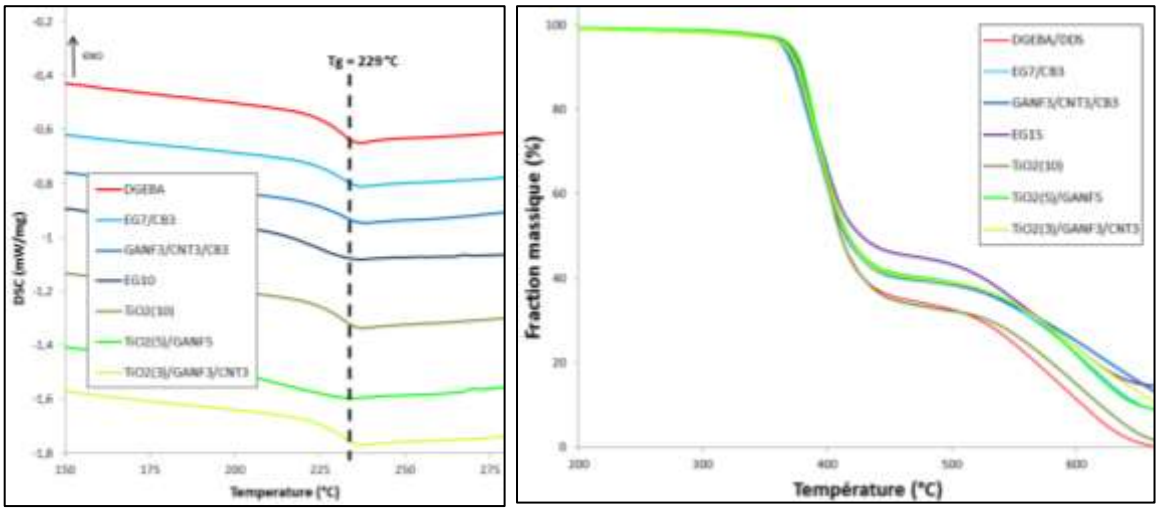


Fig. III-65 – Transition vitreuse (à g.) et dégradation thermique (à d.) des charges et combinaisons étudiées – DSC (2nde chauffe ; 10K/min ; azote) & TGA (10K/min ; Air)

Concernant ces analyses, tous les matériaux élaborés ont été caractérisés de la même manière. Sur la Fig. III-65, seuls quelques-uns sont représentés, résumant relativement bien l'ensemble des résultats obtenus. En effet, pour les analyses par DSC, on constate que, quelle que soit la charge utilisée, aucun changement significatif de T_g n'a pu être observé. En regardant de plus près, nous avons pu constater que certaines charges carbonées (EG ou CB) peuvent faire augmenter T_g jusqu'à un maximum de 5°C de plus. En moyenne, les charges permettent d'augmenter T_g de 2-3°C, par rapport à la résine non-chargée (DGEBA ou RTM6).

Par rapport aux analyses TGA, on observe des tendances similaires à la DSC, i.e. aucun changement notoire n'est visible pour les températures de dégradation des matériaux, s'évaluant autour de 370 ± 5°C (Début de la dégradation). Ils présentent également des étapes de dégradation thermique similaires à celles décrites dans la partie III.2.1.2.

III.5. Conclusion

Pour conclure cette étude préliminaire, nous avons pu établir de nombreuses données de référence sur lesquelles nous pouvons nous baser, de la résine époxy non-chargée (DGEBA ou RTM6) jusqu'aux premiers composites. Cette étude préliminaire a principalement permis de redéfinir l'objectif de thèse, par l'intermédiaire de multiples analyses sur les échantillons références de TAS et HEXCEL. En effet, les premiers résultats de conductivité thermique ont permis de réajuster les objectifs, en termes de conductivité thermique et électrique, par l'intermédiaire de l'élaboration d'un premier panel de nanocomposites à base de GANF. En se basant sur un tau**x massique de référence à 10%**, nous avons obtenu **des conductivités thermiques d'environ 0,24 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour les résines époxy, 0,28 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour l'échantillon référence de TAS et 0,35 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour notre échantillon à 10% de GANF**.

La recherche préalable sur les GANF nous a permis d'en apprendre davantage sur la conductivité thermique et les paramètres importants sur lesquels se focaliser. **En améliorant la dispersion des GANF dans la matrice époxy**, nous avons pu constater que **la conductivité thermique n'en était pas nécessairement améliorée** proportionnellement. Ce paramètre ne semble donc pas essentiel pour les GANF. **Les fonctionnalisations de type acide et non-covalente n'ont pas permis d'améliorer la conductivité thermique**. L'aspect dégradant de la fonctionnalisation acide et la création de grandes interfaces charge/matrice par la fonctionnalisation non-covalente ont été apportées comme hypothèses pour justifier le comportement observé. La **fonctionnalisation de Friedel-Crafts** semble être théoriquement plus adaptée pour la conductivité thermique, mais les résultats obtenus n'ont montré **aucune amélioration de la conductivité thermique**. Il est possible que **chaque fonctionnalisation impactera plus ou moins différemment la conductivité thermique en fonction de la nature et de la morphologie des charges traitées**.

Cette recherche préalable nous a permis de remettre en question le choix des GANF comme charges préférentielles pour améliorer la conductivité thermique des résines époxy. Pour cela, une étude comparative de différentes charges a été menée avec des charges de CB, TiO_2, CNT, BN et EG. En parallèle, plusieurs combinaisons de charge ont également été élaborées dans l'objectif d'y trouver une éventuelle synergie sur les propriétés de conductivité thermique et/ou électrique. Cependant, aucun résultat significatif dans ces combinaisons ne mérite d'être mentionné ici. Comme nous l'avons supposé dans la partie théorique, **les nanoparticules ne sont pas bénéfiques pour améliorer la conductivité thermique**. Seuls les microfeuillets de BN et EG ont permis d'obtenir des conductivités thermiques supérieures aux nanocomposites GANF de référence. **À 10%, le nanocomposite *EG10* donne une conductivité thermique environ 3 fois plus grande que la DGEBA, soit 0,69 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Le graphite expansé semble donc être particulièrement intéressant pour améliorer la conductivité thermique d'un matériau**. Une étude plus approfondie des nanocomposites EG/époxy est présentée en 0.

- PARTIE IV -

ÉTUDE DES

COMPOSITES EG/ÉPOXY

IV.1. Introduction

Le graphite expansé a montré de bons résultats de conductivité thermique dans la partie précédente. Cette partie va nous permettre d'étudier plus en détails cette charge, à commencer par son impact sur la conductivité thermique. Par l'intermédiaire des résultats expérimentaux, nous allons tenter de comprendre les raisons qui font de l'EG une charge particulièrement efficace pour augmenter la conductivité thermique d'un matériau. De plus, l'influence du processus de mise en œuvre sur la conductivité thermique sera étudiée, mais également l'influence de la résine époxy utilisée.

D'autres propriétés de ces composites EG seront évaluées en parallèle. La viscosité des mélanges lors de la formulation est un point crucial dans ce travail de thèse. En effet, le processus de mise en œuvre par infusion utilisé par TAS requiert une certaine gamme de viscosités. Par conséquent, des analyses de viscosité sont indispensables pour déterminer comment ces charges pourront être manipulées à l'échelle industrielle. Les propriétés thermiques étudiées jusqu'à présent pour les autres nanocomposites, e.g. T_g ou la température de dégradation thermique, seront également mesurées pour les nanocomposites EG.

Une étude approfondie sur des combinaisons de charge avec EG a également été menée, dans le but d'améliorer en parallèle les propriétés de conductivité électrique. Se basant sur nos premiers résultats significatifs, HEXCEL a pu élaborer les premiers panneaux composites prototypes à partir de nos formulations. Ces matériaux sont présentés et comparés à nos propres matériaux. La fonctionnalisation non-covalente a également été testée sur l'EG. Enfin, à partir d'une étude approfondie de modélisation de nos systèmes avec l'aide de B. Mortazavi, nous avons pu proposer une ouverture à ces travaux sur l'EG.

IV.2. Impact d'EG sur la conductivité thermique

IV.2.1. Panel d'échantillons

IV.2.1.1. Caractérisation préliminaire

IV.2.1.1.1. Caractérisation par DRX

Comme décrit dans la partie théorique, l'EG se compose d'une multitude de feuillets de graphène, empilés de manière régulière, toujours avec la même distance interfoliaire. Des analyses par DRX ont par conséquent été effectuées sur la poudre d'EG, ainsi que sur les échantillons *EG5*, *EG10* et *CNT5/EG5*, pour vérifier une éventuelle intercalation et/ou exfoliation du graphite. Les courbes obtenues par DRX sont représentées par la Fig. IV-1.

.

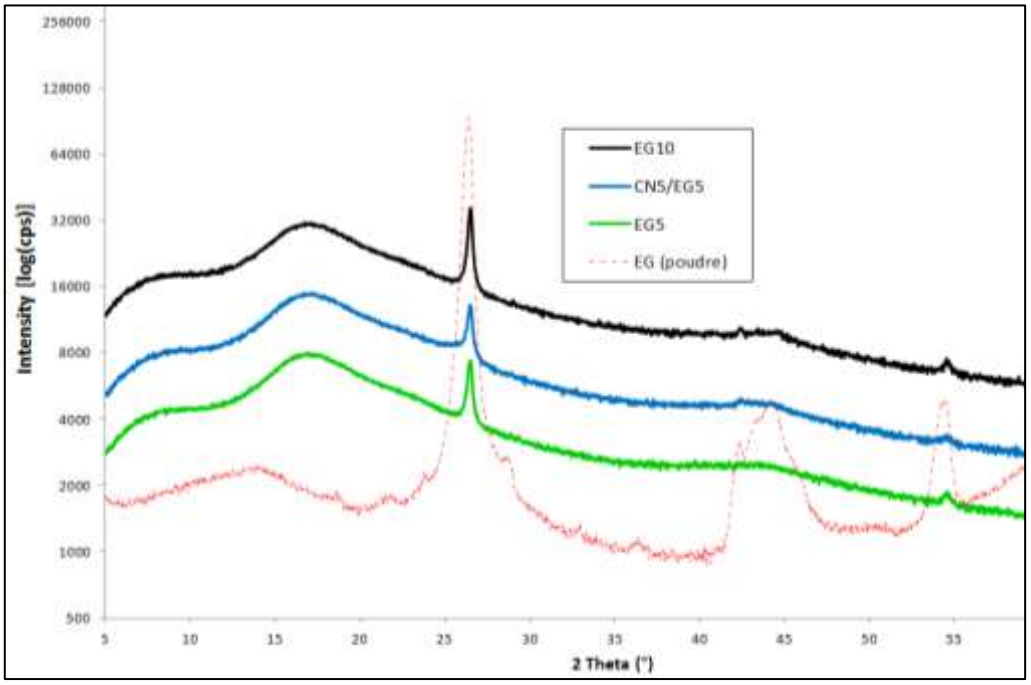


Fig. IV-1 – Analyses par DRX (λ=1,54Å) de l'EG sous différentes formes

Comme on peut le constater, l'angle de diffraction (ou angle de Bragg) est le même, quel que soit l'échantillon analysé, soit environ 26,38°. Cela confirme qu'il n'y a eu aucune exfoliation ni intercalation de l'EG. A partir de ces résultats et de la loi de Bragg (Eq. IV-1), nous pouvons remonter à la distance moyenne interfoliaire.

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\vartheta} \qquad \text{(Eq. IV-1)}$$

Soit :

$$d = \frac{1\times 1{,}54.10^{-10}}{2\times \sin\frac{26{,}38}{2}} = 1{,}32.10^{-10} m \qquad \text{(Eq. IV-2)}$$

Ainsi, la distance interfoliaire de l'EG peut être évaluée à environ 132 pm.

IV.2.1.1.2. Comparaison EG/GANF

Comme nous avons pu le voir précédemment, la morphologie des particules d'EG n'est pas la même que celle des GANF (Fig. IV-2).

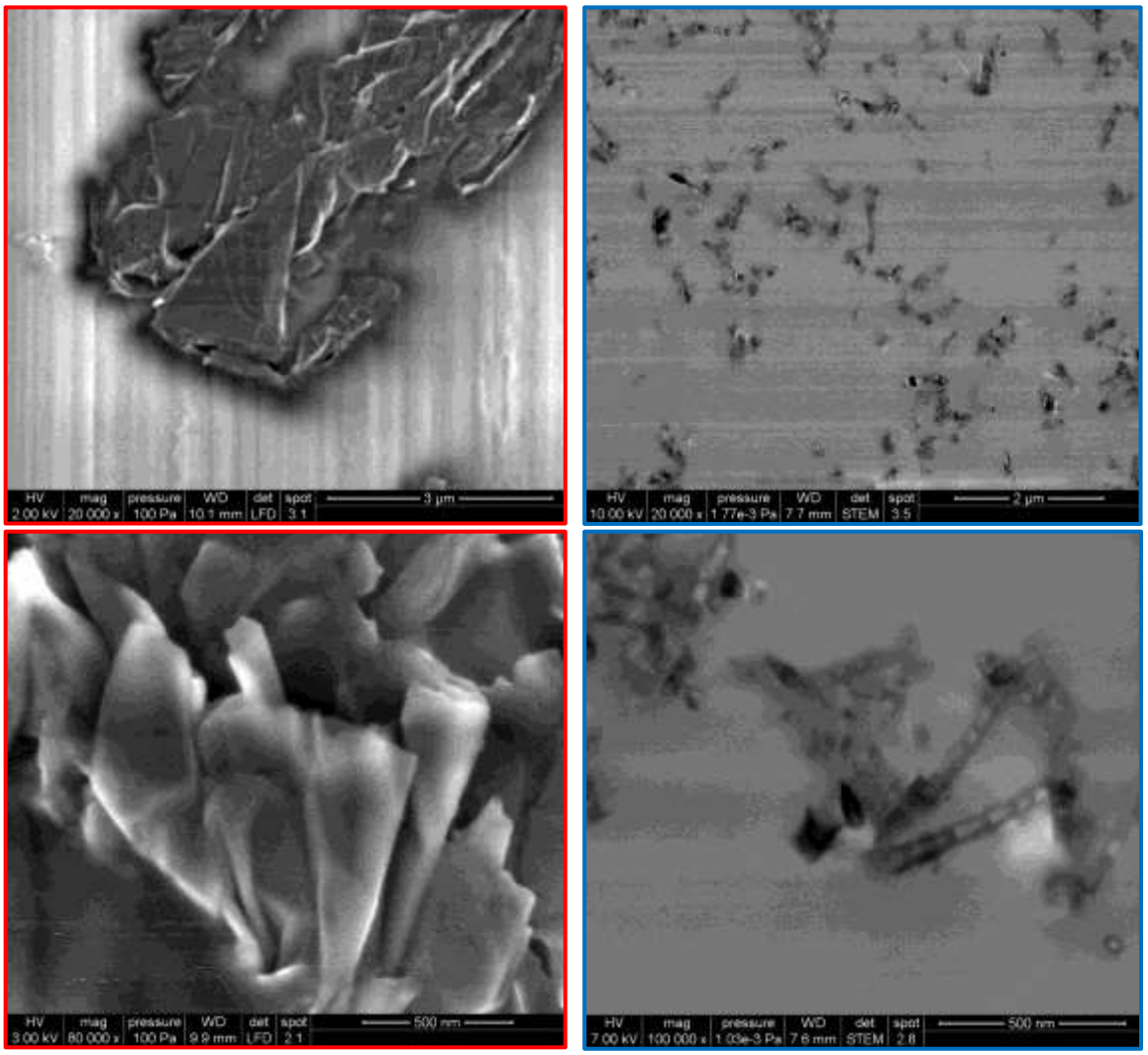


Fig. IV-2 – Observations des charges d'EG (à g.) et de GANF (à d.) ; 1ère ligne au même grossissement (x20 000) et 2ème ligne (morphologie de la charge)

Les clichés ci-dessus obtenus par MEB montrent clairement une différence de taille entre les charges d'EG et de GANF. On peut estimer la longueur moyenne des GANF entre 500 nm et 1 µm, alors que les particules d'EG peuvent atteindre 10 µm. Comme nous avons pu le voir dans la partie théorique, les dimensions des charges sont importantes pour la conductivité thermique et peuvent partiellement justifier ici la meilleure conductivité thermique des composites EG par rapport aux nanocomposites GANF. D'autre part, on constate également que la morphologie des deux charges n'est pas la même. Dans le cas des GANF, la nanofibre se présente comme une sorte de tube, constitué d'un empilement de mini-tubes coniques. Cette morphologie est relativement proche de celle des nanotubes de carbone. En revanche, la morphologie du graphite expansé se présente comme un empilement de nanofeuillets de graphène, pas nécessairement ordonné et orienté comme le démontrent les images MEB. La morphologie bidimensionnelle de l'EG sous forme de feuillets peut également être plus adaptée pour la conductivité thermique que la morphologie monodimensionnelle des GANF sous forme de tube et expliquer les résultats observés. Les particules d'EG présentent également un facteur de forme plus grand que celui des GANF. Tous ces paramètres combinés peuvent donc expliquer les meilleurs résultats obtenus pour les composites EG.

IV.2.1.2. Echantillons élaborés

IV.2.1.2.1. Présentation des échantillons

Un panel d'échantillons composites un peu plus élargi a été réalisé à partir d'EG. Quelques échantillons sont représentés en Fig. IV-3.

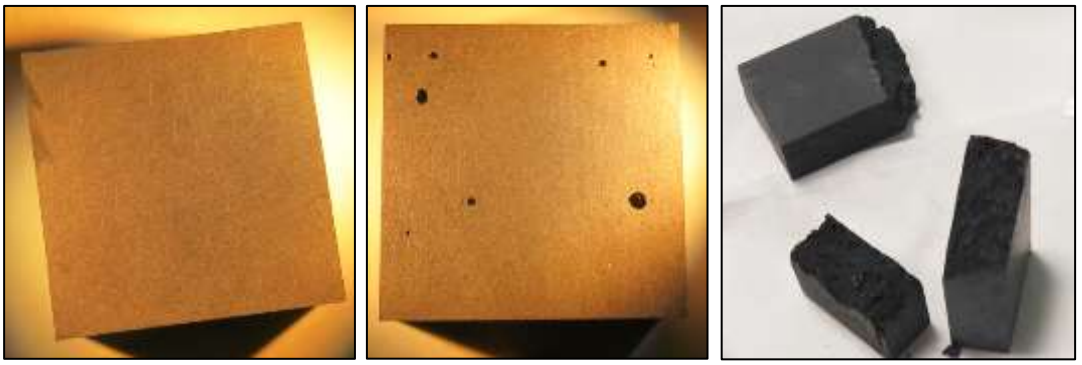


Fig. IV-3 – Nanocomposites EG dans la DGEBA à 5% (à g.), 12% (au centre) et 50% (à d.)

Afin d'évaluer les limites de conductivité thermique pouvant être atteintes avec les composites EG, des échantillons ont été réalisés jusqu'à 50% d'EG dans la DGEBA (Fig. IV-3 à droite). La viscosité augmente nettement à partir de 10%, mais par mise en œuvre sous presse, l'échantillon *EG50* a pu être élaboré. On peut toutefois noter l'aspect très friable et cassant de cet échantillon.

IV.2.1.2.2. Morphologie des dispersions

La Fig. IV-4 représente certaines analyses par MEB des différents échantillons.

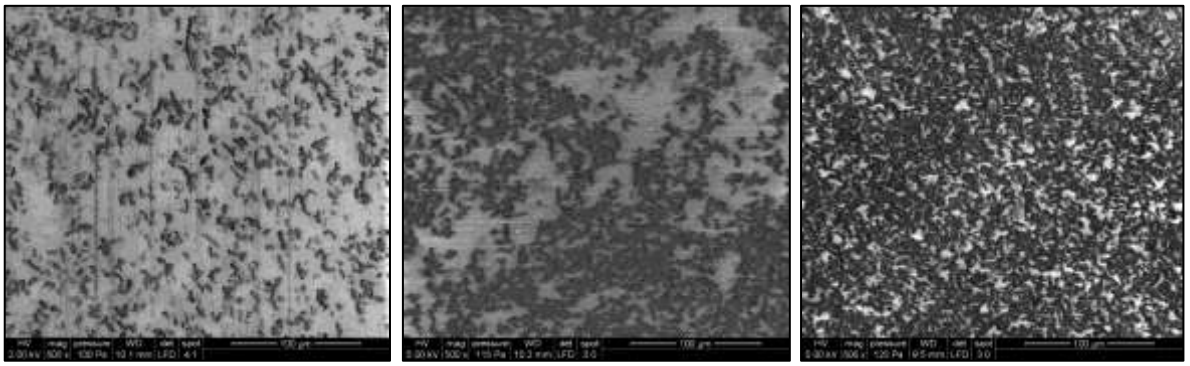


Fig. IV-4 – Observations par MEB des échantillons *EG5* (à g.), *EG10* (au centre) et *EG15* (à d.)

Comme on peut l'observer, la dispersion des particules d'EG est relativement bonne, présentant une distribution relativement uniforme dans la matrice, sans gros agrégat apparent. Les observations par MEB ont été plus difficiles pour les nanocomposites à base de résine RTM6. On observe néanmoins un état de dispersion relativement comparable à celle de l'échantillon *EG10* dans la DGEBA, malgré la viscosité plus élevée dans la RTM6. A 15% d'EG, le composite semble avoir atteint un seuil de percolation des charges.

IV.2.1.3. Résultats de conductivités thermique et électrique

Les conductivités thermiques des composites EG élaborés ont été mesurées par méthode Hot Disk et sont résumées dans la Fig. IV-5. De même, les conductivités électriques sont détaillées par la Fig. IV-6.

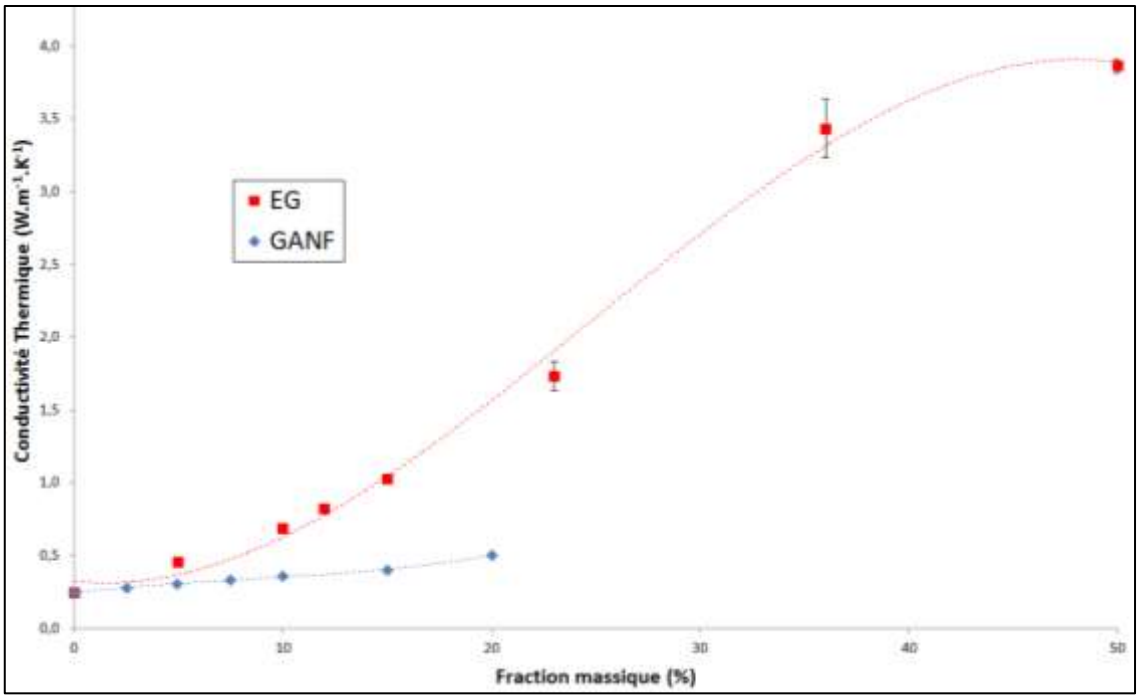


Fig. IV-5 – Conductivité thermique des composites EG dans la DGEBA

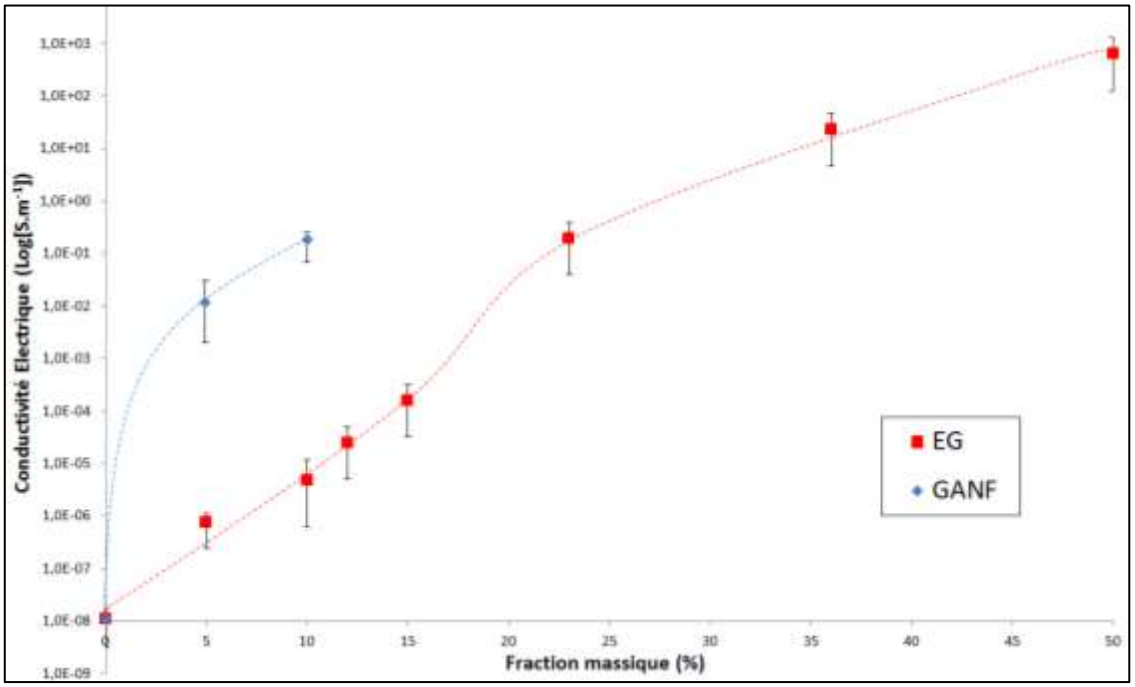


Fig. IV-6 – Conductivité électrique des composites EG dans la DGEBA

IV.2.1.4. Discussion des résultats

Les résultats obtenus nous montrent une très nette amélioration de la conductivité thermique des nanocomposites EG en fonction de la fraction massique. A 50%, le composite *EG50* présente une conductivité thermique d'environ 3,86 $W.m^{-1}.K^{-1}$, soit une augmentation de la conductivité thermique de la DGEBA par un facteur 15 et de l'échantillon référence de TAS (TAS2012) par un facteur 13. Cependant, d'un point de vue industriel pour TAS, une fraction massique aussi grande ne peut être envisagée, ne serait-ce qu'à cause de la viscosité atteinte lors de la mise en œuvre. Une amélioration comparable à faible taux de charge serait donc idéale. En comparant les deux charges, on peut supposer que la taille des particules est un paramètre à privilégier pour la conductivité thermique. En effet, comme nous l'avons expliqué dans la partie théorique, avec des charges plus longues, les vibrations thermiques rencontrent moins d'interfaces charge/matrice (Fig. IV-7), et donc moins de diffusion de phonon ou « résistance thermique ».

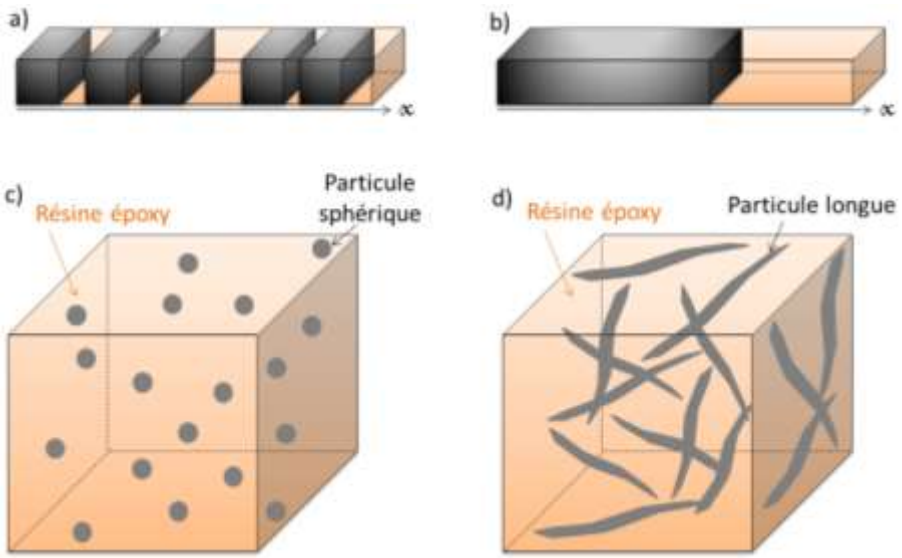


Fig. IV-7 – Représentation schématique de composites avec plusieurs charges courtes (a) et une seule longue charge (b) ; représentation schématique de nanocomposites avec des charges sphériques (c) et de longues microfibres (d)

Comme nous l'avons vu précédemment, la conductivité électrique des composites EG est relativement faible comparée à celle des nanocomposites GANF par exemple. La Fig. IV-6 montre toutefois une certaine amélioration de la conductivité électrique pour de fortes concentrations ($6{,}3.10^{2}$ $S.m^{-1}$ pour 50% d'EG). A ce stade, la limite de détection supérieure de l'appareil est atteinte. Les charges tubulaires, telles que les GANF, sembleraient donc plus efficaces pour améliorer la conductivité électrique.

IV.2.2. Influence du processus de mise en œuvre

IV.2.2.1. Comparaison des méthodes de mise en œuvre

IV.2.2.1.1. Echantillons élaborés

Comme précisé dans la partie II.2.3, les échantillons sont réticulés soit par moulage, soit sous presse. Afin de vérifier comment chaque méthode de mise en œuvre va influencer les conductivités thermique et électrique, plusieurs échantillons composites EG ont été réalisés dans la DGEBA ; certains ont ensuite été réticulés par moulage, tandis que d'autres ont été réticulés sous presse. Les échantillons sont illustrés sur la Fig. IV-8.

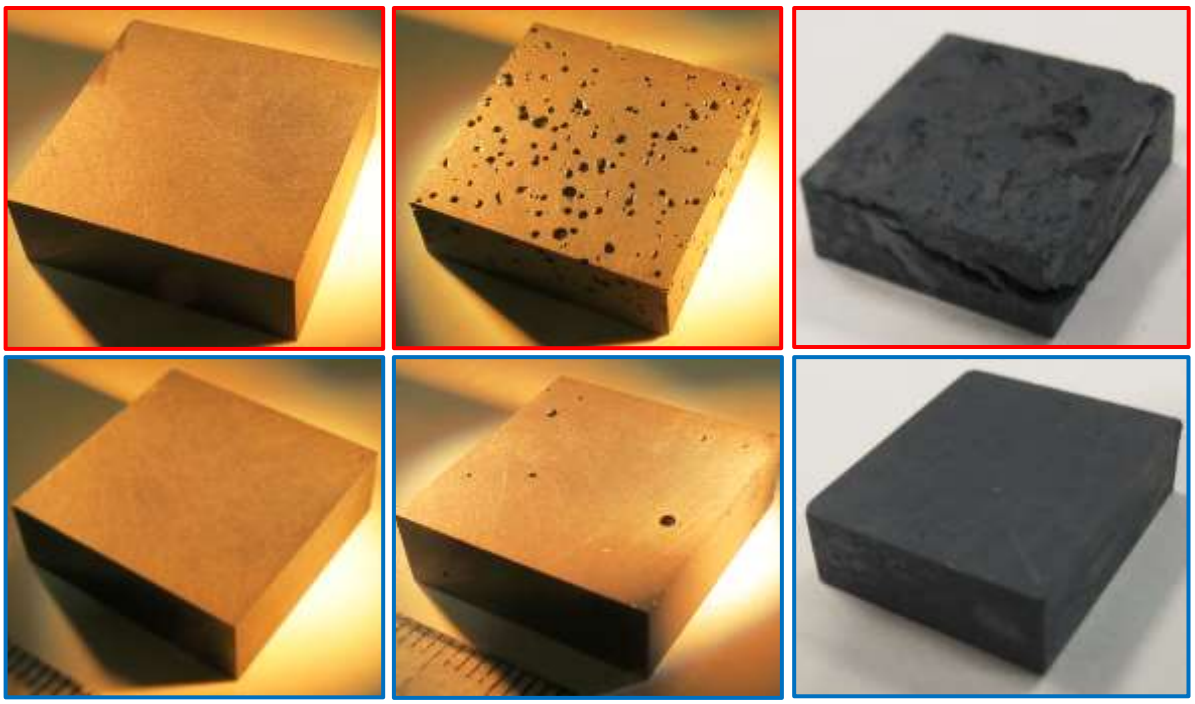


Fig. IV-8 – Echantillons EG dans la DGEBA à 5% (à g.), à 12% (au centre) et à 36% (à d.) ; 1ère ligne – échantillons moulés ; 2ème ligne – échantillons pressés

Comme on peut le constater, les méthodes de mise en œuvre influent sur l'apparence finale du matériau. Cette apparence est naturellement fortement dépendante du taux de charge. A 5%, aucune différence n'est observée entre les échantillons pressés et moulés. A 12%, on constate l'apparition d'une certaine porosité (bulles d'air), plus importante pour l'échantillon moulé. Enfin, à 36%, l'échantillon moulé présente une porosité accentuée par de grandes fissures, contrairement à l'échantillon pressé, très homogène.

IV.2.2.1.2. Impact de la presse sur l'orientation des charges

Avant de discuter les résultats de conductivités, il est nécessaire de déterminer si la méthode de mise en œuvre sous presse permet une éventuelle orientation des charges d'EG. En effet, la conductivité thermique étant une propriété dépendant fortement de l'anisotropie du matériau, il est indispensable de vérifier cet aspect pour interpréter correctement les mesures de conductivité thermique. Pour cela, l'échantillon *EG15* élaboré sous presse a été observé par MEB, parallèlement et perpendiculairement à l'axe de la presse. Des illustrations représentatives sont données par la Fig. IV-9.

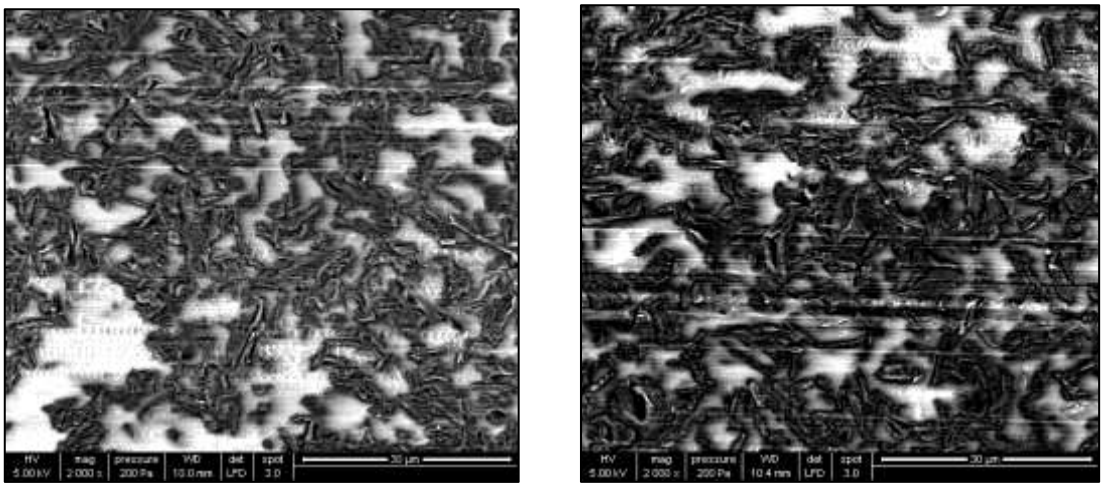


Fig. IV-9 – Observations par MEB de l'échantillon *EG15* parallèlement à l'axe de la presse (à g.), et perpendiculairement à l'axe de la presse (à d.)

Comme on peut le constater, aucune orientation préférentielle n'a eu lieu dans l'échantillon *EG15* élaboré sous presse. On peut supposer que pour des charges de dimension microscopique, la mise en œuvre sous presse n'entraîne pas d'orientation préférentielle. Ces observations nous permettent ainsi d'interpréter les résultats de conductivité thermique sans tenir compte d'une éventuelle anisotropie du matériau.

IV.2.2.2. Résultats de conductivité thermique et électrique

Les conductivités thermiques des composites EG élaborés en fonction de la méthode de mise en œuvre sont présentées dans la Fig. IV-10. De même, les conductivités électriques sont détaillées par la Fig. IV-11.

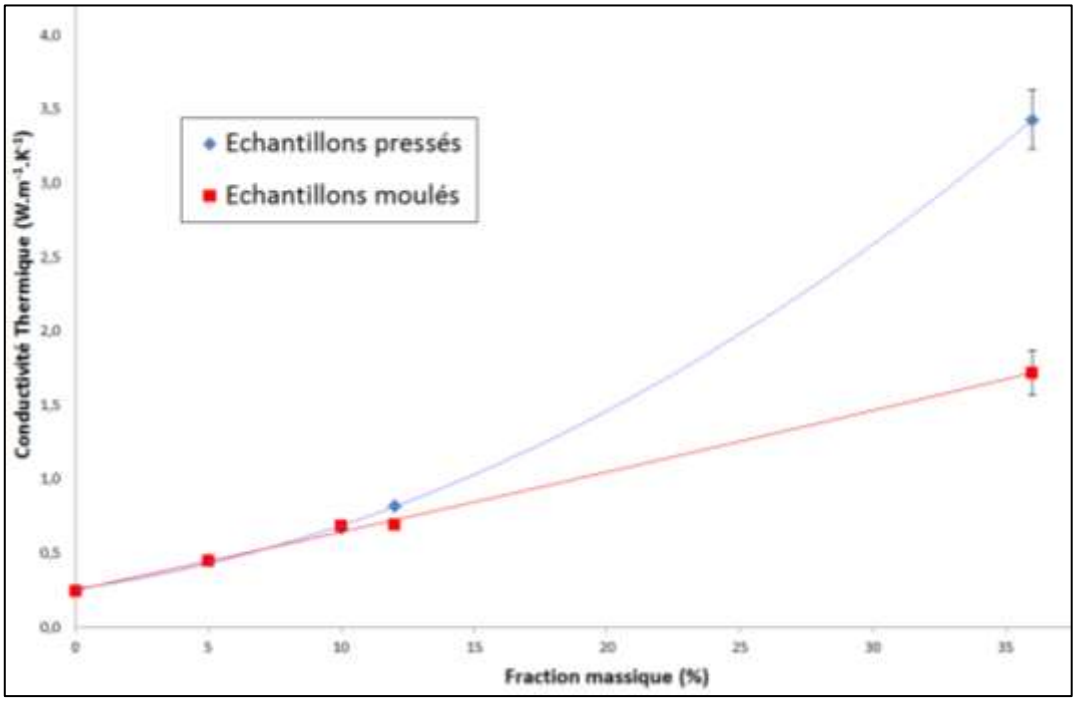


Fig. IV-10 – Conductivité thermique des composites EG en fonction de la méthode de mise en œuvre

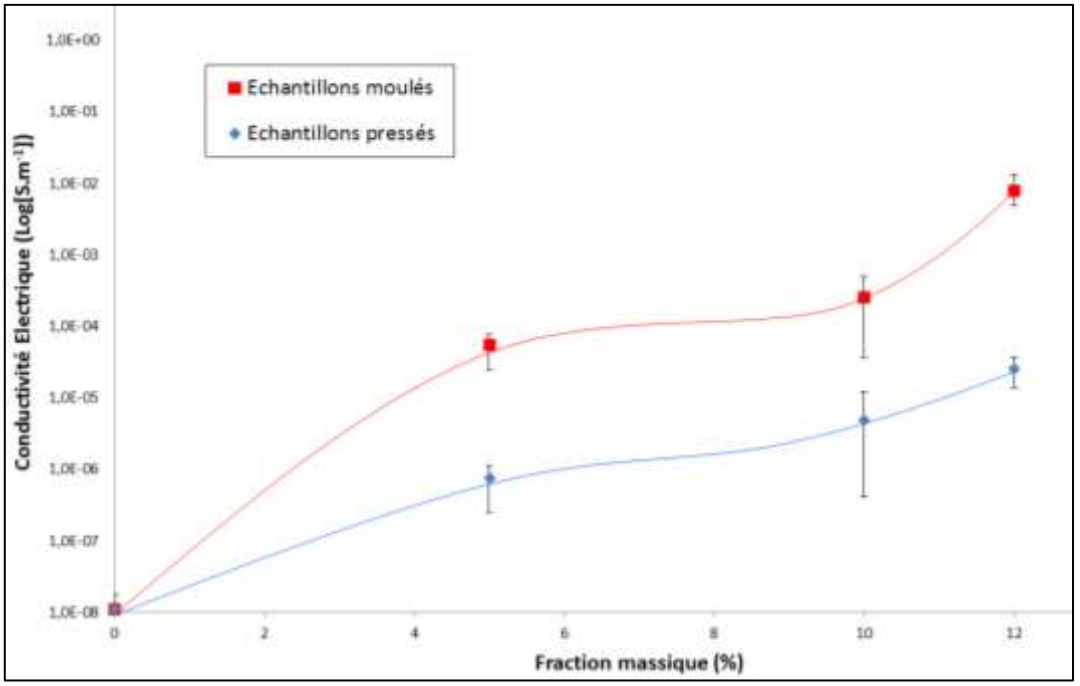


Fig. IV-11 – Conductivité électrique des composites EG en fonction de la méthode de mise en œuvre

IV.2.2.3. Discussion des résultats

Les résultats obtenus démontrent clairement l'impact de la méthode de mise en œuvre sur les deux types de conductivité. A faible taux de charge, aucune différence n'est détectée pour la conductivité thermique, comme on peut également l'observer par rapport à l'aspect des matériaux. Au-delà d'un certain taux de charge en revanche (entre 10-12%), la conductivité thermique est plus grande pour les échantillons mis en œuvre sous presse. A ce taux de charge, la viscosité croît très rapidement et ne permet pas d'obtenir un matériau aussi compact qu'à faible taux de charge. En effet, comme on peut le voir sur la Fig. IV-8, avec un taux de charge croissant, les matériaux élaborés par moulage vont présenter de plus en plus de lacunes, trous et fissures, créant une discontinuité plus ou moins importante du matériau. Ces « vides », qui peuvent être considérés comme des défauts d'un point de vue de la conduction thermique[197], sont donc préjudiciables pour celle-ci ; les résultats en témoignent[198]. Ju et al.[199] ont également obtenu de meilleurs résultats de conductivité thermique pour des composites graphite/poly(*p*-phenylene sulfide) sous presse que par injection, celle-ci présentant un gradient de distribution des charges.

En revanche, la tendance inverse est étonnamment observée pour la conductivité électrique. Les échantillons élaborés par moulage présentent de meilleures conductivités électriques que ceux élaborés sous presse. Il est possible que la présence de trous et de lacunes dans un échantillon permette de resserrer les charges entre elles, permettant ainsi d'accélérer les électrons à travers ces « chemins » préférentiels entre lacunes. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour comprendre ce phénomène.

IV.2.3. DGEBA vs. RTM6

IV.2.3.1. Echantillons et morphologies

Alternativement, certains composites EG ont également été élaborés dans la RTM6, à titre comparatif (Fig. IV-12). Une caractérisation par MEB de la dispersion des charges EG dans la RTM6 est comparée à la DGEBA en Fig. IV-13.

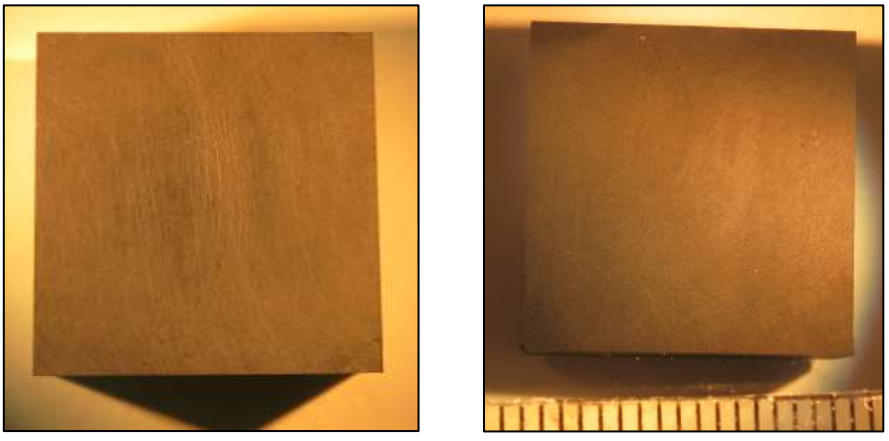


Fig. IV-12 – Composites EG dans la RTM6 à 5% (à g.) et 10% (à d.)

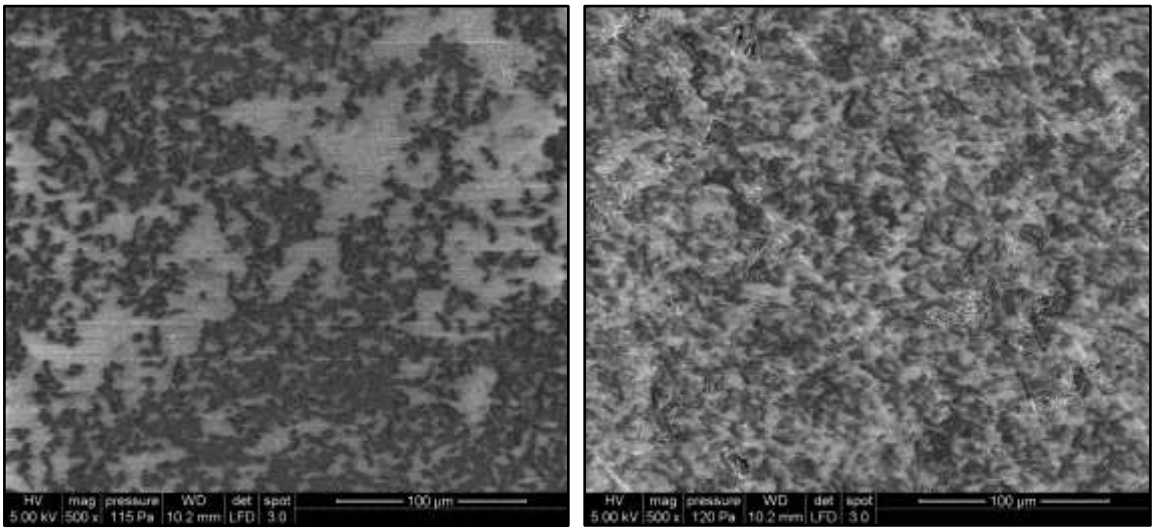


Fig. IV-13 – Observations par MEB des composites à *EG10* dans la DGEBA (à g.) et dans la RTM6 (à d.)

Malgré la mauvaise qualité des images MEB dans la RTM6, on peut distinguer une dispersion des charges EG assez bonne, comparable à celle de la DGEBA.

IV.2.3.2. Résultats de conductivité thermique et électrique

Les conductivités thermiques des composites EG élaborés sont présentées dans la Fig. IV-14, en fonction de la matrice utilisée. De même, les conductivités électriques sont détaillées par la Fig. IV-15.

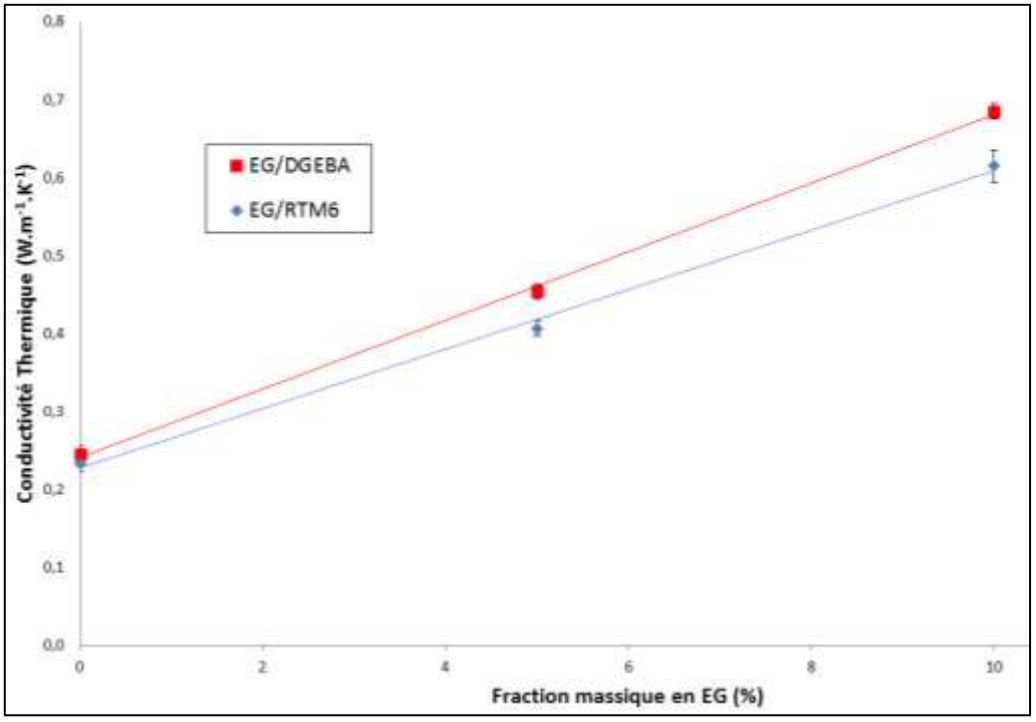


Fig. IV-14 – Conductivité thermique des composites EG en fonction de la matrice et du taux massique

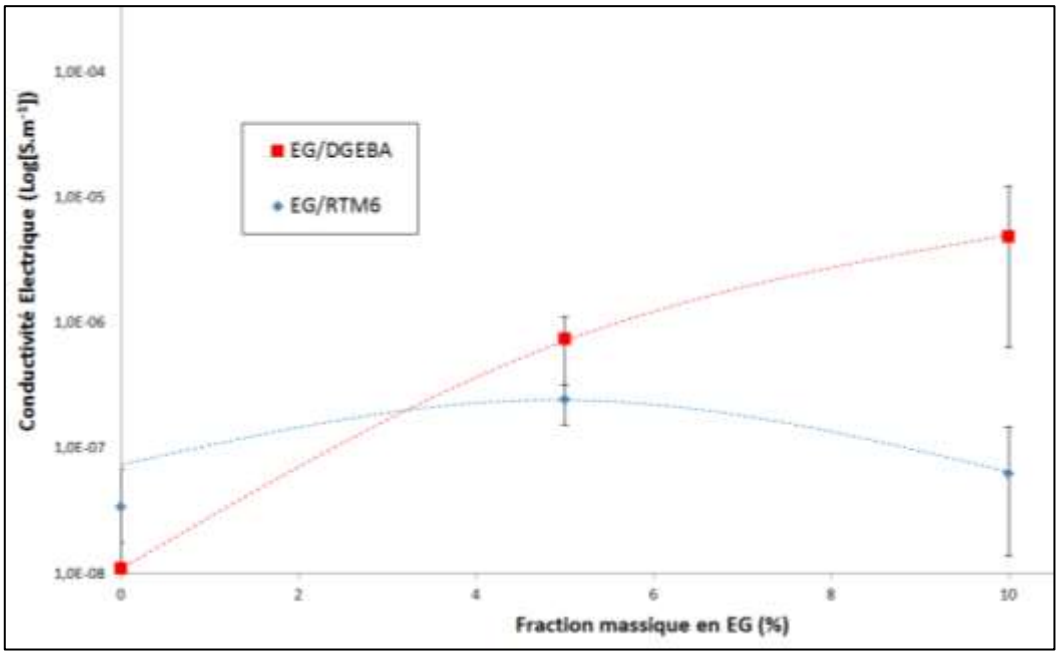


Fig. IV-15 – Conductivité électrique des composites EG en fonction de la matrice utilisée et du taux de charge déterminée par effet Hall (0,540T ; 0,1s)

IV.2.3.3. Résultats et discussion

Cette petite étude comparative nous a permis de mettre en évidence les différences de conductivités thermiques et électriques entre les composites EG/DGEBA et les composites EG/RTM6. Les résultats obtenus nous permettent d'arriver à la même conclusion que pour les nanocomposites à base de GANF. En effet, les conductivités thermiques mesurées sont plus grandes pour les composites à base de DGEBA que ceux à base de RTM6. Tout comme pour les nanocomposites à base de GANF, l'écart entre les conductivités thermiques des composites DGEBA et celles des composites RTM6 semble légèrement augmenter avec le taux de charge. Certes, la conductivité thermique de la DGEBA est légèrement supérieure à celle de la RTM6, mais l'augmentation de cet écart reste à justifier. D'après les observations faites par MEB (Fig. IV-13), l'état de dispersion n'est vraisemblablement pas la cause de cette différence, car les dispersions sont quasiment identiques dans les deux résines. En revanche, en regardant à l'échelle nano l'interface charge/matrice (Fig. IV-16), nous avons pu observer une petite différence entre les deux résines chargées.

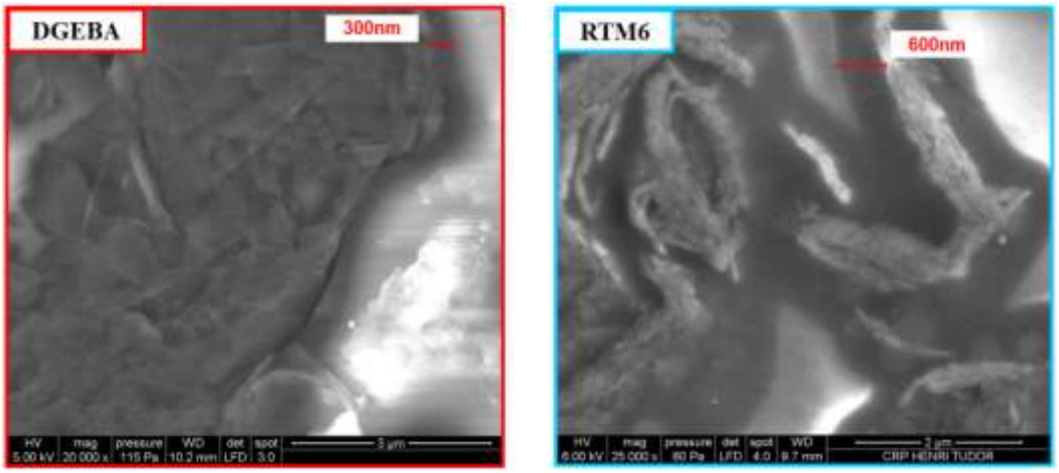


Fig. IV-16 – Observations MEB des interfaces EG/matrice dans la DGEBA (à g.) et dans la RTM6 (à d.)

La seule hypothèse que nous pouvons fournir à cet instant est tirée des observations faites à partir des images MEB sur la Fig. IV-16. La charge EG est facilement observable sur les deux clichés (phase sombre avec des feuillets), tandis que la résine correspond à la partie claire. En admettant que l'interface charge/matrice soit la partie la plus sombre observée entre EG et matrice, on constate que la taille de cette interface n'est pas la même dans les deux résines. En effet, cette interface est quasiment deux fois plus grande dans le cas de la RTM6. Si tel est le cas, cette différence peut éventuellement s'expliquer par la différence de viscosité des deux résines. Comme nous avons déjà pu le constater au travers de ce mémoire, les interfaces charge/matrice se comportent comme des résistances thermiques. Avec des interfaces plus grandes, on peut logiquement s'attendre à des conductivités thermiques plus faibles. On peut également supposer que cette interface influe sur les propriétés de conductivité électriques. En effet, les résultats semblent même montrer une diminution de la conductivité électrique avec le taux de charge pour les composites EG/RTM6.

IV.3. Étude expérimentale approfondie

IV.3.1. Combinaison de charges avec EG

IV.3.1.1. Combinaison EG/CB

La partie IV.2 nous a permis de constater que les résultats de conductivité électrique des composites EG sont relativement faibles, comparés aux autres charges étudiées. Dans le but d'obtenir une synergie des conductivités thermique et/ou électrique dans le matériau, nous avons combiné certaines charges avec EG. L'objectif est donc d'améliorer simultanément les conductivités thermique et électrique, en alliant des charges conductrices thermiques (EG) et des charges conductrices électriques (CB ou GANF). Les résultats obtenus précédemment nous amènent à supposer que chaque charge remplit un rôle bien précis, i.e. chaque charge est utilisée à une fin différente dans le composite : l'une conduit la chaleur, l'autre l'électricité. Pour vérifier cette hypothèse, un panel d'échantillon a été élaboré par agitation magnétique à partir de combinaisons EG/CB dans la DGEBA (Fig. IV-17) et la RTM6 (Fig. IV-18).

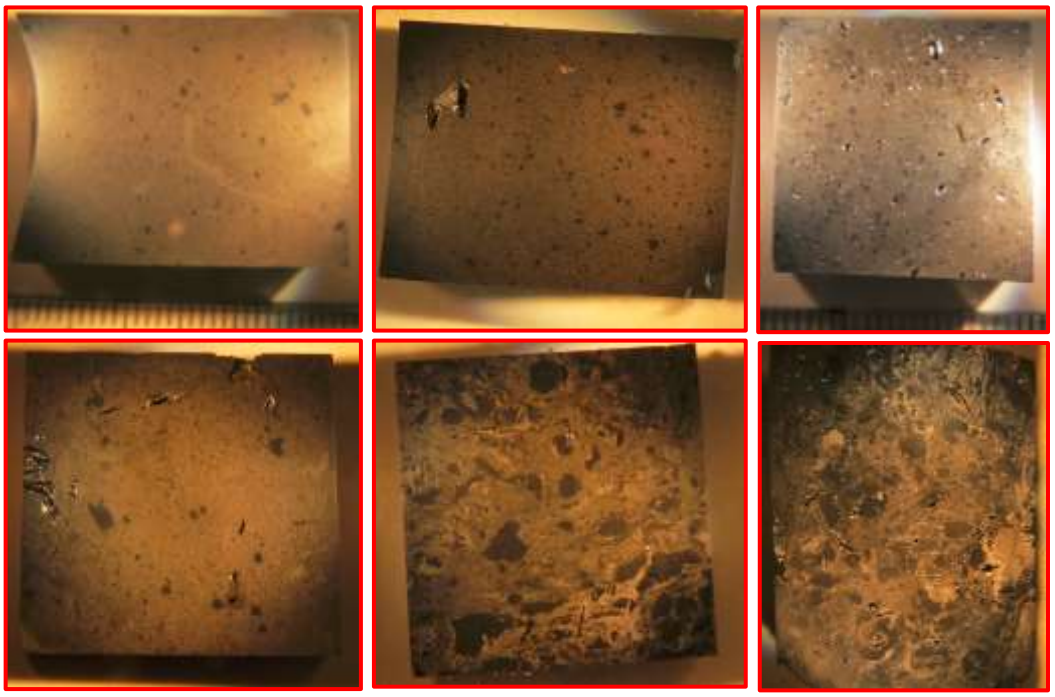


Fig. IV-17 – Echantillons composites EG/CB dans la DGEBA – 1ère ligne : *EG8.5/CB1.5* (à g.), *EG7/CB3* (au centre) et *EG5/CB5* (à d.) – 2ème ligne : *EG12.5/CB2.5* (à g.), *EG10/CB5* (au centre) et *EG7.5/CB7.5* (à d.)

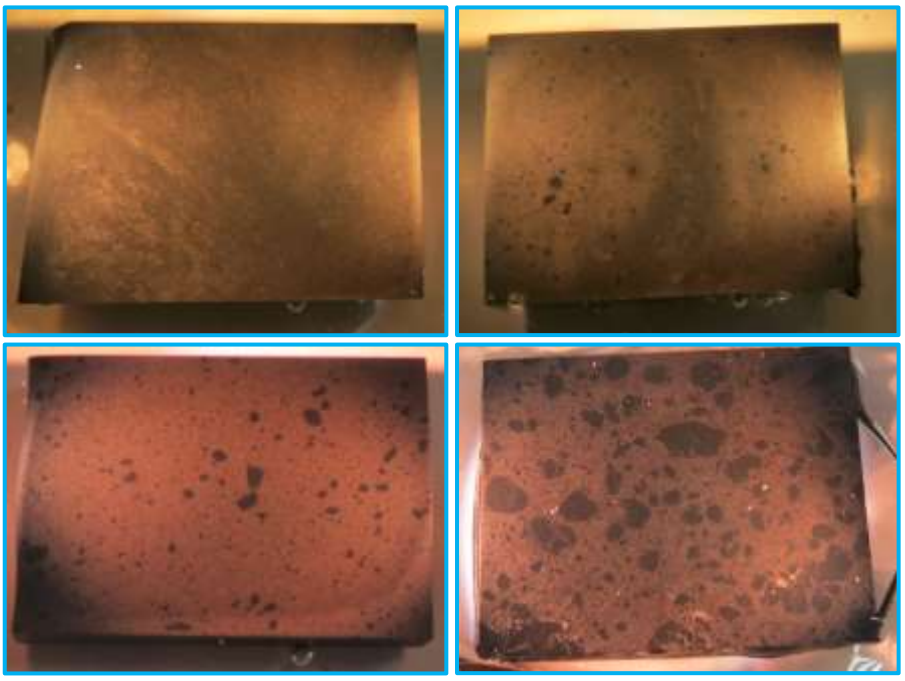


Fig. IV-18 – Echantillons composites EG/CB dans la RTM6 – 1ère ligne : *EG10-RTM6* (à g.) et *EG8.5/CB1.5-RTM6* (à d.) – 2ème ligne : *EG7/CB3-RTM6* (à g.) et *EG5/CB5-RTM6* (à d.)

Sur les images précédentes, les composites élaborés à partir d'une combinaison de charges EG/CB présentent des agrégats plus ou moins gros. A première vue, ces agrégats semblent s'élargir avec le taux en CB, et ce d'autant plus pour les combinaisons dans la résine RTM6, atteignant plusieurs millimètres. Comme nous l'avons vu, le CB est une charge

augmentant considérablement la viscosité du mélange lors de la mise en œuvre, même à faible taux de charge. Non seulement l'état de dispersion résulte de cette augmentation de la viscosité, mais également l'aspect général des échantillons. On peut donc supposer que le CB est la cause et la nature principale de ces agrégats, car aucun agrégat n'est aperçu dans les nanocomposites EG. Des analyses complémentaires par MEB ont toutefois été réalisées pour s'en assurer (Fig. IV-19), et essayer d'en déterminer la cause.

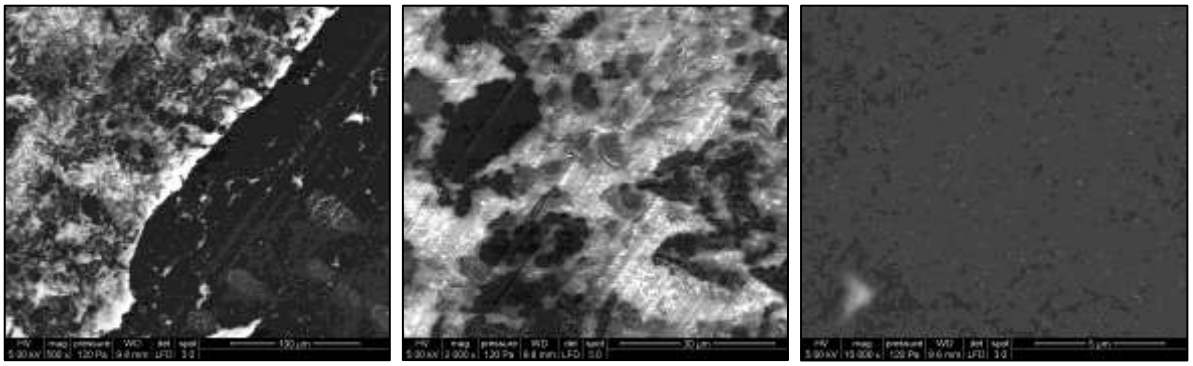


Fig. IV-19 – Observations par MEB de l'échantillon *EG7/CB3-RTM6*, avec l'interface d'un agrégat (à g.), une zone non-agrégée (au centre) et un agrégat (à d.)

Sur ces images MEB, on constate que les agrégats semblent être majoritairement, voire totalement, constitués de CB. En effet, les particules d'EG se retrouvent toutes relativement bien dispersées dans la matrice (zone plus claire). Une analyse en parallèle a révélé que les GANF, en revanche, semblaient mieux se mélanger au CB que l'EG, sans agrégat majeur. Il est difficile d'expliquer pourquoi il y a si peu d'affinité entre EG et CB ; une étude supplémentaire serait nécessaire. Les analyses par MEB deviennent relativement complexes avec de tels échantillons, notamment en présence de CB. Il n'est alors pas toujours possible d'obtenir un aperçu correct de la morphologie du nanocomposite.

IV.3.1.2. Combinaison EG/GANF

En plus des combinaisons EG/CB, des combinaisons EG/GANF et EG/NC-GANF* ont également été réalisées. Les charges GANF peuvent être une alternative aux charges de CB pour les propriétés de conductivités électriques, certes légèrement moins bonnes, mais avec l'avantage d'être partiellement conductrices thermiques. Les échantillons élaborés sont illustrés par la Fig. IV-20. Les analyses par MEB nous montrent que, malgré la fonctionnalisation non-covalente des GANF, une réagrégation partielle des NC/GANF s'est déroulée lors de sa mise en œuvre avec les charges EG.

* GANF fonctionnalisées de manière non-covalente

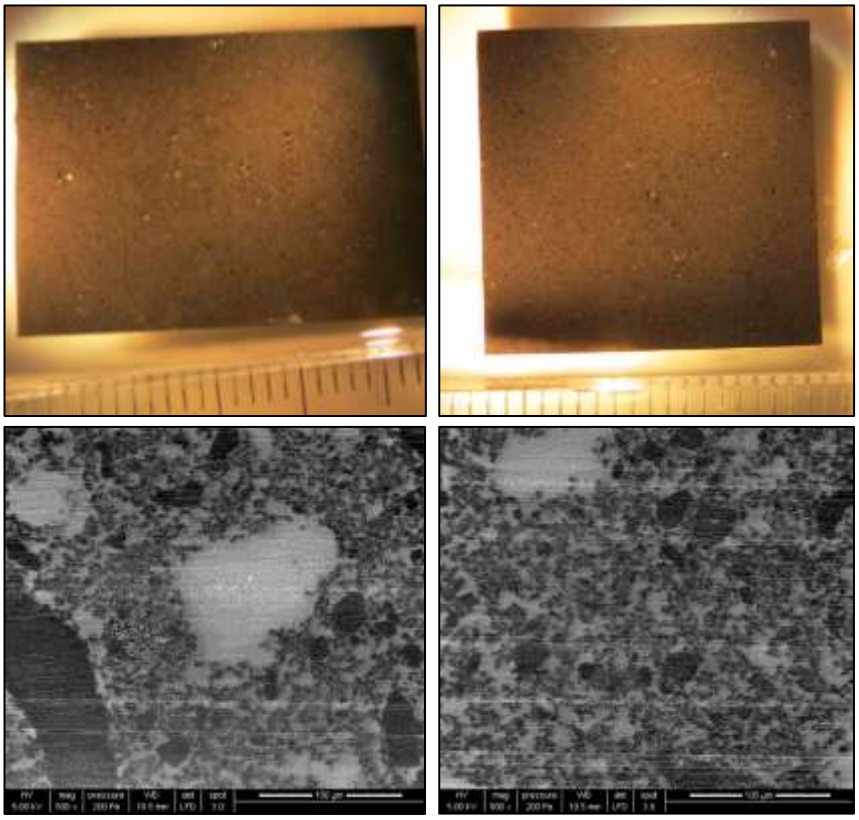


Fig. IV-20 – Echantillons *EG5/GANF5* (à g.) et *EG5/NC-GANF5* (à d.) avec leurs images MEB respectives en bas.

IV.3.1.3. Conductivité thermique

Les conductivités thermiques des composites EG/CB et EG/GANF élaborés ont été mesurées par la méthode Hot Disk et sont résumées à travers les Fig. IV-21, Fig. IV-22 et Fig. IV-23.

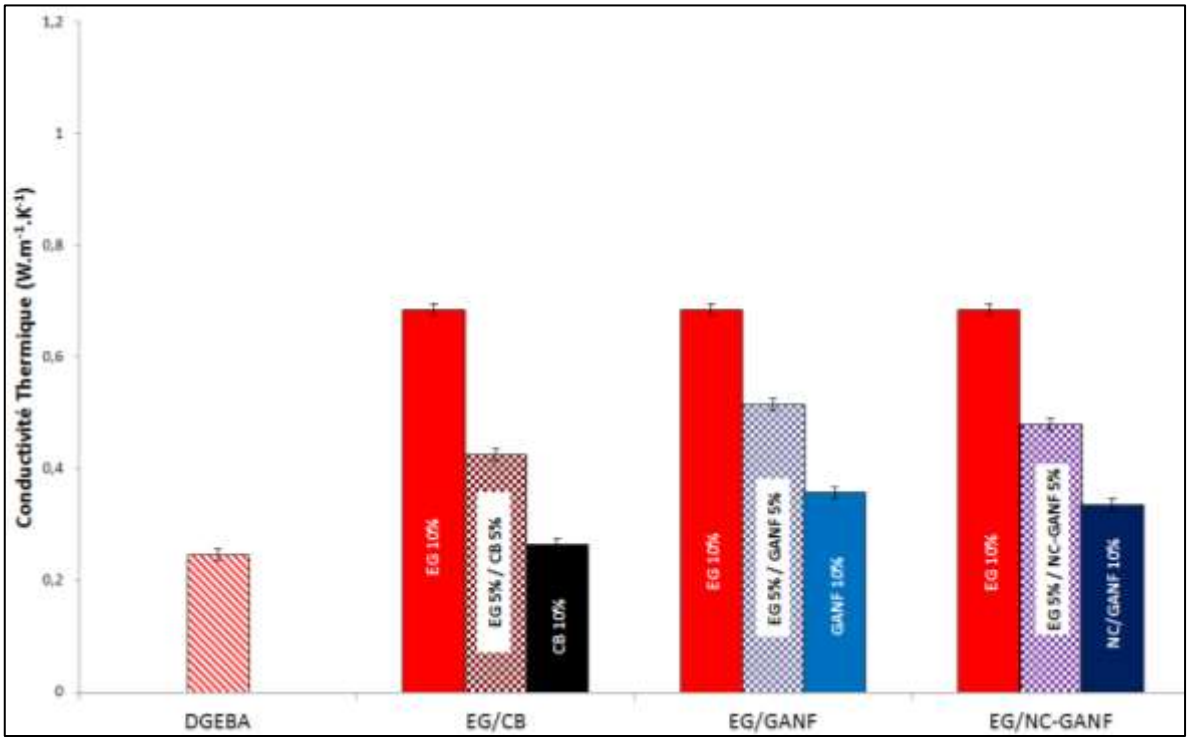


Fig. IV-21 – Conductivité thermique des composites avec combinaisons EG/CB ou EG/GANF

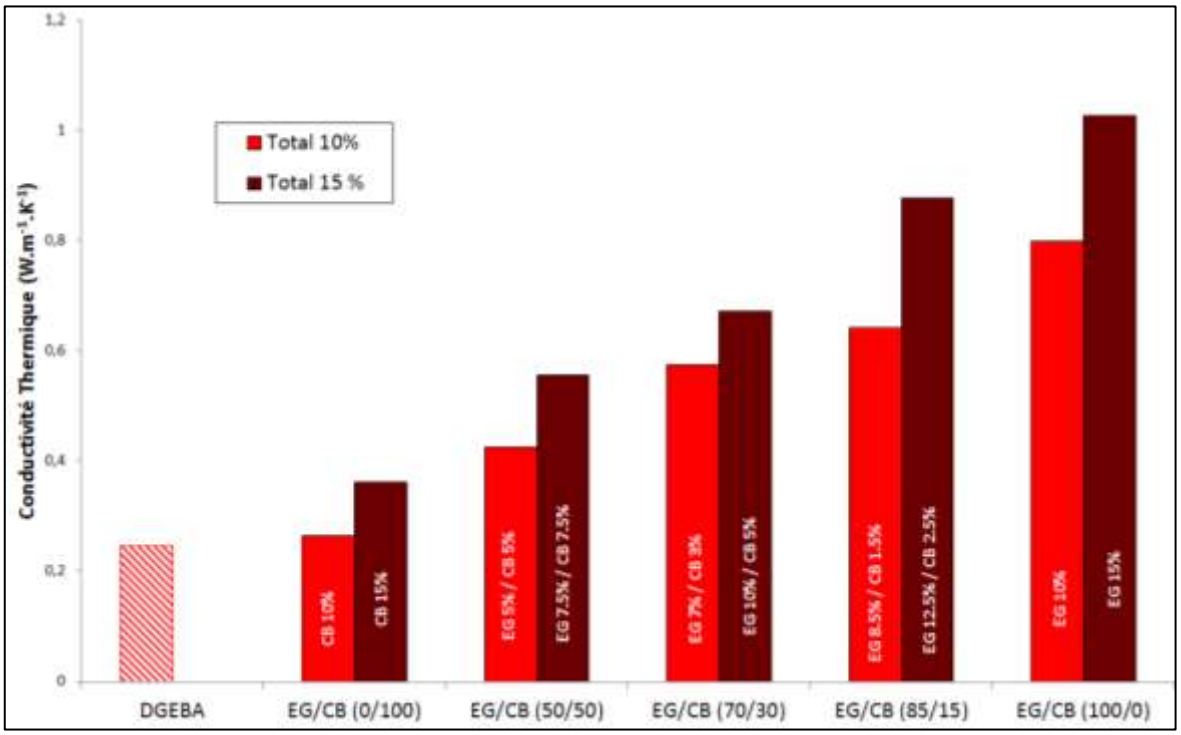


Fig. IV-22 – Conductivité thermique des composites EG/CB en fonction du rapport massique des charges

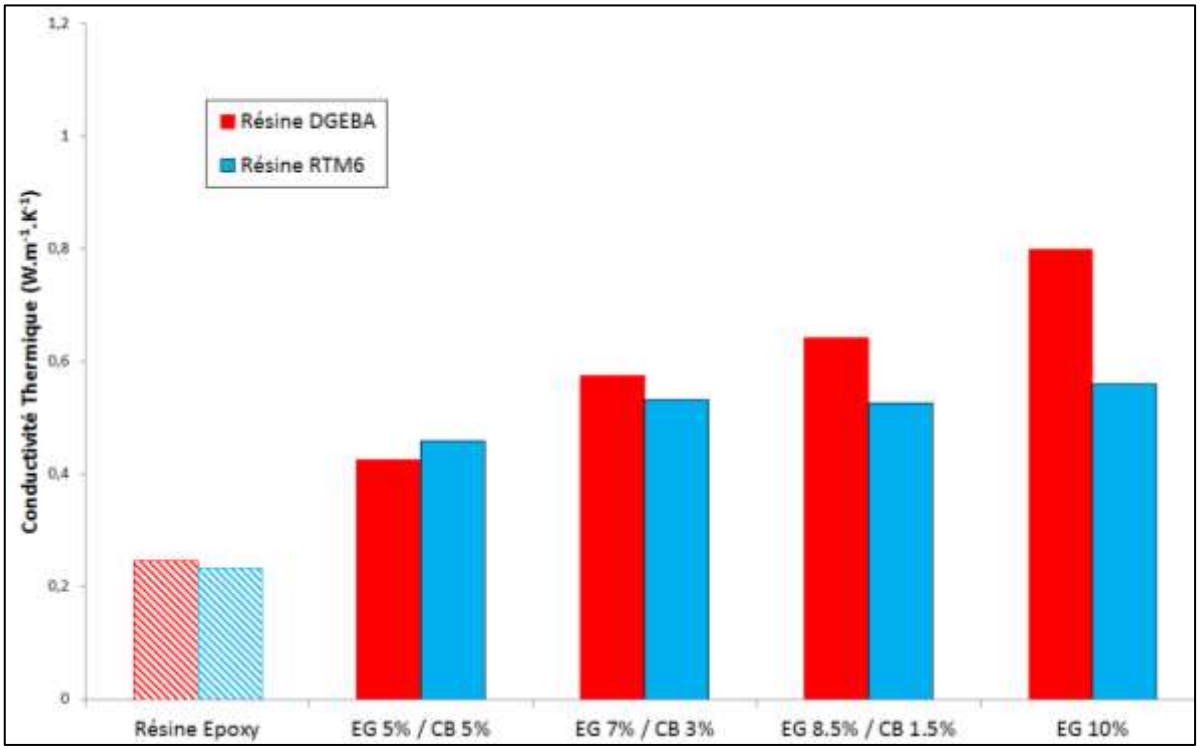


Fig. IV-23 – Conductivité thermique des composites EG/CB en fonction du rapport massique des charges et de la matrice époxy utilisée

IV.3.1.4. Conductivité électrique

De même, les conductivités électriques sont détaillées par les Fig. IV-24, Fig. IV-25 et Fig. IV-26. Un graphique comparatif de l'évolution des conductivités thermiques et électriques en fonction des combinaisons est présenté en Fig. IV-27

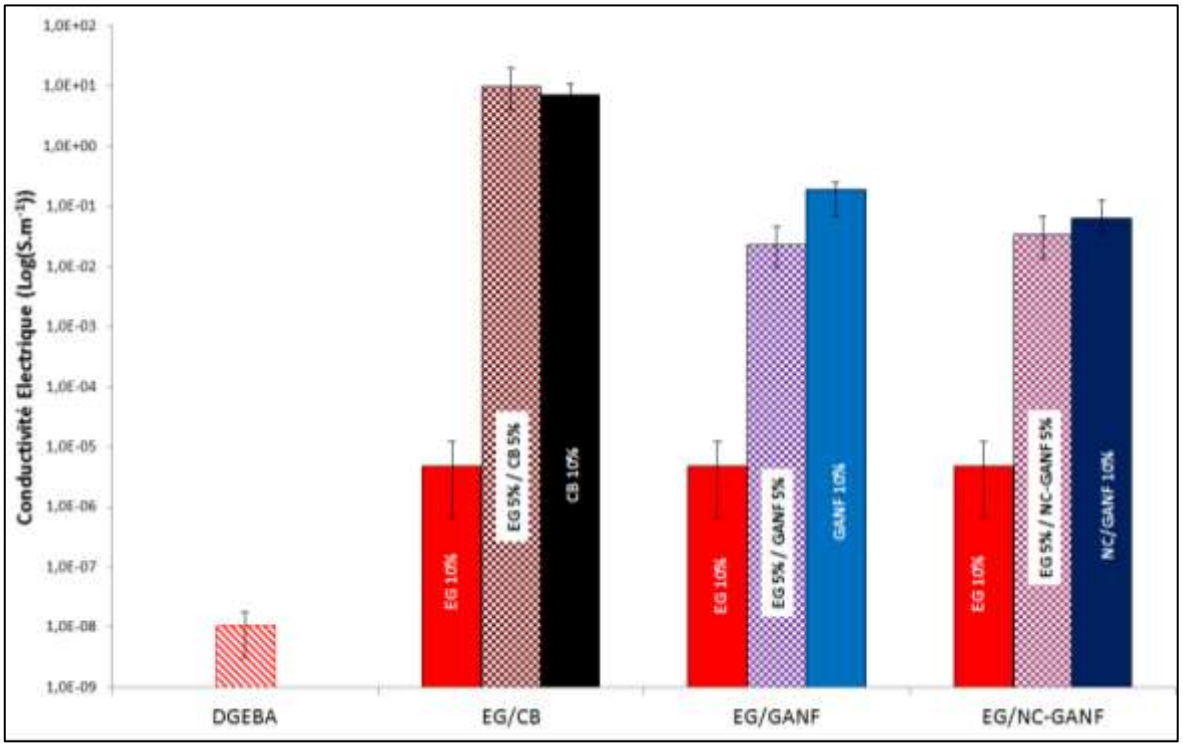


Fig. IV-24 – Conductivité électrique des composites avec combinaisons EG/CB ou EG/GANF

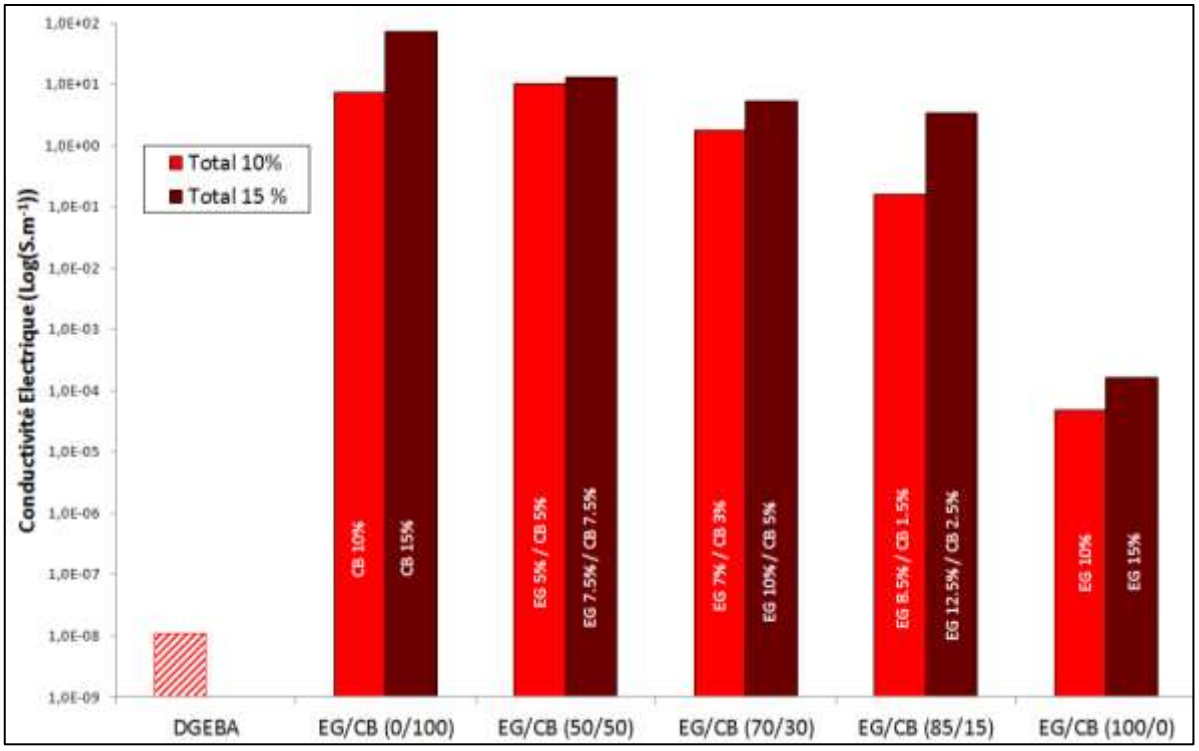


Fig. IV-25 – Conductivité électrique des composites EG/CB en fonction du rapport massique des charges

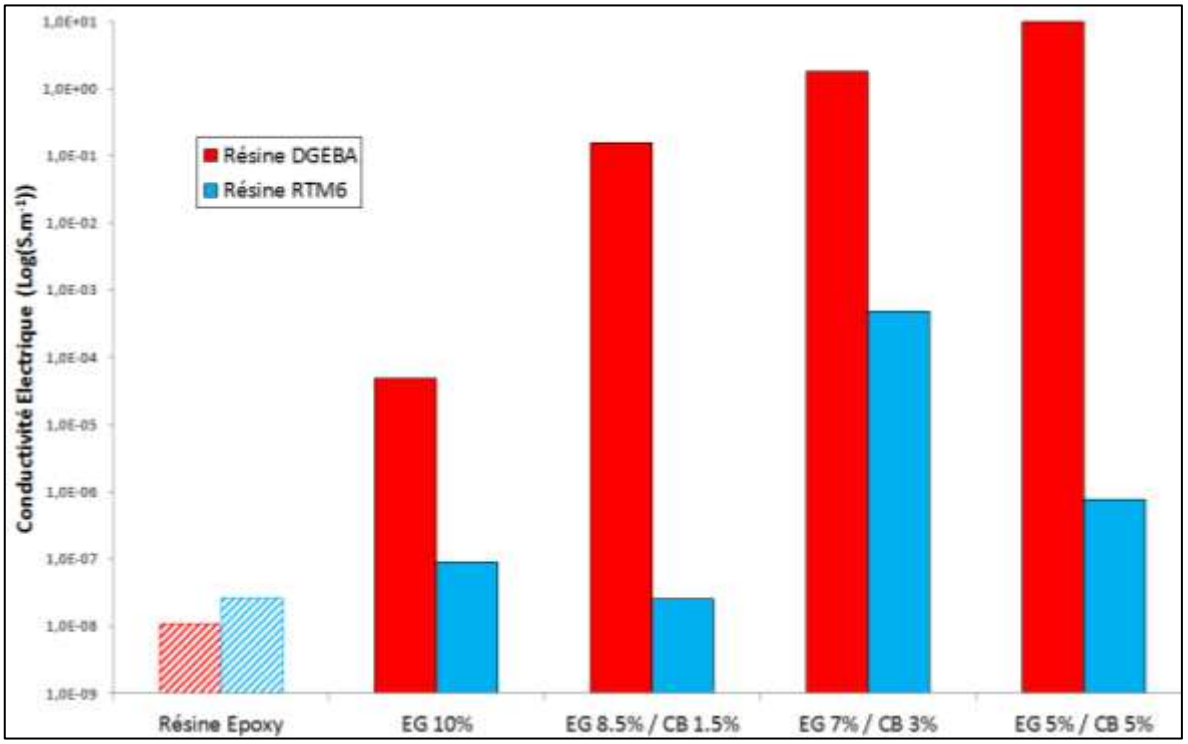


Fig. IV-26 – Conductivité électrique des composites EG/CB en fonction du rapport massique des charges et de la matrice époxy utilisée

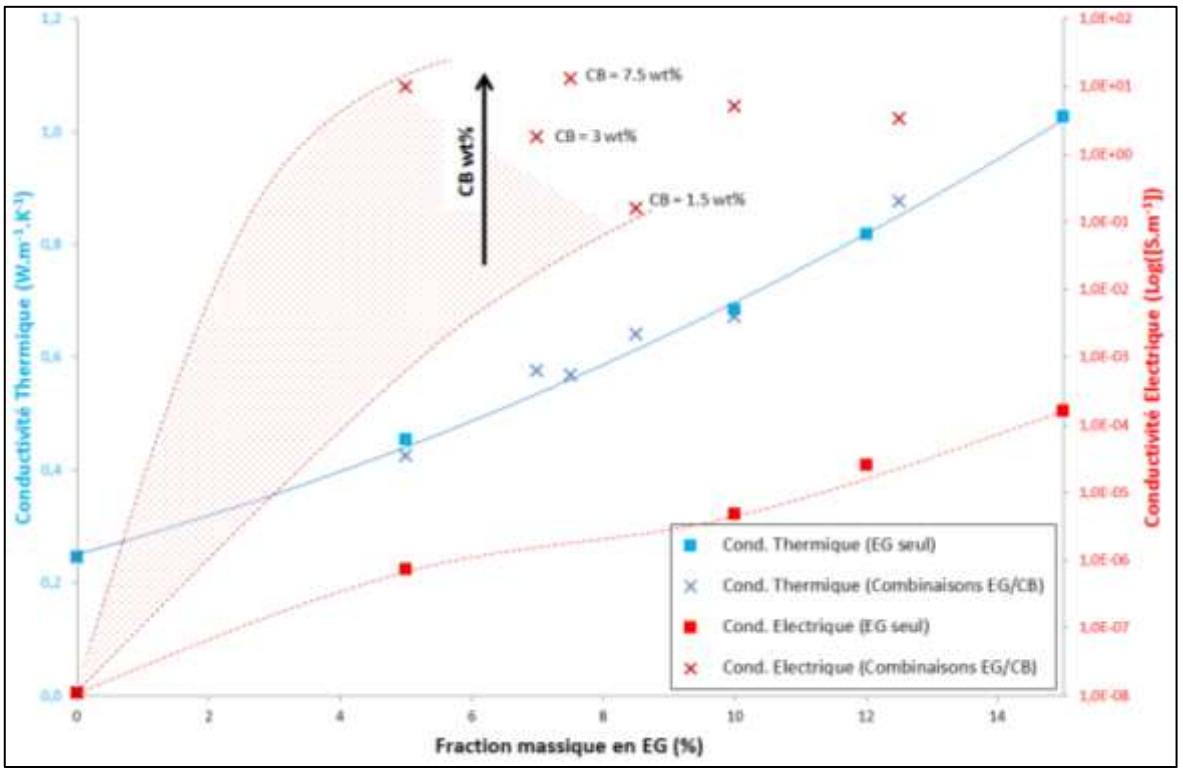


Fig. IV-27 – Evolution des conductivités thermiques et électriques des combinaisons EG/CB par rapport aux composites EG, en fonction de la fraction massique en EG et en CB.

IV.3.1.5. Influence des agrégats

Suite à l'obtention des premiers échantillons et l'observation des gros agrégats présents, une étude comparative a été menée sur le processus de mise en œuvre de ces composites. Plus précisément, la taille des agrégats peut dépendre de l'ordre d'incorporation des charges. Dans ce contexte, deux échantillons composites ont été élaborés à partir de 7% d'EG et 3% de CB dans la DGEBA exactement de la même manière, hormis leur ordre d'incorporation. Pour le premier échantillon (***EG7****/CB3*), les particules d'EG ont été introduites en premier, suivies des charges de CB. Pour le second échantillon (***CB3****/EG7*), le CB a été introduit en premier. Les échantillons obtenus sont illustrés par la Fig. IV-28.

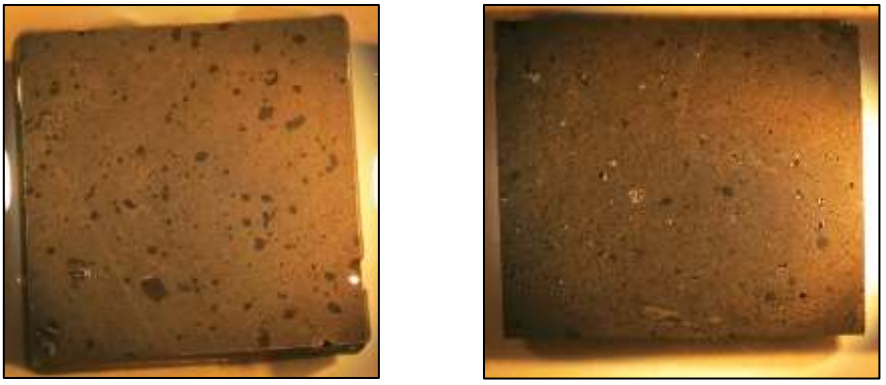


Fig. IV-28 **–** Echantillons composites ***EG7****/CB3* (à g.) et ***CB3****/EG7* (à d.)

Comme les images en témoignent, le processus de mise en œuvre, et plus particulièrement l'ordre d'incorporation des charges, influe directement sur la taille des agrégats de CB dans les nanocomposites. En incorporant le CB avant EG, la taille des agrégats est considérablement réduite. On peut évaluer la taille des agrégats pour ***EG7****/CB3* inférieure à environ 1,5mm, tandis que la taille des agrégats pour ***CB3****/EG7* est estimée inférieure à 500 µm. Les conductivités thermiques et électriques de ces échantillons sont détaillées dans le Tableau IV-1.

	Conductivité thermique $W.m^{-1}.K^{-1}$	**Conductivité électrique** $S.m^{-1}$
DGEBA/DDS	0,246 (± 0,01)	$1,09 \times 10^{-8}$ ($\pm 5.10^{-8}$)
EG7*/CB3*	0,559 (± 0,01)	1,21 ($\pm 2.10^{-1}$)
CB3*/EG7*	0,515 (± 0,02)	2,08 ($\pm 2.10^{-1}$)

Tableau IV-1 **–** Conductivités thermiques et électriques des échantillons ***EG7****/CB3* et ***CB3****/EG7*

D'après ces résultats, on observe deux tendances différentes. La conductivité thermique est plus grande pour l'échantillon présentant les plus gros agrégats, tandis que la conductivité électrique est plus grande pour celle présentant les plus petits agrégats. Cela confirme d'une part nos résultats précédents sur l'étude de la dispersion qui n'est pas un facteur essentiel pour améliorer la conductivité thermique. On peut émettre l'hypothèse ici que

les charges d'EG (principalement responsables de l'augmentation de la conductivité thermique) sont en quelques sortes resserrées par les gros agrégats de CB, tandis qu'en réduisant les agrégats de CB, les particules d'EG seront plus espacées, intercalées de particules de CB (Fig. IV-29).

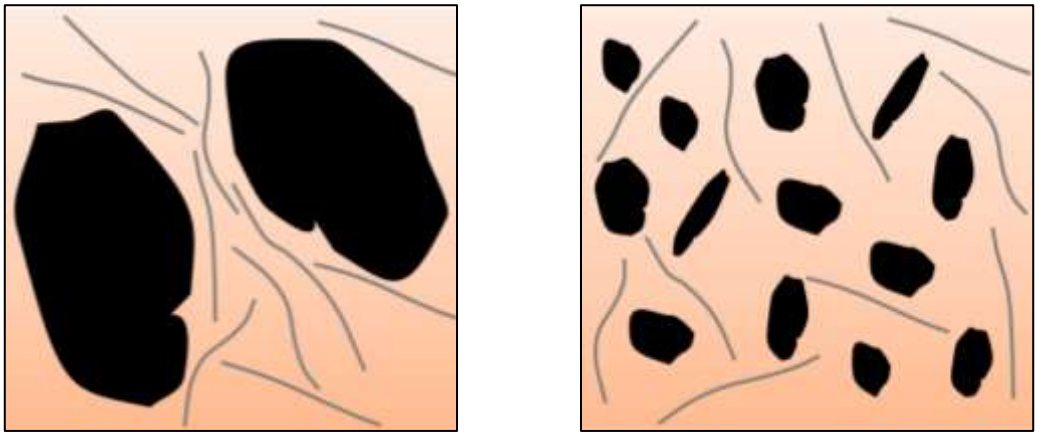


Fig. IV-29 – Représentations théoriques des dispersions de combinaisons EG/CB avec de gros agrégats de CB (à g.) et de petits agrégats (à d.)

Avec de gros agrégats de CB, les distances moyennes entre les charges d'EG seraient donc réduites, créant une sorte de réseau. Ainsi, en resserrant les charges d'EG responsables de la bonne conduction thermique, la conductivité thermique peut être légèrement augmentée. En améliorant la dispersion des charges de CB, cette distance moyenne entre les charges d'EG va augmenter, entraînant une légère diminution de la conductivité thermique.

Pour la conductivité électrique, la légère amélioration observée pour l'échantillon présentant de plus petits agrégats de CB peut être expliquée par la dispersion des charges de CB. En effet, les charges de CB ont été utilisées pour leur propriété de conductivité électrique. En améliorant leur dispersion dans la matrice, la conductivité électrique peut être légèrement augmentée. Autrement dit, en améliorant la dispersion des charges de CB, la conductivité électrique est améliorée au détriment de la conductivité thermique, et inversement. Ces résultats montrent qu'un compromis doit être fait entre les deux conductivités pour ce type de composite.

IV.3.1.6. Discussion des résultats

Plusieurs combinaisons de charges à base d'EG ont donc été réalisées dans les deux résines (DGEBA & RTM6), avec des GANF ou du CB. Nous avons d'abord pu constater au travers de cette étude que le CB présentait l'inconvénient d'augmenter considérablement la viscosité du mélange, lors de la mise en œuvre. Une des conséquences est l'observation de multiples gros agrégats de CB dans le matériau final. La taille des agrégats semble augmenter avec le taux de CB, et encore plus rapidement dans la résine RTM6. Néanmoins, nous avons pu démontrer que les gros agrégats de CB semblent légèrement bénéfiques pour la conductivité thermique dans les composites EG/CB, tandis que de petits agrégats ou une

meilleure dispersion est préférable pour la conductivité électrique. Il est difficile d'en faire une généralité à partir de cette unique observation, mais ces résultats nous permettent néanmoins d'envisager un certain compromis, quant à la formulation de composites à base d'une combinaison EG/CB.

Comme nous avons pu l'observer dans la partie III.4, les combinaisons EG/CB et EG/GANF ne présentent aucune synergie dans les résultats de conductivités thermiques et électriques. Chaque charge semble jouer son propre rôle, i.e. les charges d'EG conduisent la chaleur pendant que les charges de CB conduisent l'électricité. Dans une combinaison EG/GANF, les GANF apportent partiellement une certaine capacité à conduire la chaleur et partiellement une capacité à conduire l'électricité, toujours sans synergie apparente. Tout un panel d'échantillons composites EG/CB a pu être élaboré, avec des conductivités thermiques augmentant avec le taux d'EG et des conductivités électriques augmentant avec le taux de CB. On peut toutefois préciser qu'un faible taux de CB suffit à augmenter considérablement la conductivité électrique, soit une augmentation d'un facteur 10^7 avec seulement 1,5%. Les charges d'EG n'ont presque aucun impact sur la conductivité électrique à faible taux de charge (Fig. IV-6), tandis que les charges de CB n'en ont quasiment aucun sur la conductivité thermique. Ce panel pourra donc servir de référence pour TAS, afin de déterminer le meilleur compromis pour l'application recherchée.

Par ailleurs, à part la taille des agrégats, quelques différences ont pu être observées entre les composites EG/CB dans la résine DGEBA et ceux de la résine RTM6. La même observation faite précédemment est toujours en vigueur ici, i.e. l'écart entre les conductivités thermiques des composites à base de DGEBA et celles des composites à base de RTM6 augmente en fonction du taux en EG. En revanche, une grande différence a pu être observée par rapport à la conductivité électrique de ces matériaux. Tandis que la conductivité électrique augmente considérablement avec le taux de CB dans la DGEBA, des résultats contradictoires sont obtenus avec les mêmes échantillons dans la RTM6. On observe une conductivité électrique atteignant un maximum avec 3% de CB, puis diminuant avec le taux de CB (Fig. IV-26). On peut supposer que la nette augmentation de la taille des agrégats dans la RTM6 en soit la cause principale (moins bonne dispersion), mais les résultats affichent néanmoins clairement de moins bonnes conductivités électriques dans la RTM6.

On a donc pu voir que l'ajout d'une petite quantité de CB permet d'améliorer la conductivité électrique dans la DGEBA, sans réellement modifier la conductivité thermique. Une étude plus approfondie est nécessaire améliorer la conductivité électrique de ces composites, en travaillant notamment sur la viscosité et la dispersion des charges, ce qui n'est cependant pas l'objectif de cette thèse.

IV.3.2. Panneaux HEXCEL

IV.3.2.1. Matériaux prototypes élaborés

Au fil de cette thèse, TAS a pu faire élaborer plusieurs panneaux composites prototypes (Fig. IV-30) par l'intermédiaire du manufacturier HEXCEL, à partir de nos formulations. Ces échantillons industriels sont illustrés par la Fig. IV-31.

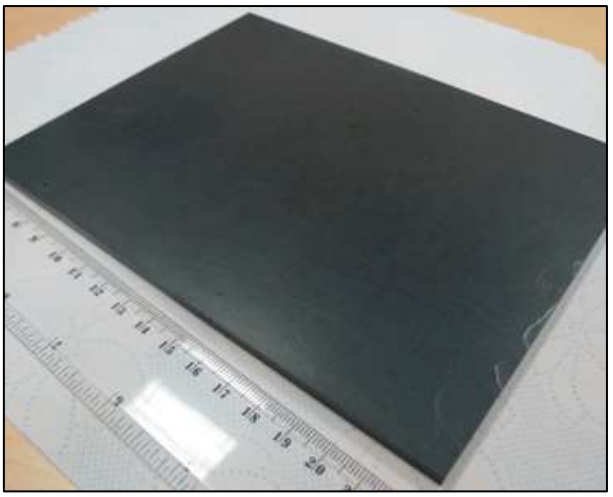


Fig. IV-30 – Panneau composite HEXCEL (environ 20x15x0,4 cm³)

Plus précisément, deux premiers panneaux composites ont été élaborés par HEXCEL en 2012, suivant les premiers résultats obtenus pour les composites EG/CB. Ces échantillons sont appelés *HEXCEL-RTM1* et *HEXCEL-RTM2*. Les formulations de ces deux matériaux ne sont pas exactement connues, mais l'échantillon *HEXCEL-RTM1* est approximativement estimé à 5% d'EG, tandis que l'échantillon *HEXCEL-RTM2* est évalué à 5% d'EG et 1-2% de CB. Une seconde série de deux échantillons composites nous est parvenue en 2013, avec les échantillons *HEXCEL-RTM3* et *HEXCEL-RTM4*. L'échantillon *HEXCEL-RTM3* serait constitué d'environ 10% d'EG, tandis que l'échantillon *HEXCEL-RTM4* serait une formulation d'environ 10% d'EG et 2-4% de CB.

Les échantillons présentés sur la Fig. IV-31 sont relativement semblables à nos propres composites dans la résine RTM6, à formulation équivalente. Aucune différence n'est observée pour les composites EG. En revanche, on constate que les composites EG/CB présentent des agrégats encore plus gros pour les échantillons d'HEXCEL que pour les nôtres, probablement dus à la viscosité de la résine M18.

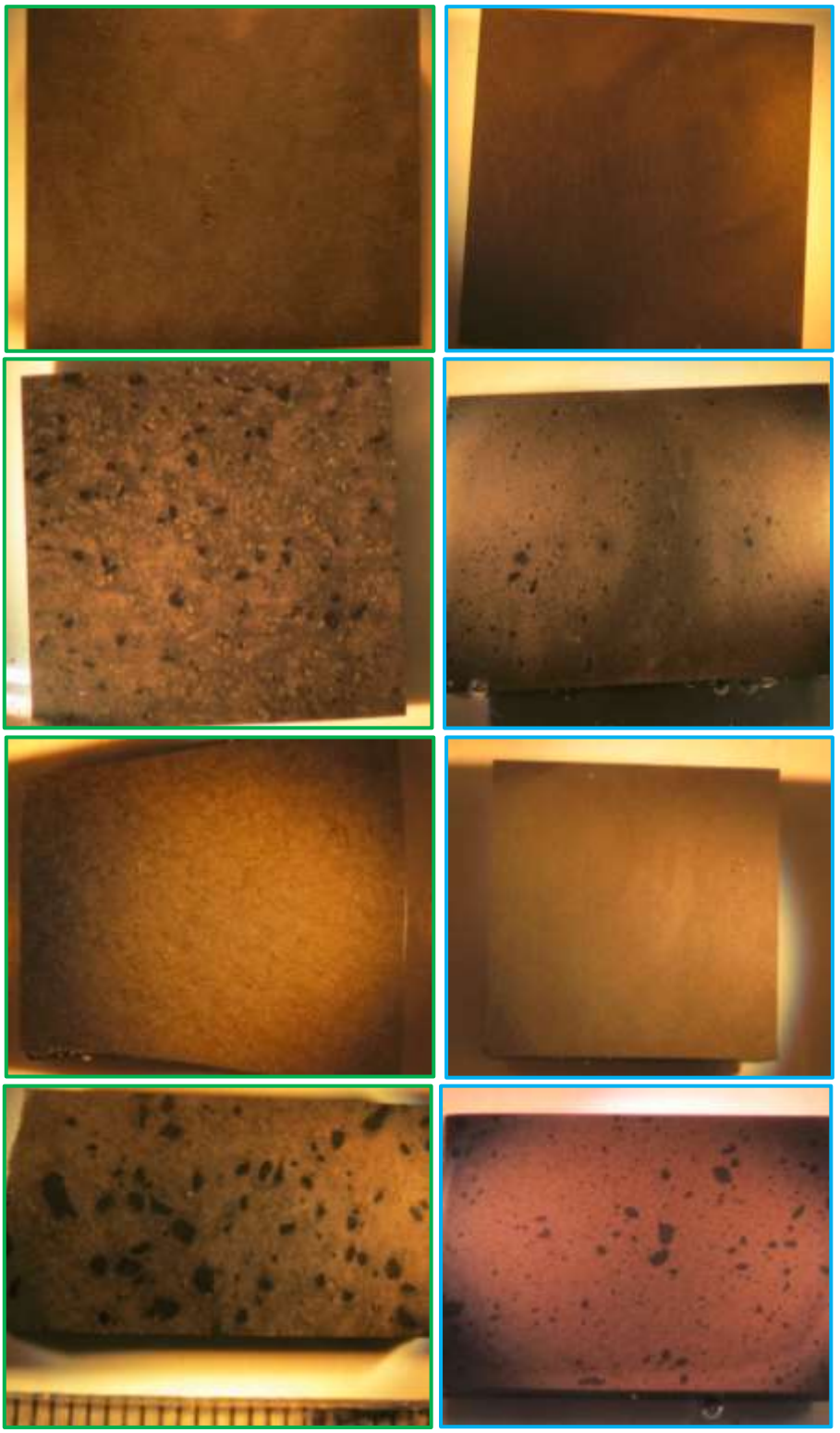


Fig. IV-31 – Echantillons composite HEXCEL (à g.) et composites RTM6 équivalents (à d.) – Pour les composites HEXCEL (de haut en bas) : *HEXCEL-RTM1*, *HEXCEL-RTM2*, *HEXCEL-RTM3* et *HEXCEL-RTM4* – Pour les composites RTM6 (de haut en bas) : *EG5-RTM6*, *EG8.5/CB1.5-RTM6*, *EG10-RTM6* et *EG7/CB3-RTM6*.

IV.3.2.2. Morphologie des échantillons

Les analyses MEB des composites HEXCEL sont présentées en Fig. IV-32 et Fig. IV-33.

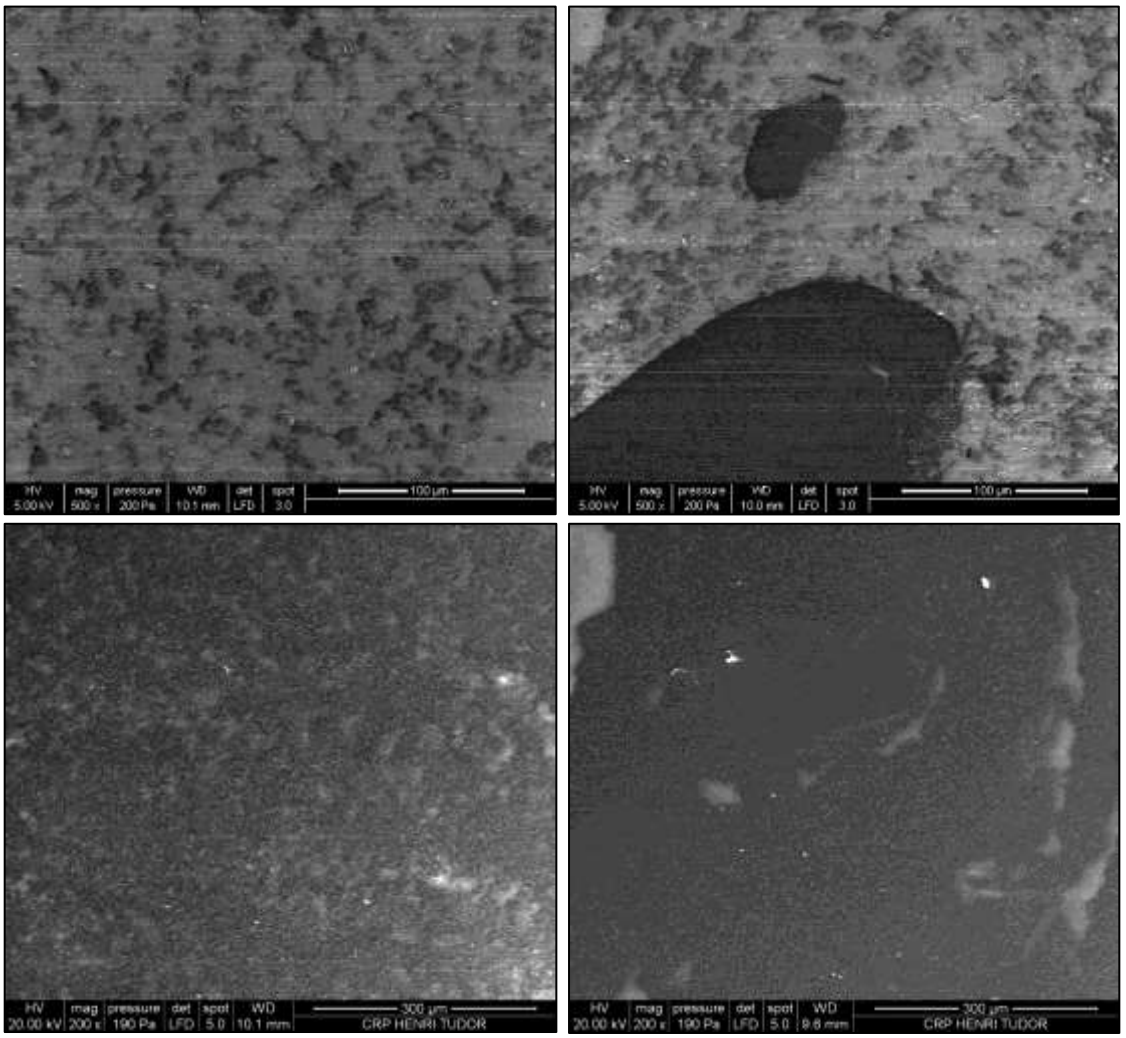


Fig. IV-32 – Observations par MEB des échantillons *HEXCEL-RTM1* (h. g.), *HEXCEL-RTM2* (h. d.), *HEXCEL-RTM3* (b. g.) et *HEXCEL-RTM4* (b. d.)

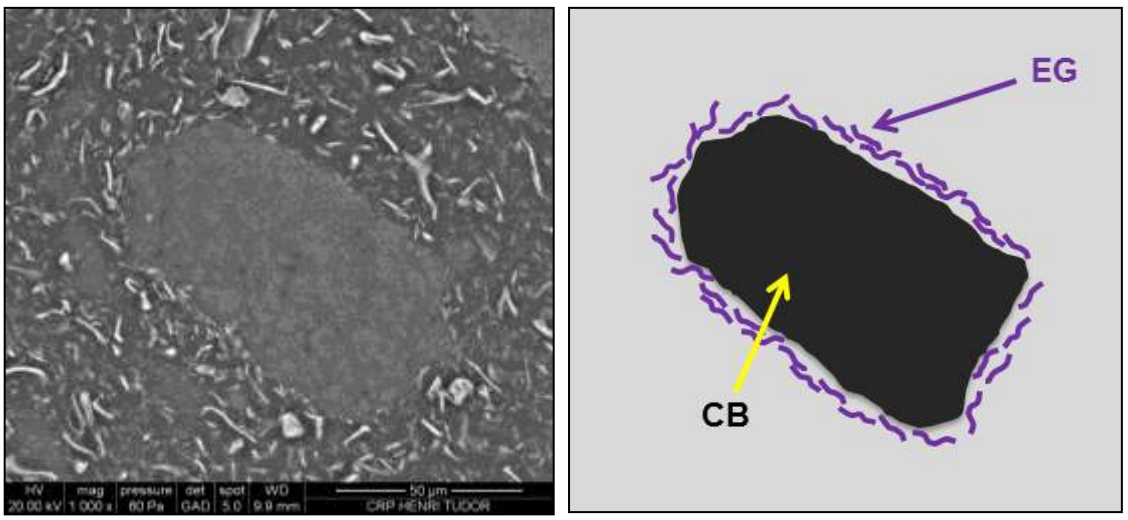


Fig. IV-33 – Observation par MEB d'un agrégat de CB de l'échantillon *HEXCEL-RTM4*

Les observations faites par MEB nous montrent des dispersions relativement comparables à celles obtenues dans les composites à base de RTM6. Aucune observation particulière n'a été faite sur ces échantillons. Les images MEB semblent confirmer visuellement les taux de charge théoriques donnés par HEXCEL. Néanmoins, en s'attardant sur un agrégat de CB dans le composite *HEXCEL-RTM4*, nous avons pu constater une structuration assez particulière (Fig. IV-33). En effet, non seulement les agrégats de CB permettraient de resserrer les charges d'EG pour en faire un réseau conducteur thermique, mais il semblerait que ces agrégats permettent également une orientation partielle et locale des charges d'EG. Comme on peut l'observer, en s'adsorbant à la surface des agrégats de CB, les particules d'EG vont avoir tendance à s'orienter parallèlement à la surface de l'agrégat. On a donc une anisotropie très locale des charges d'EG au niveau de ces agrégats. Cependant, considérant la taille et le nombre de ces agrégats et que les charges s'adsorbent finalement tout autour des agrégats, cette anisotropie à l'échelle microscopique ne devrait avoir aucune influence sur la conductivité thermique apparente de l'échantillon.

IV.3.2.3. Résultats de conductivités thermiques et électriques

Les conductivités thermiques des composites HEXCEL ont été mesurées par la méthode Hot Disk et sont résumées dans la Fig. IV-34. De même, les conductivités électriques sont détaillées en Fig. IV-35.

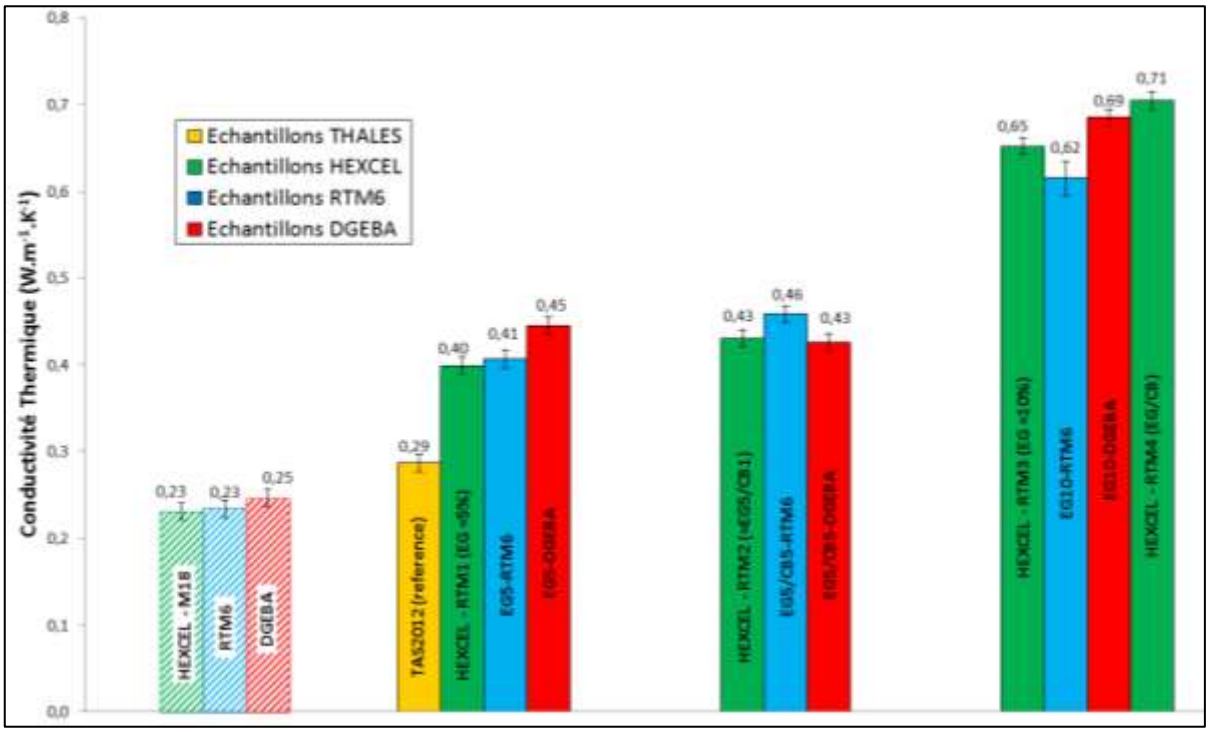


Fig. IV-34 – Conductivités thermiques des échantillons HEXCEL comparées aux formulations équivalentes dans les résines DGEBA et RTM6

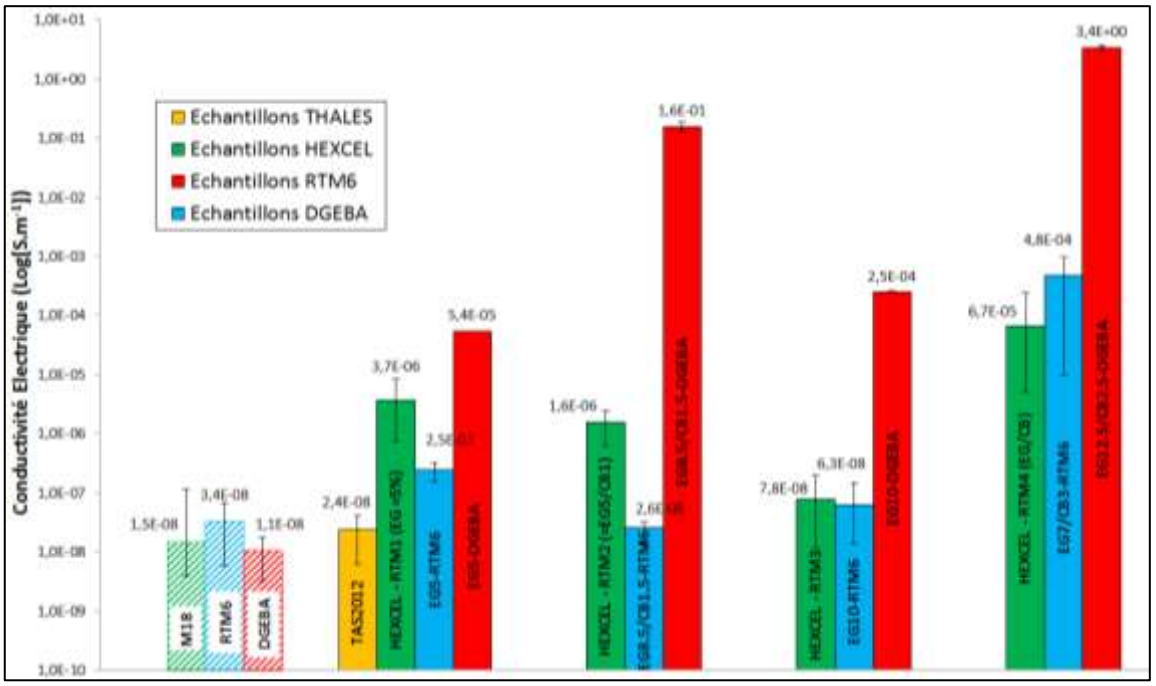


Fig. IV-35 – Conductivités électriques des échantillons HEXCEL comparées aux formulations équivalentes dans les résines DGEBA et RTM6

IV.3.2.4. Discussion des résultats

Les résultats de conductivité thermique obtenus sont excellents, confirmant parfaitement les conductivités thermiques que nous avions obtenues à partir de nos propres composites. Les conductivités thermiques des composites HEXCEL ont été comparées dans la Fig. IV-34 à nos propres échantillons, par rapport au taux de charge en EG ; comme nous l'avons vu, le taux de CB influe peu sur la conductivité thermique. Les résultats obtenus sont donc très comparables. On démontre même que l'échantillon *HEXCEL-RTM4* affiche une conductivité thermique supérieure à l'échantillon *EG10* dans la DGEBA et que l'échantillon *HEXCEL-RTM3*, comprenant théoriquement le même taux d'EG. Les différences sont néanmoins relativement minimes pour en tirer une éventuelle conclusion, mais les gros agrégats de CB observés pourraient en être la cause.

Les résultats de conductivités électriques sont également très comparables à ceux obtenus pour les composites à base de RTM6. Nous avions observé préalablement une grande différence entre les conductivités électriques des composites à base de DGEBA et les conductivités électriques des composites à base de RTM6. Cette grande différence est également visible ici entre les composites HEXCEL et nos composites à base de DGEBA. Les conductivités électriques des composites HEXCEL suivent logiquement la même tendance que les composites à base de RTM6, en diminuant avec le taux d'EG. En effet, l'échantillon *HEXCEL-RTM1* (~5% d'EG) affiche une conductivité électrique plus grande que l'échantillon *HEXCEL-RTM3* (~10% d'EG). Le gain en termes de conductivité électrique apporté par les charges de CB n'est pas aussi important dans les composites HEXCEL que dans les composites à base de DGEBA, mais permet toutefois de l'améliorer d'un facteur 10^3 pour l'échantillon *HEXCEL-RTM4*, par rapport à l'échantillon *HEXCEL-RTM3.*

IV.4. Recherche annexe et perspectives sur l'EG

IV.4.1. Autres propriétés des composites EG/Epoxydes

IV.4.1.1. Evaluation de la viscosité des formulations

Pour appliquer ces formulations à l'échelle industrielle, le processus de mise en œuvre par infusion en autoclave, utilisé par TAS, contraint à être dans une certaine gamme de viscosité. En effet, la viscosité ne doit pas être trop élevée, pour permettre une bonne imprégnation du tissu, ni trop basse. Pour cela, nous avons souhaité caractériser la viscosité de certaines de nos formulations de référence (Fig. IV-36).

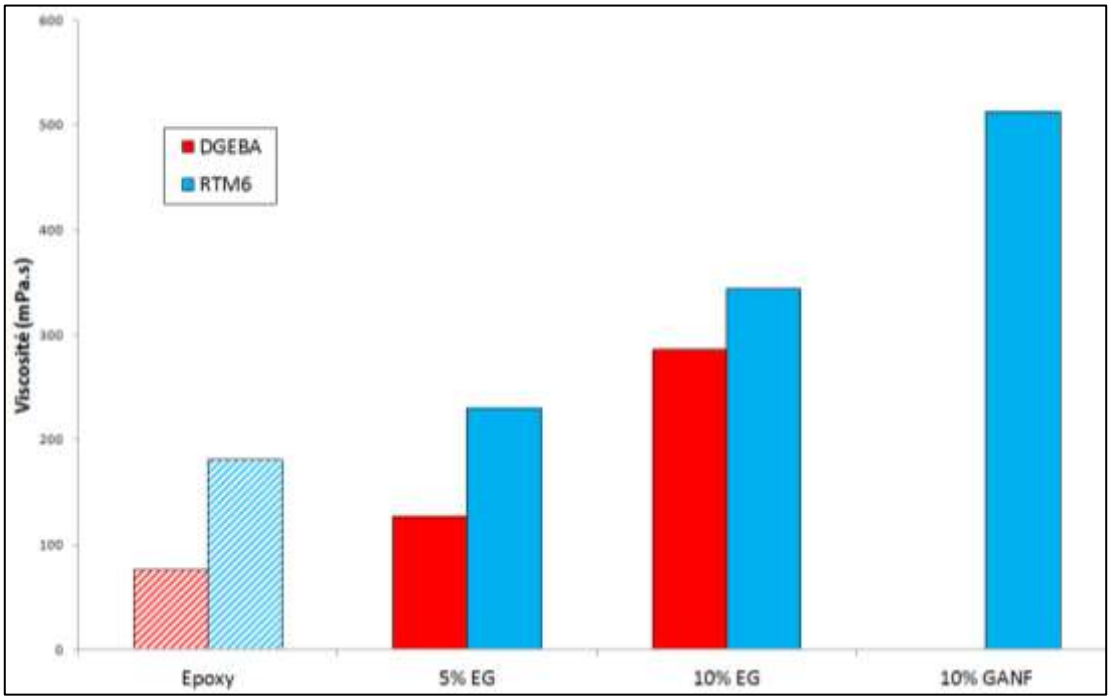


Fig. IV-36 – Viscosités relatives des formulations de référence, mesurées par un Viscosimètre MYR VR3000 à 90°C, Rotor R2, 100 RPM

Les viscosités des échantillons ont été mesurées après incorporation des charges et avant réticulation avec des volumes moyens de 500mL. Les formulations ont été élaborées dans la DGEBA et/ou dans la RTM6. Il s'agit de fluides non-newtoniens, dont la viscosité varie en fonction de la contrainte, i.e. de la vitesse de rotation et du rotor utilisé. Il est important de préciser qu'à 90°C, les échantillons à base de résine RTM6 réticulent très rapidement. De plus, les difficultés expérimentales à stabiliser la température ont également contribuées à n'obtenir que quelques résultats de viscosité. Ceux-ci paraissent toutefois relativement corrects, d'après les observations faites expérimentalement. La résine DGEBA seule présente une viscosité environ deux fois moins grande que la RTM6. Nous avons néanmoins pu constater que la viscosité du mélange stœchiométrique DGEBA/DDS affiche une viscosité comparable à la RTM6. Cependant, comme on peut l'observer sur les échantillons à 5% d'EG, l'incorporation des charges dans le monomère, i.e. DGEBA, conduira à des viscosités toujours plus faibles que dans des résines bicomposants, comme la RTM6. On observe ensuite

logiquement une augmentation de la viscosité avec le taux de. Enfin, il est intéressant de noter que les formulations à base d'EG présentent des viscosités bien plus faibles que les formulations équivalentes à base de GANF. D'un point de vue industriel, cet aspect permet de considérer éventuellement un taux de charge plus important avec des particules d'EG. Par ailleurs, étant donnée la grande quantité de produits à utiliser pour ces mesures de viscosité, nous nous limiterons à ces valeurs de référence, dans le cadre de cette thèse.

IV.4.1.2. Diluant réactif

Nous venons de montrer que la viscosité augmente sensiblement avec le taux de charge lors de la mise en œuvre. L'addition d'un diluant réactif époxy, le NC-513, a été utilisée pour diminuer la viscosité du mélange. Le NC-513 est une résine époxy de la société Cardolite, avec une viscosité très faible. Les mélanges ont été préparés de la même manière que précédemment. Le NC-513 a alors été progressivement ajouté jusqu'à l'obtention d'une viscosité acceptable, permettant l'agitation magnétique du mélange. Malheureusement, plusieurs points négatifs ont pu être remarqués.

Il a tout d'abord été observé qu'une quantité de diluant réactif équivalente à celle de la DGEBA était requise pour atteindre une viscosité suffisamment basse pour permettre de maintenir l'agitation. Considérant cet aspect, le taux de charge initiale a donc été quasiment réduit de moitié. Plusieurs échantillons ont néanmoins été préparés, mais seulement deux sont représentés ci-dessous (Fig. IV-37) : un échantillon référence DGEBA/DDS + NC-513 et un autre équivalent avec 19% d'EG. Après réticulation, on peut clairement apercevoir une séparation de phases dans l'échantillon référence, avec une partie supérieure molle et une partie inférieure rigide. Cette séparation de phases traduit une certaine immiscibilité entre le durcisseur (DDS) et la NC-513. Cet aspect a été démontré lors d'une étude en parallèle par infrarouge en mode ATR et DSC (présentée en *annexes*).

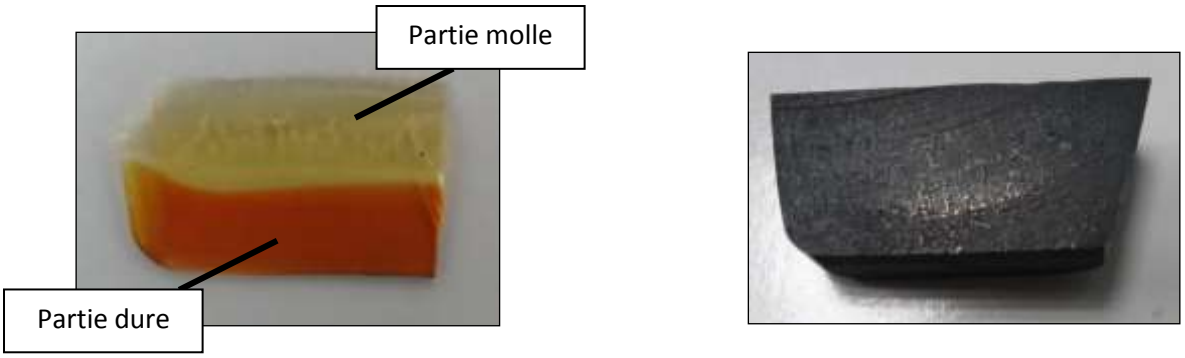


Fig. IV-37 – Echantillons *DGEBA/DDS + NC-513* (à g.) & *DGEBA/DDS + NC-513 + EG* (à d.)

Des mesures comparatives de conductivité thermique ont révélé que le diluant réactif n'avait aucun impact sur la conductivité thermique du matériau final, en considérant le même taux de charge. En revanche, les observations faites ci-dessus montrent clairement que le diluant réactif n'est d'aucune aide pour la mise en œuvre de l'échantillon et entraîne une forte diminution des propriétés mécaniques et thermiques (T_g, température de dégradation thermique, etc…). Cette voie a donc été logiquement écartée.

IV.4.1.3. Propriétés thermiques

L'ensemble des composites à base d'EG a également été caractérisé par DSC et TGA, tel que représenté en partie ci-dessous :

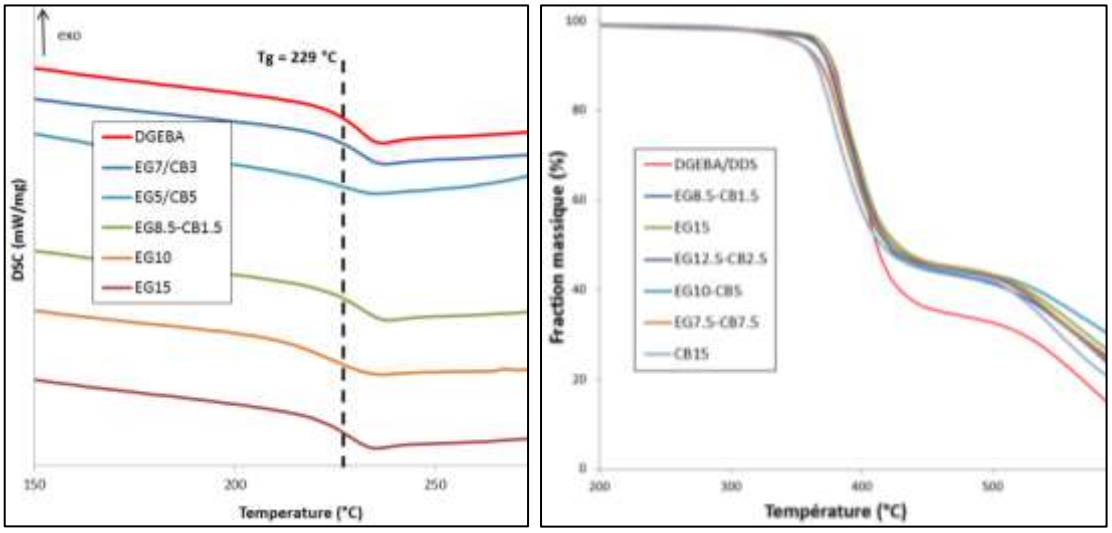


Fig. IV-38 – Transition vitreuse (à g.) et dégradation thermique (à d.) des composites EG – DSC (2nde chauffe ; 10K/min ; azote) & TGA (10K/min ; air)

Les résultats obtenus par DSC et TGA confirment les tendances observées dans les parties précédentes avec d'autres charges. En effet, les charges d'EG ou de CB, ou même la combinaison des deux n'a aucun effet significatif sur T_g, ni sur la température ou le comportement de dégradation thermique. Seuls quelques échantillons sont représentés ci-dessus, mais ils illustrent relativement bien l'ensemble des résultats obtenus, très répétitifs et peu variables d'un échantillon à l'autre.

IV.4.2. Modélisation

IV.4.2.1. Modèles théoriques de conductivité thermique

Certains modèles théoriques permettent de déterminer mathématiquement la conductivité thermique maximale que l'on peut espérer atteindre pour ce genre de composites. Parmi eux, nous avons utilisé le modèle théorique proposé par Y. Jannot[8] pour les matériaux composites, en utilisant la loi d'association des résistances thermiques en parallèle par l'équation suivante :

$$R_{composite} = \frac{1}{\frac{1}{R_{charge}} + \frac{1}{R_{résine}}} \qquad \text{(Eq. IV-3)}$$

Avec :

$$R = \frac{e}{k.S} \qquad \text{(Eq. IV-4)}$$

Où *R* est la résistance thermique du composant, *e* l'épaisseur, *k* la conductivité thermique et *S* la surface.

Ce modèle semble relativement bien adapté pour nos systèmes composites, i.e. résines époxy + charges carbonées (EG, GANF…). Dans les Tableau IV-2 et Tableau IV-3, nous avons simulé la conductivité thermique théorique maximale que nous pourrions espérer dans nos systèmes, considérant respectivement des conductivités thermiques intrinsèques pour l'EG de 2000 W.m^{-1}.K^{-1} (valeur théorique du graphite[33 200]) et 25 W.m^{-1}.K^{-1} (valeur expérimentale proposée par le fournisseur) :

		Components characteristics					Calculation			Final composite	
		Experimental			Intrinsic		Vol. Fraction	Surface of compound	thermal resistance	Thermal resistance	Max. Thermal cond.
		Weight fraction	Sample Thickness	Sample Surface	Density	thermal cond.					
		(%)	(mm)	(mm²)	(g/cm³)	(W/m.K)	(%)	mm²	K/W	K/W	W/m.K
Fibre	EG	10	6,5	400	2,1	2000	6,00288457	24,01153827	0,135351595	0,135097741	120,2832844
Resin	DGEBA	90			1,207	0,24	93,9971154	375,9884617	72,03235229		

Tableau IV-2 – Conductivité thermique théorique maximale pour *EG10* (valeur théorique k_{EG} = 2000 W.m^{-1}.K^{-1})

		Components characteristics					Calculation			Final composite	
		Experimental			Intrinsic		Vol. Fraction	Surface of compound	thermal resistance	Thermal resistance	Max. Thermal cond.
		Weight fraction	Sample Thickness	Sample Surface	Density	thermal cond.					
		(%)	(mm)	(mm²)	(g/cm³)	(W/m.K)	(%)	mm²	K/W	K/W	W/m.K
Fibre	EG	10	6,5	400	2,1	25	6,002884568	24,01153827	10,82812759	9,41311832	1,726314219
Resin	DGEBA	90			1,207	0,24	93,99711543	375,9884617	72,03235229		

Tableau IV-3 – Conductivité thermique théorique maximale pour *EG10* (valeur théorique k_{EG} = 25 W.m^{-1}.K^{-1})

Comme on peut le constater, la conductivité thermique théorique du composite final est totalement différente en fonction de la valeur de la conductivité thermique intrinsèque des charges d'EG. La valeur de 2000 W.m^{-1}.K^{-1} est souvent mentionnée dans la littérature comme étant la conductivité thermique théorique du graphite. La valeur de 25 W.m^{-1}.K^{-1} est une donnée fournisseur, mesurée sur la poudre elle-même. La conductivité thermique réelle d'une particule d'EG reste difficile, voire impossible à mesurer par les techniques analytiques actuelles. Il est ainsi difficile d'évaluer par ces modèles les conductivités thermiques théoriques que l'on peut atteindre.

Cependant, même en considérant que la valeur de 25 W.m^{-1}.K^{-1} correspond à la limite basse de la conductivité thermique théorique de l'EG, on peut supposer qu'avec 10% d'EG, la conductivité thermique du composite pourrait être encore améliorée, avec une valeur modélisée de 1,7 W.m^{-1}.K^{-1} contre 0,7 W.m^{-1}.K^{-1} pour la valeur expérimentale. Sans davantage de précision sur la conductivité thermique intrinsèque de la charge, ce modèle est caduc et des modélisations plus avancées sont nécessaires.

IV.4.2.2. Conductivité thermique vs. facteur de forme

Mortazavi et al.[122] ont notamment développé des modèles pour les composites biphasiques à partir des méthodes de Mori-Tanaka, de la dynamique moléculaire et des éléments finis pour prédire la conductivité thermique et le module élastique. Ces modèles nous ont permis de comparer les conductivités thermiques expérimentales que nous avons mesurées pour les composites à base d'EG avec les valeurs obtenues par modélisation, en fonction du facteur de forme des charges. Les résultats obtenus par B. Mortazavi sont représentés par la Fig. IV-39.

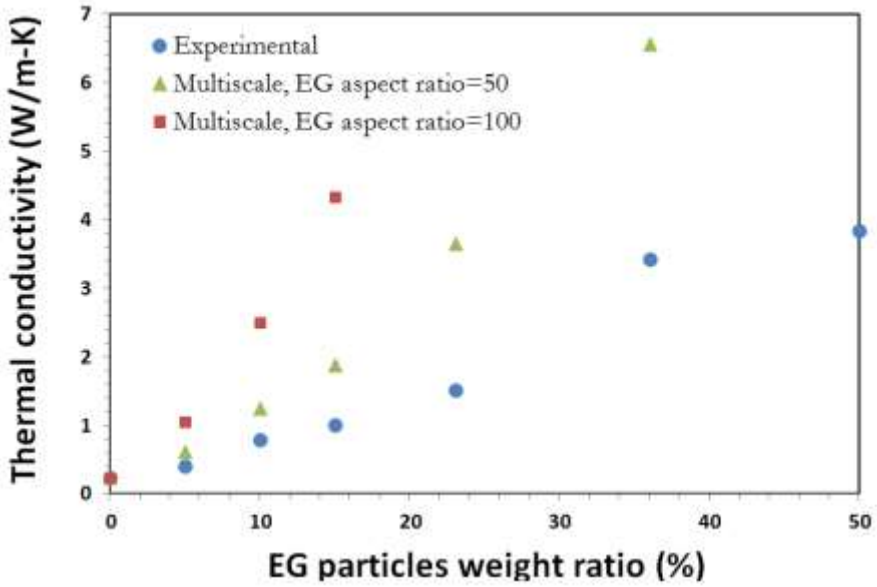


Fig. IV-39 – Modélisation de la conductivité thermique en fonction du taux d'EG et du facteur de forme

Comme nous l'avons vu précédemment, le facteur de forme est particulièrement important pour la conductivité thermique. D'après les images obtenues par MEB des particules d'EG, nous avions pu constater que sa morphologie n'est pas vraiment régulière et uniforme. En effet, les particules se constituent d'une multitude de feuillets entremêlés les uns aux autres et repliés dans tous les sens. Il est ainsi très difficile d'évaluer précisément son facteur de forme. Dans le cadre de cette étude, nous l'avons estimé entre 50 et 100.

Les modélisations ont donc été respectivement réalisées avec des facteurs de forme de 50 et de 100. Les valeurs de conductivité thermique utilisées pour la modélisation étaient de 1200 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour la conductivité thermique axiale (sens des fibres) et 2,50 $W.m^{-1}.K^{-1}$ pour la conductivité thermique radiale (à travers l'épaisseur de la charge). Malgré les grandes valeurs utilisées, on constate que les conductivités thermiques obtenues sont relativement proches des valeurs expérimentales. En se focalisant à 10%, on constate que le maximum que l'on pourrait théoriquement atteindre serait de 2,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

Il est difficile de conclure avec certitude sur ces prédictions de conductivité thermique, mais il semblerait que la marge d'amélioration soit relativement faible avec l'EG. En se focalisant sur un graphite encore plus cristallin, Klemens et al.[200] ont calculé une conductivité

thermique intrinsèque du graphite pyrolytique à environ 1910 $W.m^{-1}.K^{-1}$, présentant une alternative au graphite expansé. Mortazavi et al.[27], ainsi que d'autres chercheurs, ont principalement présenté le graphène comme un candidat idéal pour la conductivité thermique. Sa conductivité thermique intrinsèque, très discutée dans la littérature, est souvent affichée comme supérieure à celle des CNT ou de l'EG. Un inconvénient majeur réduit pourtant son utilisation actuelle, et d'autant plus pour un industriel : son coût !

IV.5. Conclusion

En conclusion, cette seconde partie nous a permis d'en apprendre davantage sur les composites EG/époxy et sur la propriété de conductivité thermique principalement. La **morphologie des charges d'EG, sous forme d'un empilement de feuillets**, semble particulièrement **adaptée pour améliorer la conductivité thermique**. **Des conductivités thermique jusqu'à 3,8 $W.m^{-1}.K^{-1}$ ont pu être obtenues avec un taux massique de 50%.** A ce stade, aucune des formulations élaborées jusqu'ici n'a permis d'obtenir une conductivité thermique supérieure à **0,7 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 10%, restant donc la valeur maximale atteinte**. Une conclusion relativement similaire peut être apportée vis-à-vis de la conductivité électrique des composites EG. Des taux de charge élevés sont requis pour obtenir de bonnes valeurs de conductivité électrique.

Cette partie a permis de mettre en évidence un certain nombre de paramètres expérimentaux influant directement sur la conductivité thermique. Tout d'abord, **les processus de mise en œuvre peuvent directement influencer la conductivité thermique** du matériau final. En effet, ce postulat est directement lié à la viscosité des mélanges lors de la mise en œuvre. Lorsque la viscosité dépasse une certaine valeur (ici la viscosité de l'échantillon *EG12*), le processus de mise en œuvre par moulage ne permet plus d'obtenir un matériau compact et homogène. La mise en œuvre sous presse est donc plus adaptée, pour éviter des lacunes, porosités et/ou fissures dans le matériau, contribuant à diminuer la conductivité thermique. En revanche, la présence de ces lacunes semble être bénéfique pour la conductivité électrique, considérant peut-être un certain resserrement des charges de CB.

La nature de la résine époxy utilisée semble également modifier plus ou moins la conductivité thermique du matériau. En effet, **les conductivités thermiques des composites à base de DGEBA et celles des composites à base de RTM6 sont légèrement différentes**, mais cette différence a tendance à augmenter avec le taux de charge. La même observation a été faite pour la conductivité électrique. L'hypothèse émise fait référence à la taille de l'interface charge/matrice, environ deux fois plus grande dans le cas des échantillons à base de RTM6. Certaines propriétés annexes de ces composites ont également pu être déterminées, telles que la viscosité, les propriétés thermiques ou les propriétés de retardateur de flamme. Les propriétés thermiques (T_g, dégradation thermique) semblent peu influencées par la présence de l'EG, alors que la viscosité du mélange reste relativement basse avec ces charges.

Une recherche approfondie a été menée sur ces composites EG, afin de bénéficier au maximum de leurs propriétés conductrices thermiques, tout en améliorant également la conductivité électrique. Des combinaisons de charges, telles que EG/CB ou EG/GANF, ont donc été proposées, dans le but d'améliorer simultanément les deux conductivités. D'après les résultats obtenus, aucune synergie n'a pu être obtenue, mais on peut estimer que **l'apport des charges en termes de conductivité thermique est presque additif**. En effet, les composites EG/GANF par exemple, ont montré une conductivité thermique correspondant environ à l'addition du gain obtenu par 5% de GANF et de celui obtenu par 5% d'EG. Dans ce cas-ci, les combinaisons EG/GANF permettent d'améliorer moyennement la conductivité électrique, tout en conservant une relativement bonne conductivité thermique. En comparaison, les composites EG/CB présentent une conductivité thermique moins grande, mais une excellente conductivité électrique. Ceux-ci présentent toutefois l'avantage d'atteindre une très bonne conductivité électrique avec un faible taux de CB (1,5%). **Pour les composites EG/CB**, les résultats obtenus nous ont montrés que **la conductivité thermique est définie par le taux d'EG**, tandis que **la conductivité électrique est définie par le taux de CB** ; chaque charge a en quelques sortes son propre rôle dans le matériau. Par ailleurs, les gros agrégats formés par CB sembleraient être un atout pour la conductivité thermique et un inconvénient pour la conductivité électrique.

Les résultats de conductivité thermique pour les composites EG/RTM6 et les **composites HEXCEL sont relativement bons et confirment nos valeurs obtenues** pour les composites à base de DGEBA, hormis la petite différence due aux interfaces. Ces résultats permettent donc d'envisager une certaine industrialisation de ces matériaux, offrant les mêmes propriétés de conductivité thermique qu'en laboratoire. Il est toutefois nécessaire de noter une grande différence entre les conductivités électriques des composites HEXCEL ou nos composites RTM6 et les conductivités électriques obtenues pour les composites à base de DGEBA. Une étude plus approfondie serait nécessaire pour en déterminer la cause. Malgré cela, le **composite *HEXCEL-RTM4* élaboré par HEXCEL, avec environ 10% d'EG et 2-4% de CB**, offre une très bonne conductivité thermique (**0,71 $W.m^{-1}.K^{-1}$**) et une conductivité électrique acceptable ($6{,}7.10^{-5}$ $S.m^{-1}$). Enfin, les études réalisées par modélisation avec l'aide de B. Mortazavi ont pu montrer l'importance du facteur de forme et de la morphologie des charges pour améliorer la conductivité thermique. D'après ces résultats, la charge la plus adaptée pour améliorer la conductivité thermique serait le graphène. Tous ces résultats nous ont permis de confirmer les aspects fondamentaux et théoriques du mécanisme de la conductivité thermique décrits dans la 0, et comment certains paramètres vont l'influencer. Pour compléter cette thèse, ces paramètres importants sont étudiés expérimentalement en 0.

- PARTIE V -

MORPHOLOGIE, STRUCTURE & INTERFACES : IMPACT SUR LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE

V.1. Introduction

Les recherches effectuées jusqu'à présent nous ont permis d'obtenir des conductivités thermiques trois fois supérieures à la référence de TAS par l'intermédiaire d'EG (à 10%). Sa structure hautement cristalline, sa morphologie d'empilement de feuillets et son facteur de forme notamment en font une charge particulièrement intéressante pour la conductivité thermique. Par ailleurs, cette charge est également très intéressante pour un industriel comme TAS, par rapport à son coût, son accessibilité et ses contraintes environnementales et de sécurité. Mais est-il possible de bénéficier davantage de ses propriétés de conductivité thermique pour l'améliorer encore plus dans le composite final ?

Comme nous avons pu l'observer dans la partie bibliographique, l'alignement de fibres ou les réseaux structurés de charges sont particulièrement intéressants pour la conductivité thermique. En effet, en essayant de tirer profit de la forte dépendance de la conductivité thermique envers l'anisotropie d'un matériau, nous essaierons, dans un premier temps, d'améliorer la conductivité thermique dans une seule direction, comme proposé par plusieurs auteurs. Nous proposons donc ici une étude originale basée sur l'évaluation de l'importance de l'anisotropie sur la conductivité thermique. L'objectif de cette première partie est de déterminer comment des matériaux composites hétérogènes et structurés, avec alignement ou réseaux de charges, vont impacter la conductivité thermique, par rapport à des matériaux homogènes, avec dispersion de micro- ou nanoparticules.

Les résultats obtenus et conclusions apportées dans cette première partie nous amèneront à reconsidérer la taille et la distribution des charges utilisées. Nous avons déjà pu constater que ce paramètre est important pour la conductivité thermique. L'étude proposée en seconde partie nous permettra d'évaluer quantitativement l'importance de ce paramètre sur la conductivité thermique et apportera davantage de précisions sur ce paramètre.

Nous avons également pu constater l'importance de certains paramètres intrinsèques aux charges, notamment à partir de l'étude menée sur les nanofeuillets de BN. Comme nous l'avons mentionné à plusieurs reprises, le facteur de forme est un paramètre crucial pour la conductivité thermique, mais semble presque insignifiant s'il n'est pas accompagné d'une grande surface spécifique. En effet, cette hypothèse a pu être émise à partir des résultats obtenus sur les nanocomposites. Ces paramètres seront donc étudiés en troisième partie. Pour cela, nous évaluerons plus précisément l'impact d'une charge possédant un grand facteur de forme et une grande surface spécifique, sur la conductivité thermique, i.e. le graphène.

Enfin, nous nous attarderons davantage sur le problème des interfaces charge/matrice. Comme nous l'avons vu, les fonctionnalisations réalisées sur GANF ou EG jusqu'à présent n'ont apporté aucune amélioration de la conductivité thermique. Pour tester notre hypothèse selon laquelle chaque fonctionnalisation impactera différemment la conductivité thermique du matériau final, en fonction des propriétés et dimensions intrinsèques des charges, nous étudierons les fonctionnalisations non-covalente et de Friedel-Crafts sur les CNT et sur le graphène.

V.2. Alignement / réseau de charges

V.2.1. Elaboration d'échantillons modèles

V.2.1.1. Produit Sigraflex

L'objectif de cette étude est donc d'évaluer l'importance de l'alignement de charges ou de réseaux de charges sur la conductivité thermique. Le groupe SGL (fournisseur des charges d'EG) propose également d'autres produits à base de graphite expansé. Parmi eux, le produit « *Sigraflex® foil* » (Fig. V-1) proposé résulte d'un calandrage à haute pression et haute température des charges d'EG sous forme de poudre. Ce type de fabrication conduit à un certain alignement des charges d'EG, tellement compressées qu'elles peuvent être considérées comme un feuillet homogène et continu de graphite expansé, qui peut être bénéfique pour la conductivité thermique[201] ; ce postulat a notamment pu être émis par les observations faites sur d'autres échantillons étudiés dans la partie suivante, en section V.3.1.3. Les propriétés des feuillets Sigraflex® sont décrites par le Tableau V-1.

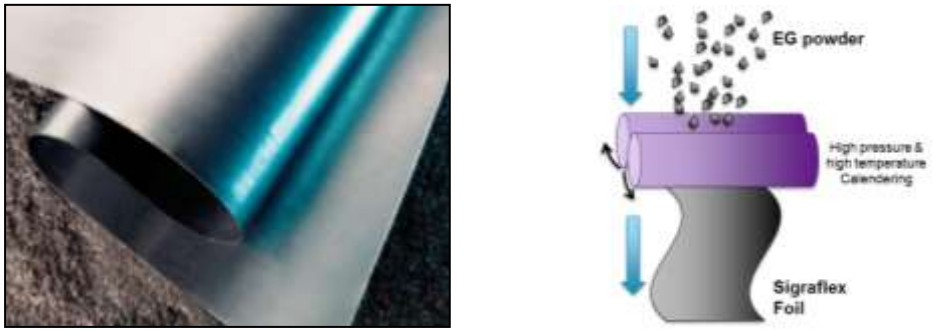


Fig. V-1 – Feuille Sigraflex® (à g.) et son processus de fabrication (à d.)

Material data SIGRAFLEX® FOIL						
Foil grade		AFX	C	E	D	Z
Standard bulk density	g/cm³	0.7 – 1.3				
Ash content (DIN 51903)	%	≤ 2.0	≤ 2.0	≤ 1.0	≤ 4.0	≤ 0.15
Total chloride content	ppm	≤ 25	≤ 25	≤ 10	≤ 50	≤ 10
Foil thickness* (supplied on rolls)	mm	0.35 – 1.0				0.15 – 1.0
Foil thickness (supplied as sheets, 1000 mm x 1000 mm) under the label SIGRAFLEX BASIS	mm		1.0/1.5 2.0/3.0			1.0/1.5 2.0
Roll width*	mm	500/1000				
Tape width*	mm	≥ 4				
Roll length*	m	50				
Typical material data of SIGRAFLEX® FOIL grade Z with bulk density of 1.0 g/cm³						
Thermal conductivity at 20 °C						
in plane	W/K·m	180 – 200				
through plane	W/K·m	4 – 6				

Tableau V-1 – Propriétés des feuilles Sigraflex®

V.2.1.2. Méthode d'élaboration

L'originalité des échantillons modèles que nous souhaitons élaborer rend la méthode de mise en œuvre tout aussi exotique. La méthode d'élaboration est rapidement illustrée et résumée par la Fig. V-2.

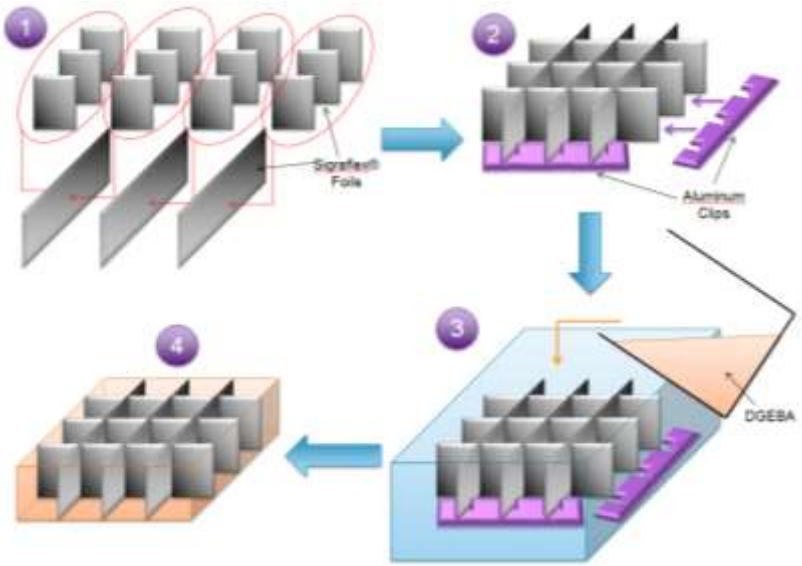


Fig. V-2 – Méthode d'élaboration des échantillons modèles

La méthode de mise en œuvre détaillée ici est celle utilisée pour l'échantillon appelé « *Network* » (Fig. V-3). Cependant les autres échantillons modèles ont été élaborés selon le même principe de base, avec toutefois quelques modifications.

L'étape 1 présentée en Fig. V-2 consiste à découper les morceaux de Sigraflex en fonction des dimensions souhaitées et de les assembler. La seconde étape consiste à maintenir la structure élaborée stable. Pour cela, des clips en aluminium vont nous permettre de stabiliser notre structure. Une fois la structure stable, nous pouvons passer à la 3^{e} étape, consistant à imprégner la structure de la DGEBA/DDS à chaud, et la placer dans un moule adapté. S'en suivent les étapes de réticulation classiques et d'usinage de l'échantillon pour obtenir le matériau final (étape 4). Les clips d'aluminium sont taillés sur mesure en fonction de la structure que l'on souhaite mettre en place. Pour les échantillons présentant des interfaces (détaillés en partie V.2.1.3.3), une réticulation partielle est réalisée pour obtenir un matériau suffisamment dur pour être usiné à température ambiante, mais pouvant continuer à réticuler en appliquant un nouveau cycle de réticulation. Le matériau est alors sectionné dans le sens radial, séparant l'échantillon en deux. Une nouvelle couche de DGEBA est alors rajoutée entre les deux parties, avec une épaisseur contrôlée expérimentalement. La réticulation est alors poursuivie et terminée sous presse.

V.2.1.3. Echantillons modèles élaborés

V.2.1.3.1. Echantillon Network

Premièrement, résultant de la mise en œuvre décrite en Fig. V-2, l'échantillon « *Network* » a été élaboré (Fig. V-3), à partir de feuilles Sigraflex orientées à travers l'épaisseur de l'échantillon et stabilisées par la résine DGEBA. Naturellement, l'échantillon est complètement hétérogène, mais le taux de charge global a pu être estimé entre 14-15%.

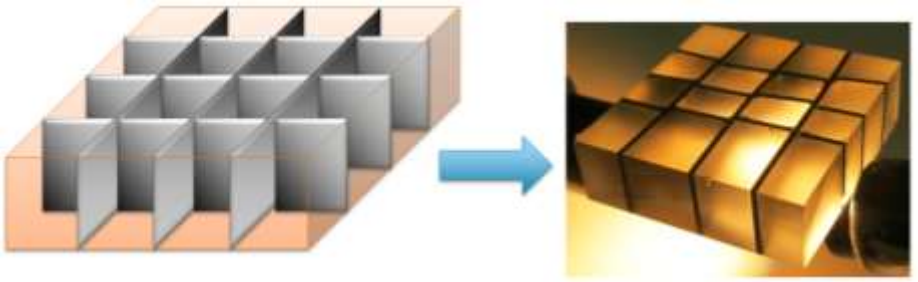


Fig. V-3 – Echantillon "*Network"*

V.2.1.3.2. Echantillon *Fibres*

Deuxièmement, les feuilles Sigraflex ont été découpées en fines lamelles de 0.5-1 mm, semblables à des fibres, illustrées par la Fig. V-4. Un échantillon a par la suite été élaboré à partir d'un alignement de ces fibres dans l'épaisseur de l'échantillon. Cette technique d'élaboration est appelée Z-pinning en anglais, et a été démontrée comme étant particulièrement intéressante pour améliorer la conductivité thermique axiale, étant donné qu'il n'y a aucune interface charge/matrice selon la direction Z. Cet échantillon est appelé « *Fibres* ».

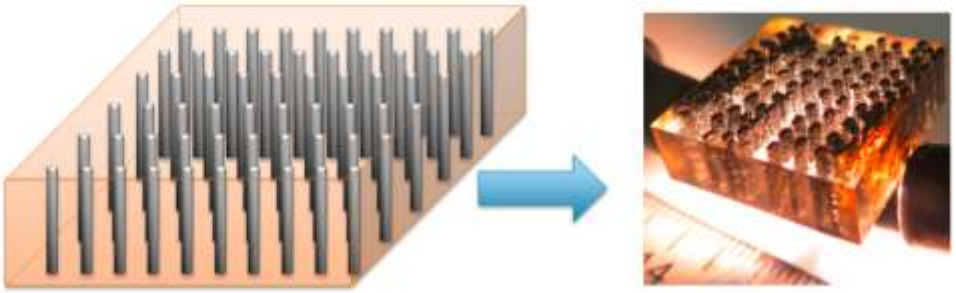


Fig. V-4 – Echantillon "*Fibres"*

V.2.1.3.3. Echantillon Fibres + interfaces

Dans le même esprit, deux autres échantillons ont été élaborés à partir de la méthode Z-pinning, avec cependant une certaine modification. Les échantillons ont préalablement été sectionnés et une couche de DGEBA a été incorporée dans le premier échantillon : cet échantillon est appelé « *Fibres + 1 interface* » (Fig. V-5). L'incorporation de deux interfaces de DGEBA a été réalisée dans le second échantillon, appelé « *Fibres + 2 interfaces* » (Fig. V-6). Malgré l'aspect hautement hétérogène de tous ces matériaux à base de fibres, le taux de charge global a été estimé entre 10-12%. Par ailleurs, des analyses par microscopie optique (Fig. V-7) nous ont permis d'évaluer l'épaisseur d'une interface de DGEBA à environ 4 µm.

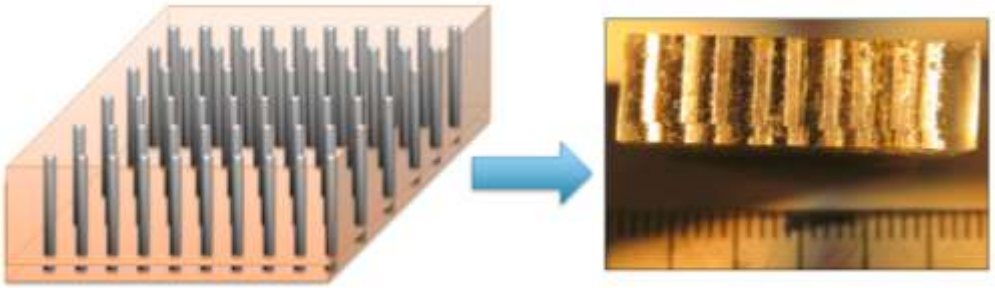


Fig. V-5 – Echantillon "*Fibres + 1 interface"*

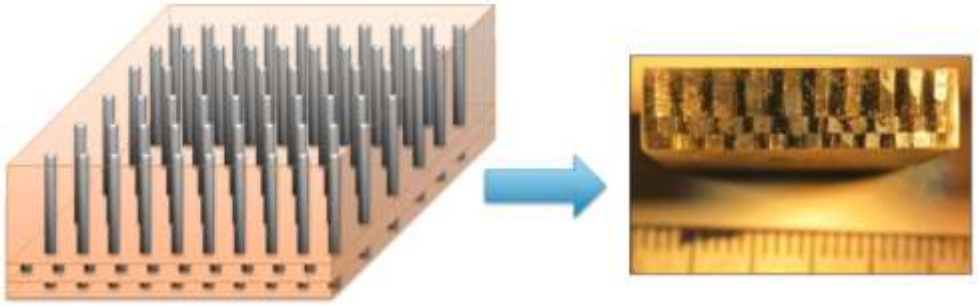


Fig. V-6 – Echantillon "*Fibres + 2 interfaces"*

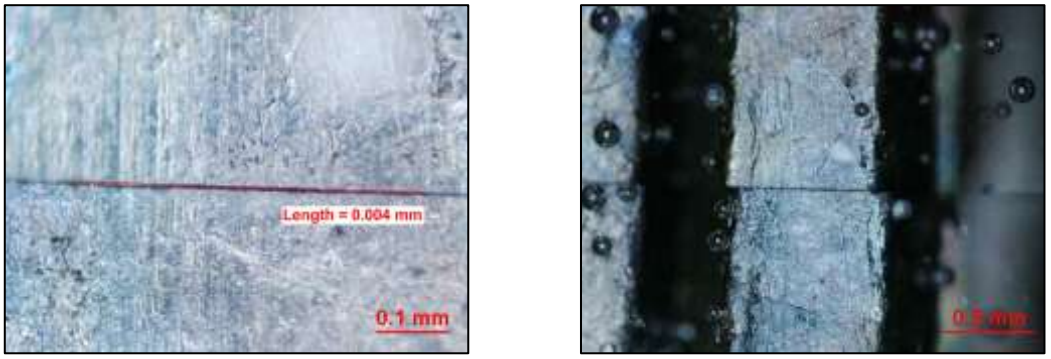


Fig. V-7 – Observations par microscopie optique des interfaces de DGEBA dans l'échantillon "Fibres + 1 interface"

V.2.2. Analyse de la conductivité thermique

V.2.2.1. Conductivité thermique apparente

Les conductivités thermiques des échantillons modèles ont été mesurées par la méthode Hot Disk. Les résultats sont représentés sur la Fig. V-8.

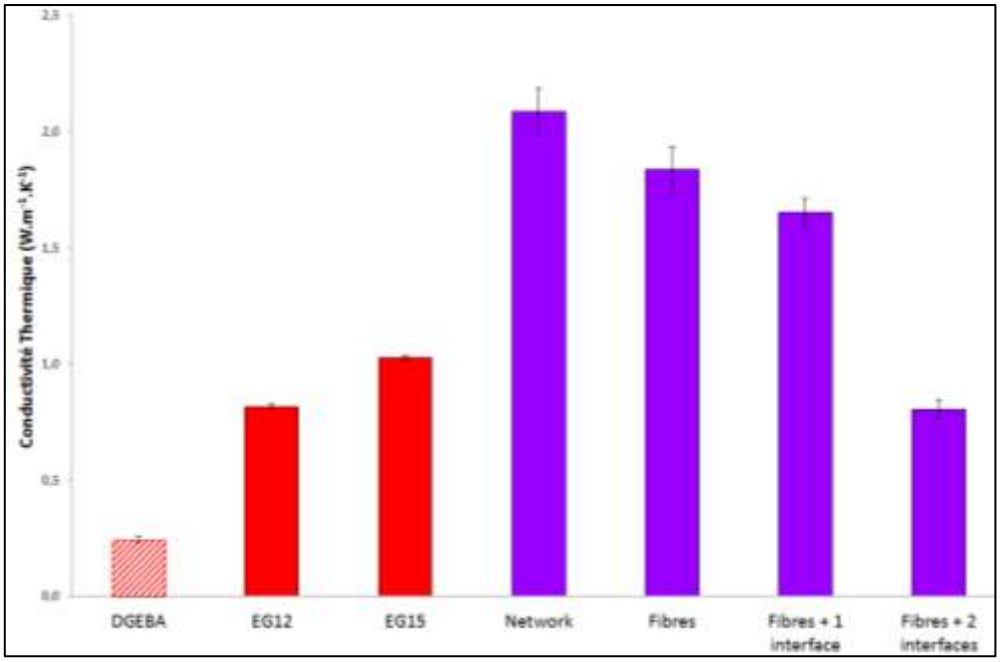


Fig. V-8 – Conductivité thermique des échantillons modèles mesurées par Hot Disk

Les résultats obtenus nous montrent clairement l'impact positif de l'alignement ou des réseaux de charges sur la conductivité thermique. Comme on pouvait l'espérer, la conductivité thermique de l'échantillon « *Network* » présente une conductivité thermique, plus que doublée par rapport à l'échantillon *EG15*, i.e. un échantillon avec un équivalent massique majoré des charges EG de taille microscopique et dispersées dans la matrice (15%), atteignant environ 2,09 $W.m^{-1}.K^{-1}$. De même, l'échantillon « *Fibres* » affiche une amélioration similaire par rapport à l'échantillon EG12, soit une conductivité thermique plus que doublée, à 1,84 $W.m^{-1}.K^{-1}$. On observe également une très nette diminution de la conductivité thermique par l'incorporation des interfaces de DGEBA, jusqu'à finalement atteindre une conductivité thermique quasiment équivalente à *EG12* pour l'échantillon « *Fibres + 2 interfaces* ». Comme on a pu l'observer au cours de cette thèse, ces résultats sont plutôt logiques, témoignant expérimentalement de la considérable barrière que représente une interface charge/matrice dans la conduction thermique, due à une grande diffusion de phonons. D'après les résultats obtenus, on peut considérer que la structure « *Network* » et la structure « *Fibres* » conduisent finalement à des conductivités thermiques relativement similaires, en tenant compte de la différence de taux massique en Sigraflex. Toutefois, l'interprétation apportée à partir des conductivités thermiques mesurées peut être considérée comme inexacte, considérant la structure particulière de ces échantillons modèles.

V.2.2.2. Discussion des résultats

Comme on peut le constater sur la Fig. II-36, la technique d'analyse par Hot Disk est une méthode se basant sur la mesure du temps requis pour diffuser la chaleur produite, au travers du matériau, sans tenir compte d'un quelconque aspect anisotrope. Plus précisément, la conductivité thermique du matériau va être évaluée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta T = \frac{P}{\pi^{3/2} R \sqrt{k_{in} k_{thru}}} F(\tau) \qquad \text{(Eq. V-1)}$$

Où : P = Puissance appliquée
$F(\tau)$ = Fonction dépendant du temps de mesure imposé

Lors de l'analyse, l'appareil va donc évaluer le temps nécessaire à la chaleur pour diffuser dans les trois dimensions de l'échantillon, sans tenir compte de « chemins thermiques » préférentiels. L'analyse nous donne donc une conductivité thermique moyenne, ou conductivité thermique apparente, définie par l'équation (Eq. V-2), et résultant d'une certaine moyenne entre la conductivité thermique axiale et la conductivité thermique radiale, illustrées par la Fig. V-9.

$$\boldsymbol{k_{app} = \sqrt{k_{in} \times k_{thru}}} \qquad \text{(Eq. V-2)}$$

Où : k_{in} = Conductivité thermique radiale (ou "*in-plane*")
k_{thru} = Conductivité thermique radiale (ou "*through-plane*")

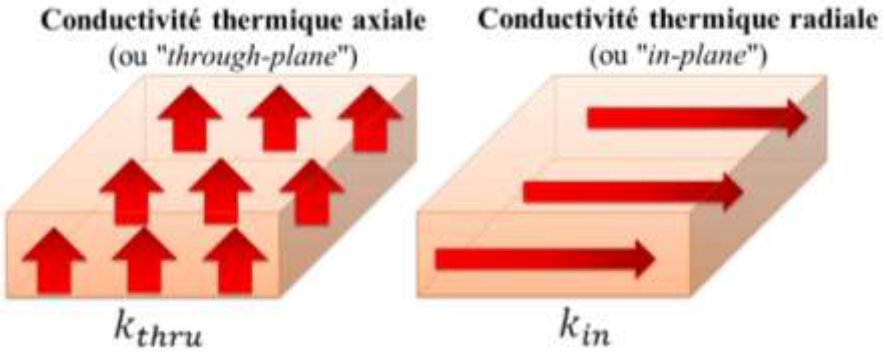


Fig. V-9 – Conductivités thermiques radiales et axiales

Les conductivités thermiques axiale et radiale n'ont jamais été à prendre en considération jusqu'ici, étant donné que tous les matériaux élaborés précédemment pouvaient être considérés comme plus ou moins homogènes à l'échelle macroscopique, et sans anisotropie structurale particulière. On pouvait donc supposer :

$$\boldsymbol{k_{in} = k_{thru} = k_{app}} \qquad \text{(Eq. V-3)}$$

A présent en revanche, pour la caractérisation de ces matériaux modèles, il est indispensable de tenir compte de leur fort aspect anisotrope vis-à-vis de leur structure macroscopique. En effet, comme nous venons de le démontrer, cet aspect influence directement la conductivité thermique du matériau. Il est cependant possible d'évaluer expérimentalement les conductivités thermiques axiale et radiale d'un matériau par la méthode Hot Disk, par l'intermédiaire d'un module complémentaire ajouté sur l'appareil. Malheureusement, ce module n'est pas disponible à l'Ecole Centrale de Lille, où les analyses ont été effectuées. Certaines entreprises, telle que THERMOCONCEPT, proposent toutefois ce genre de service.

Par conséquent, seule la conductivité thermique apparente des échantillons modèles a pu être mesurée. Dans ce cas, nous avons tenté d'évaluer mathématiquement la conductivité thermique axiale de chaque échantillon modèle, à partir d'une série d'hypothèses et de l'équation (Eq. V-2) notamment.

V.2.3. Conductivités thermiques axiale et radiale

V.2.3.1. Approximation mathématique

V.2.3.1.1. Hypothèses posées

Pour les échantillons « *Fibres* » :

A. $k_{EG5} < k_{in} < k_{thru}$
La conductivité thermique axiale est supérieure à la conductivité thermique radiale, elle-même supérieure à la conductivité thermique de l'échantillon EG5 (5%).

B. $k_{in(Fibres)} = k_{in(Fibres+1interface)} = k_{in(Fibres+2interfaces)}$
Les conductivités thermiques radiales de tous les échantillons "Fibres" sont égales.

Pour l'échantillon « *Network* » :

C. $k_{in(0)} < k_{in} < k_{thru}$
La conductivité thermique axiale est supérieure à la conductivité thermique radiale, elle-même supérieure à la conductivité thermique $k_{in(0)}$, définie ci-dessous.

D. $k_{in(0)} \approx \rho_{A(in)} / \rho_{A(thru)}$
La conductivité thermique $k_{in(0)}$ est proportionnellement estimée à partir du ratio des densités surfaciques en Sigraflex dans le sens radial et le sens axial.

D'après la littérature et les théories détaillées en PARTIE I, on peut logiquement estimer ici que la conductivité thermique radiale des échantillons modèles sera toujours inférieure à la conductivité thermique axiale. En effet, en se focalisant sur l'aspect morphologique, le nombre d'interfaces charge/matrice est bien plus important dans le sens radial qu'axial. Lorsque le matériau présente des fibres ou feuillets continus, traversant le matériau dans toute sa longueur ou épaisseur, on peut émettre l'hypothèse *D)*, selon laquelle la conductivité thermique dans une direction sera proportionnelle à quantité ou la densité de fibres dans cette même direction. Pour les échantillons « *Fibres* », on constate que la morphologie radiale est tout à fait similaire pour les trois échantillons ; on peut donc logiquement supposer que la conductivité thermique de ces échantillons est la même dans le sens radial. Dans la moins bonne configuration radiale, la fraction massique de Sigraflex dans les échantillons « *Fibres* » est estimée à environ 10%. Considérant cela, on émet l'hypothèse que la conductivité thermique radiale est alors supérieure ou égale à celle de l'échantillon

EG10, si l'on suppose que l'alignement, même avec des interfaces, conduit à des conductivités thermiques toujours supérieures aux dispersions équivalentes de charges EG de taille nano- ou microscopique. Considérant les incertitudes de cette hypothèse, nous pouvons, avec un peu plus de sérénité, supposer que la conductivité thermique radiale des échantillons « *Fibres* » est supérieure à celle de l'échantillon *EG5*. Pour l'échantillon « *Network* » en revanche, il est assez difficile d'estimer correctement la limite inférieure de la conductivité thermique radiale, étant donnée sa configuration différente de celle des échantillons « *Fibres* ». Notre évaluation s'est donc basée sur la proportionnalité de la conductivité thermique avec le ratio des densités surfaciques en Sigraflex dans le sens radial et le sens axial, considérant uniquement les charges continues sans interfaces.

V.2.3.1.2. Echantillon « *Network* »

Pour l'échantillon « *Network* », on aura donc les morphologies suivantes :

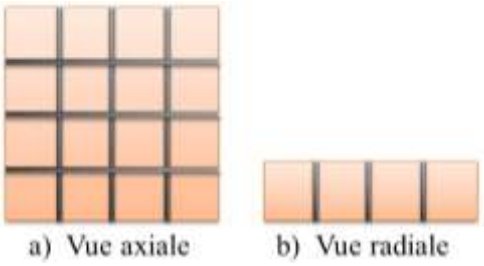


Fig. V-10 – Schématisation de la structure de l'échantillon « *Network* » observée dans le sens axial (à g.) et radial (à d.)

Dans le sens radial, on constate que certains feuillets Sigraflex sont orientés parallèlement et d'autres perpendiculairement. On peut considérer que l'apport sur la conductivité thermique des feuillets orientés perpendiculairement au sens radial peut être considérés comme négligeable, par rapport aux feuillets parallèles.

Dans le sens axial, on définit la densité surfacique (A_{thru}) en *Sigraflex* (ou ici noté « *EG* ») par le ratio de la surface totale d'EG ($S_{EG,\ thru}$) par la surface totale d'un plan de l'échantillon ($S_{tot,\ thru}$), telle que :

$$A_{thru} = \frac{S_{EG(thru)}}{S_{tot(thru)}} = \frac{(nombre\ \ de\ \ feuillets)_{axiale} \times (épaisseur_{feuillet} \times longueur_{feuillet})_{axiale}}{(surface\ \ axiale\ \ de\ \ l'échantillon)} \quad \text{(Eq. V-4)}$$

$$A_{thru} = \frac{S_{EG(thru)}}{S_{tot(thru)}} = \frac{2 \times 3 \times (0{,}5 \times 20) - 9 \times (0{,}5 \times 0{,}5)}{20 \times 20} = \frac{57{,}75}{400} = 0{,}144 \quad \text{(Eq. V-5)}$$

Dans le sens radial, on définit la densité surfacique (A_{in}) en *Sigraflex* (ou ici noté « *EG* ») par le ratio de la surface totale d'EG ($S_{EG,\ in}$) par la surface totale d'un côté de l'échantillon ($S_{tot,\ in}$), telle que :

$$A_{in} = \frac{S_{EG(in)}}{S_{tot(in)}} = \frac{(nombre\ \ de\ \ feuillets)_{radiale} \times (épaisseur_{feuillet} \times longueur_{feuillet})_{radiale}}{(surface\ \ radiale\ \ de\ \ l'échantillon)}$$ (Eq. V-6)

$$A_{in} = \frac{S_{EG(in)}}{S_{tot(in)}} = \frac{3 \times (0{,}5 \times 6{,}5)}{20 \times 6{,}5} = 0{,}075$$ (Eq. V-7)

On peut donc évaluer, dans un premier temps, la limite basse de la conductivité thermique axiale pour l'échantillon « *Network* », en se basant sur ces densités surfaciques :

$$\frac{k_{in}}{k_{thru}} > \frac{A_{in}}{A_{thru}} = \frac{0{,}075}{0{,}144} = 0{,}52$$ (Eq. V-8)

$$k_{app} = \sqrt{k_{in}}\sqrt{k_{thru}} = 2{,}1$$ (Eq. V-9)

$$\sqrt{k_{thru}} < \frac{\sqrt{k_{in}}}{\sqrt{0{,}52}} = \frac{2{,}1}{\sqrt{k_{in}}}$$ (Eq. V-10)

$$k_{in} > 2{,}1 \times \sqrt{0{,}52} = 1{,}52$$ (Eq. V-11)

D'autre part, la limite supérieure de la conductivité thermique axiale pour l'échantillon « *Network* » est donnée par :

$$\sqrt{k_{in}} < \sqrt{k_{thru}} = \frac{2{,}1}{\sqrt{k_{in}}}$$ (Eq. V-12)

$$k_{in} < 2{,}1$$ (Eq. V-13)

Ainsi :

$$\mathbf{1{,}52 < k_{in} < 2{,}1} \quad (W/m.K)$$ (Eq. V-14)

Donc :

$$\boxed{\mathbf{2{,}1 < k_{thru} < 2{,}9} \quad (W/m.K)}$$ (Eq. V-15)

V.2.3.1.3. Echantillons « *Fibres* »

Pour l'échantillon « *Fibres* », on a donc :

$$k_f = \sqrt{k_{in(f)}} \times \sqrt{k_{thru(f)}} = 1{,}84$$ (Eq. V-16)

Pour l'échantillon « *Fibres + 1 interface* », on a donc :

$$k_{f+1} = \sqrt{k_{in(f+1)}} \times \sqrt{k_{thru(f+1)}} = 1{,}65 \quad \text{(Eq. V-17)}$$

Pour l'échantillon « *Fibres + 2 interface* », on a donc :

$$k_{f+2} = \sqrt{k_{in(f+2)}} \times \sqrt{k_{thru(f+2)}} = 0{,}81 \quad \text{(Eq. V-18)}$$

D'après l'hypothèse **B.**, on a :

$$\sqrt{k_{in(f)}} = \sqrt{k_{in(f+1)}} = \sqrt{k_{in(f+2)}} = \sqrt{k_{in}} \quad \text{(Eq. V-19)}$$

On peut donc estimer la limite inférieure de la conductivité thermique radiale :

$$\sqrt{k_{in}} < \sqrt{k_{thru(f+2)}} = \frac{0{,}81}{\sqrt{k_{in}}} \quad \text{(Eq. V-20)}$$

$$k_{in} < 0{,}81 \quad \text{(Eq. V-21)}$$

Ainsi que la conductivité radiale supérieure :

$$k_{in} > k_{EG5} = 0{,}5 \quad \text{(Eq. V-22)}$$

Ainsi :

$$\mathbf{0{,}5 < k_{in} < 0{,}81} \quad \text{(Eq. V-23)}$$

Donc :

$$\boxed{\mathbf{0{,}81 < k_{thru(f+2)} < 1{,}31} \quad (W/m.K)} \quad \text{(Eq. V-24)}$$

$$\boxed{\mathbf{3{,}3 < k_{thru(f+1)} < 5{,}4} \quad (W/m.K)} \quad \text{(Eq. V-25)}$$

$$\boxed{\mathbf{4{,}2 < k_{thru(f)} < 6{,}8} \quad (W/m.K)} \quad \text{(Eq. V-26)}$$

V.2.3.2. Evaluation des conductivités thermiques axiales

Les conductivités thermiques axiales évaluées précédemment sont représentées par la Fig. V-11, en comparaison des conductivités thermiques apparentes mesurées par méthode Hot Disk.

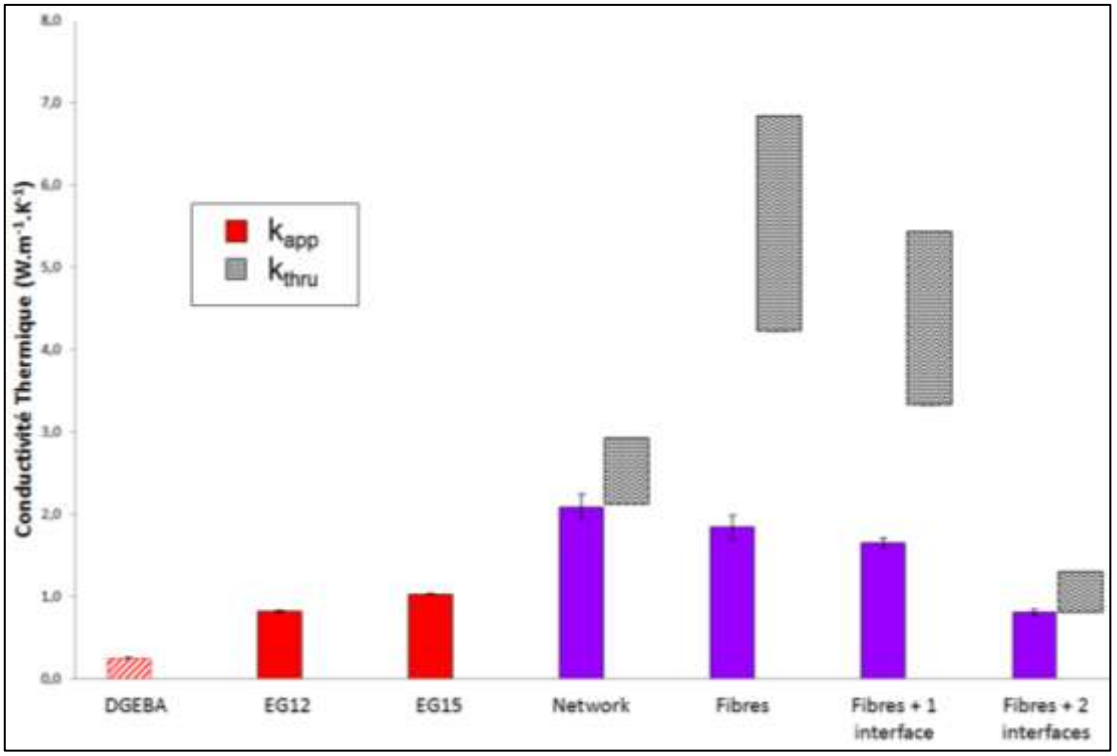


Fig. V-11 – Comparaison des conductivités thermiques apparentes et axiales des échantillons modèles

Avant toute interprétation, il est important de rappeler que ces résultats de conductivité thermique axiale ont été obtenus par estimation mathématique, à partir des hypothèses de départ, mais peuvent être interprétés de manière relative. Tout d'abord, on constate que les conductivités thermiques axiales sont nettement supérieures aux conductivités thermiques apparentes mesurées, résultant des hypothèses faites au départ. Les premières observations que l'on peut faire sont les différences de conductivités thermiques axiales et apparentes des échantillons « *Network* » et « *Fibres* ». La conductivité thermique apparente légèrement plus faible de l'échantillon « *Fibres* » a été précédemment attribuée à la différence de taux massique en Sigraflex. Par contre, pour les conductivités thermiques axiales, on constate que l'échantillon « *Fibres* » présente des valeurs nettement plus grandes que l'échantillon « *Network* », soit respectivement dans l'intervalle 4,2-6,8 $W.m^{-1}.K^{-1}$ contre 2,1-2,9 $W.m^{-1}.K^{-1}$. Ces observations sont plus amplement discutées dans la partie V.2.3.3. D'autre part, les résultats de conductivité thermique axiale pour les échantillons « *Fibres* » avec interface(s) montrent la même tendance décroissante qu'avec les conductivités thermiques apparentes, mais nettement plus marquée. En effet, on constate qu'en passant de l'échantillon « *Fibres* », à l'échantillon « *Fibres + 1 interface* », la conductivité thermique axiale est diminuée d'environ 21%, contre environ 14% pour la conductivité thermique apparente. De même, en passant de l'échantillon « *Fibres* », à l'échantillon « *Fibres + 2 interfaces* », on observe une diminution de conductivité thermique axiale de l'ordre d'environ 81%, contre environ 55% pour la conductivité thermique apparente. Comme la conductivité thermique radiale de ces échantillons reste quasiment inchangée, on peut théoriquement attribuer la diminution de la

conductivité thermique apparente à la diminution de la conductivité thermique axiale (celle-ci réduite par les interfaces de DGEBA). De manière grossière, en divisant la conductivité thermique axiale par 4, la conductivité thermique apparente est divisée par 2 ; cela confirme la proportionnalité de la conductivité thermique apparente avec la racine carrée des conductivités thermiques axiale et radiale (Eq. V-2).

V.2.3.3. Discussion des résultats

En revenant sur les différences observées entre les échantillons « *Network* » et « *Fibres* », on peut déjà préciser que la conductivité thermique axiale de l'échantillon « *Network* » n'est pas beaucoup plus grande que sa conductivité thermique apparente, contrairement à l'échantillon « *Fibres* ». Cela résulte principalement des hypothèses de départ sur l'approche mathématique de la conductivité thermique radiale de l'échantillon « *Network* », différente de l'approche faite sur les échantillons « *Fibres* ». Ces résultats peuvent néanmoins apparaître relativement logiques, en comparant les morphologies et la différence d'anisotropie des deux échantillons (Fig. V-12).

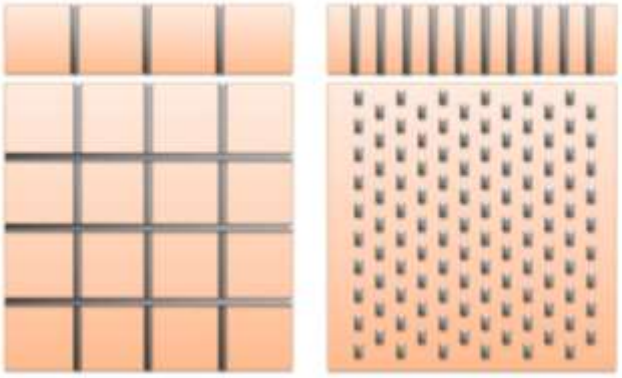


Fig. V-12 – Schématisation bidimensionnelle de la morphologie de l'échantillon « *Network* » (à g.) et de l'échantillon « *Fibres* » (à d.)

L'échantillon « *Network* » présente une structure bidimensionnelle avec le réseau de feuillets Sigraflex, tous orientés dans le sens axial, mais certains également dans le sens radial (Fig. V-10), avec une toutefois densité surfacique moins importante que dans le sens axial. Cette morphologie radiale de l'échantillon « *Network* » présente une grande différence avec l'échantillon « *Fibres* », à savoir l'absence d'interface charge/matrice sur les 3 feuillets Sigraflex (la notion de continuité est importante pour la conductivité thermique). Cette différence pourrait donc expliquer la plus grande valeur de la conductivité thermique radiale de l'échantillon « *Network* », et par conséquent la moins grande valeur de la conductivité thermique axiale. De plus, la morphologie est nettement plus anisotrope pour l'échantillon « *Fibres* », avec l'orientation unidimensionnelle des fibres dans le sens axial, que pour l'échantillon « *Network* ». En observant de plus près la Fig. V-12, on peut notamment constater la différence de concentration/distribution des charges ; dans le cas de l'échantillon « *Network* », les feuillets Sigraflex sont très espacés, conduisant à de grandes zones de DGEBA, vides de charges, ou de grandes distances moyennes inter-particulaires. Tandis que pour l'échantillon « *Fibres* », la distribution des fibres est plus « homogène » et régulière, avec des distances moyennes inter-particulaires réduites. On peut ainsi émettre l'hypothèse que les

grandes distances inter-particulaires constituent une barrière au transfert thermique. Plus précisément, de grandes zones de DGEBA vides de charges, comme dans l'échantillon « *Network* », vont considérablement ralentir la diffusion thermique et d'autant plus que cette zone est grande. En effet, plus la distance inter-particulaire sera grande, plus on peut supposer que les phonons diffusés par la matrice DGEBA mettront de temps pour atteindre les charges conductrices (ici les feuillets Sigraflex), pour être alors diffusés beaucoup plus rapidement. On peut illustrer ce phénomène par la Fig. V-13.

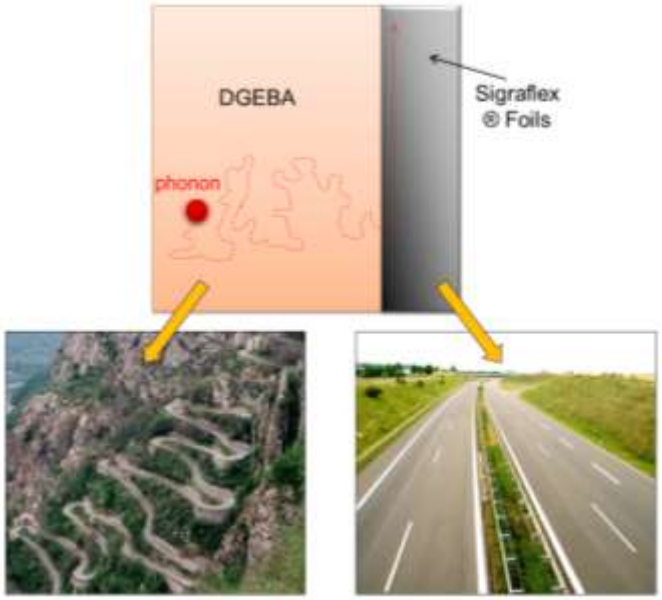


Fig. V-13 – Représentation imagée de la diffusion thermique dans les échantillons modèles

Les phonons diffusent très lentement dans la résine DGEBA par mouvements browniens aléatoires, un peu à la manière d'une voiture en montagne sur un chemin escarpé, jusqu'à atteindre une charge conductrice, où ils sont alors propagés rapidement comme une onde, un peu comme lorsque la même voiture atteindrait l'autoroute. Cette observation nous ramène à la Fig. I-33, démontrant théoriquement les mécanismes de conductivité thermique à l'interface charge/matrice, ainsi qu'à l'équation :

$$L_c = \sqrt{\alpha . \tau_c} \qquad \text{(Eq. V-27)}$$

On aura donc une diffusivité thermique qui évolue avec le carré de la longueur caractéristique, ou de la distance considérée. Autrement dit, pour diffuser la chaleur deux fois plus loin, il faut quatre fois plus de temps. La chaleur acquise par la résine DGEBA mettra donc beaucoup plus de temps pour diffuser dans l'échantillon « *Network* » que dans l'échantillon « *Fibres* ». Dans un matériau composite tel que l'échantillon « *Network* », d'un point de vue thermique, la conductivité thermique finale du matériau dépendra beaucoup plus de la conductivité thermique du composant le moins conducteur, ici la matrice. Ainsi, en réduisant les distances moyennes inter-particulaires, comme dans l'échantillon « *Fibres* », on réduit considérablement le temps de diffusion des phonons dans la matrice, conduisant à une meilleure conductivité thermique axiale que pour l'échantillon « *Network* », au détriment de la conductivité thermique radiale. En effet, la chaleur diffusera logiquement relativement rapidement, et quasiment à la même vitesse, dans les 3 dimensions données par les feuillets Sigraflex dans l'échantillon « *Network* », tandis que la chaleur diffusera beaucoup plus

rapidement dans le sens axial donné par les fibres, dans l'échantillon « *Fibres* » ; ce qui explique donc les valeurs obtenues relativement proches pour les conductivités thermiques axiale et radiale de l'échantillon « *Network* », et la grande différence entre les conductivités thermiques axiale et radiale pour l'échantillon « *Fibres* ». Toutefois, les conductivités thermiques apparentes des deux échantillons restent finalement relativement proches.

On peut certes remettre en question les hypothèses faites au départ pour l'évaluation de la conductivité thermique radiale de l'échantillon « *Network* ». A la vue de ces résultats, on peut envisager une conductivité thermique radiale plus faible qu'estimée pour l'échantillon « *Network* », en supposant l'importance de la longueur (3x plus grande que l'épaisseur) qui pourrait considérablement diminuer la conductivité thermique radiale. Il est difficile d'être précis dans ces estimations mathématiques, sans s'assurer de la validité de nos hypothèses. Une étude de modélisation pourrait apporter davantage de réponses.

Enfin, nous avons pu constater que les conductivités thermiques axiales déterminées pour les échantillons « *Fibres* » confirment la tendance observée sur les conductivités thermiques apparentes, mais nettement plus marquée. L'incorporation d'une interface de DGEBA de quelques 4 µm, diminue la conductivité thermique axiale du matériau de 21%, et par conséquent la conductivité thermique apparente de 14%. En incorporant une seconde interface de DGEBA identique, et en décalant les fibres, on a pu constater que la conductivité thermique apparente retombe quasiment au niveau de la conductivité thermique de l'échantillon *EG12*, i.e. d'une dispersion équivalente de charges d'EG microscopiques. Ces interfaces réduisent également considérablement la différence entre les conductivités thermiques axiales et radiales. Ces échantillons nous ont donc permis de confirmer expérimentalement l'influence défavorable des interfaces charge/matrice sur la conductivité thermique. Avec seulement deux interfaces de DGEBA de 4 µm d'épaisseur, nous avons pu montrer que la conductivité thermique est quasiment similaire à celle de l'échantillon *EG12*, en perdant tout l'apport positif de l'alignement sur la conductivité thermique.

V.2.4. Interprétation & conclusion

En conclusion, cette étude nous a permis de montrer l'importance de plusieurs paramètres sur la conductivité thermique :

- **Plus la distance moyenne inter-particulaire (entre deux charges) est grande, plus la conductivité thermique moyenne est faible.** Plus détaillé dans la partie V.2.3.3, ce postulat se base sur l'équation (Eq. V-27) et les résultats obtenus, qui montrent qu'une petite augmentation de la longueur entraîne une grande diminution de la diffusivité thermique.

- **La structuration d'échantillons sous forme de réseaux (échantillon « *Network* ») ou d'alignement de fibres (Z-pinning) permet d'obtenir des conductivités thermiques supérieures aux dispersions équivalentes de nanoparticules, mais pas aussi importantes qu'espérées (des taux de charge plus importants sont requis).** Considérant la grande conductivité thermique intrinsèque des feuillets Sigraflex (200 $W.m^{-1}.K^{-1}$), la conductivité thermique des matériaux modèles aurait pu être théoriquement plus grande. On peut supposer que les taux de charge (10-15%) des échantillons modèles sont trop faibles pour réduire au maximum les distances moyennes inter-particulaires, et ainsi limiter la diffusion de phonons dans les parties de la matrice vides de charges.

- **Les morphologies anisotropiques d'alignements de fibres permettent d'améliorer considérablement la conductivité thermique axiale, au détriment de la conductivité thermique radiale. L'effet sur la conductivité thermique apparente reste donc modéré : l'alignement n'est peut-être pas le meilleur moyen d'améliorer la conductivité thermique apparente d'un matériau.** Ces morphologies peuvent être plus intéressantes à fort taux de charge et pour des applications demandant une certaine anisotropie dans les propriétés thermiques (conductrice dans un sens et isolante dans l'autre).

- **Plus il y a d'interfaces charge/matrice, plus la conductivité thermique est faible.** La simple incorporation d'une couche de 4µm de DGEBA dans l'alignement de fibres réduit considérablement la conductivité thermique du matériau. Un décalage dans l'alignement des fibres contribue d'autant plus à cette diminution.

A partir de ces observations, on peut donc supposer que la structure « *Network* » est la plus adaptée pour atteindre de grandes valeurs de conductivité thermique : le nombre réduit d'interfaces charges/matrice et les bonnes propriétés conductrices, à la fois dans le sens axial et le sens radial, offrent une bonne conductivité thermique apparente. Cependant, les grandes distances moyennes inter-particulaires dans cet échantillon minimisent cette amélioration. On peut donc graphiquement et de manière hypothétique schématiser par l'intermédiaire de la Fig. V-14, la compétition entre deux paramètres importants sur la conductivité thermique : le nombre d'interfaces charge/matrice et la distance moyenne inter-particulaire.

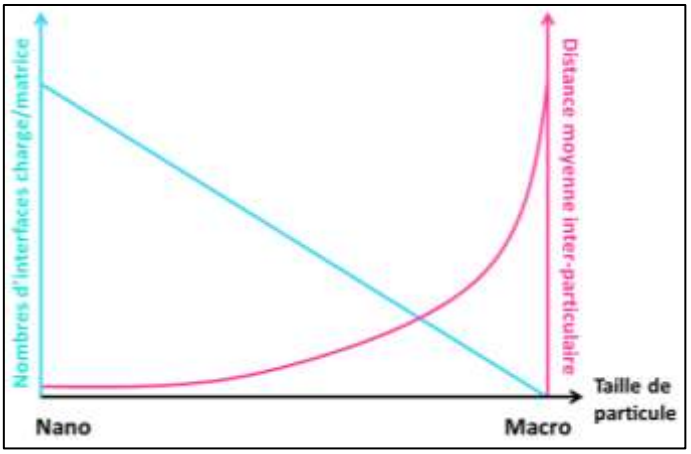


Fig. V-14 – Graphique hypothétique de l'évolution du nombre d'interfaces charge/matrice et de la distance moyenne inter-particulaire en fonction de la taille des particules.

On peut donc constater que lorsque la taille des charges ou particules augmente (de nano à macro), la distance moyenne inter-particulaire va augmenter, tandis que le nombre d'interfaces charge/matrice va diminuer, en considérant toujours le même taux de charge dans la matrice. À l'échelle macroscopique, on peut prendre par exemple l'échantillon « *Network* » et l'échantillon *EG15* pour l'échelle microscopique, pour illustrer nos propos. Selon l'axe *Z*, l'échantillon « *Network* » ne présente aucune interface charge/matrice, tandis qu'on pourra en dénombrer beaucoup pour l'échantillon *EG15*. En revanche, si l'on regarde la distance moyenne entre deux feuillets Sigraflex pour l'échantillon « *Network* », on obtient une distance de quelques millimètres. Pour l'échantillon *EG15*, cette distance s'évalue en micromètres, voire nanomètres. Lorsque ces deux paramètres (nombre d'interface et distance inter-particulaire) augmentent, la conductivité thermique résultante baisse. Malheureusement, ces deux paramètres n'évoluent pas dans le même sens pour un taux de charge constant : pendant que le premier baisse, le second augmente. On aura donc une certaine compétition entre ces deux paramètres. La plus grande conductivité thermique n'a pas été obtenue par la dispersion de nanoparticules (à cause du nombre d'interfaces), et n'a probablement pas été obtenue ici par un échantillon structuré comme l'échantillon « *Network* » (à cause des grandes distances inter-particulaires). Par conséquent, une taille intermédiaire de particules pourrait théoriquement conduire à de meilleurs résultats, créant à la fois un réseau de charges tridimensionnel (sans alignement de charges) et des charges suffisamment longues pour réduire au minimum le nombre d'interfaces. En effet, à des taux massiques de 10-15%, ce compromis pourrait nous permettre d'atteindre de plus grandes valeurs de conductivité thermique.

V.3. Taille des charges

V.3.1. Echantillons élaborés

V.3.1.1. Echantillon *Sigra-disp*

La conclusion de la partie précédente nous a conduits à cette étude sur la taille des charges et son impact sur la conductivité thermique. Plus précisément, nous avons souhaité vérifié notre interprétation précédente, qui stipulait qu'une taille de particules intermédiaire entre l'échelle nano et macro serait un bon compromis pour obtenir une amélioration optimale de la conductivité thermique. Plus précisément, nous avons cherché à obtenir des charges d'EG, plus grandes que les particules d'EG dispersées dans la 0 (de l'ordre de 10 µm de longueur), et plus petites que les feuillets Sigraflex utilisés dans la partie V.2 (de l'ordre du centimètre). En effet, Chirtoc et al.[202] ont montré que des particules de graphite expansé plus longues avec un facteur de forme plus grand est un meilleur choix pour améliorer la conductivité thermique, ainsi que la morphologie en feuillet semble préférable.

Dans un premier temps, les feuillets Sigraflex ont été broyés pour obtenir de plus petites charges que nous appellerons *Sigra-disp*. Ces charges ont ensuite été incorporées dans la DGEBA, à 15%, pour obtenir l'échantillon *Sigra-disp(15%)*, illustré par la Fig. V-15. Les observations MEB nous ont permis d'évaluer la taille des charges *Sigra-disp*. Celle-ci est inférieure à 1mm de longueur.

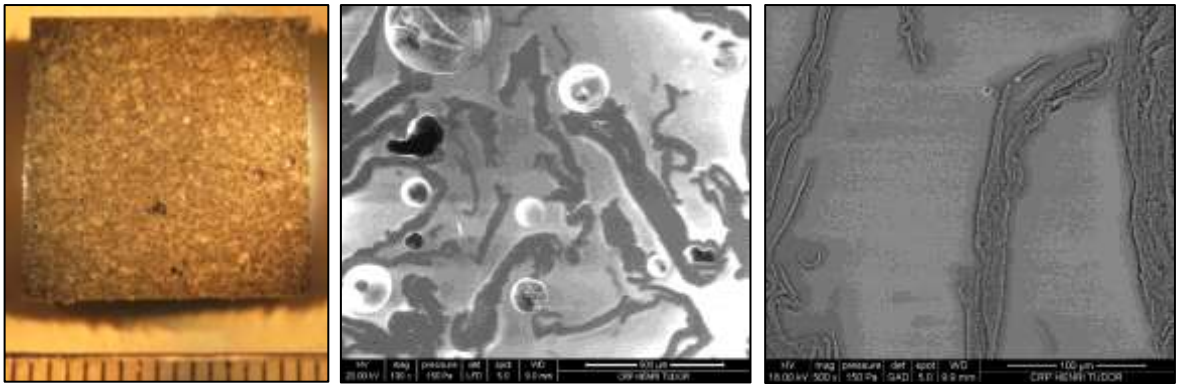


Fig. V-15 – Echantillon *Sigra-disp* (à g.) avec observations MEB (au centre et à d.)

V.3.1.2. Echantillons GFG

Le groupe SGL, fournisseur d'EG, propose également des particules d'EG de différentes tailles. Plus concrètement, les feuillets Sigraflex présentés précédemment sont broyés plus ou moins finement pour obtenir diverses tailles de particules d'EG. Le calandrage à haute pression et température nous permet de considérer ces charges comme des particules uniformes. Le groupe SGL propose ainsi de grosses particules d'EG, appelées *GFG1200*. La Fig. V-16 montre les deux échantillons élaborés à partir des charges *GFG1200*, soit *GFG-10%* et *GFG-15%* respectivement à 10% et 15%. On constate que les charges GFG peuvent aller jusqu'à 3mm.

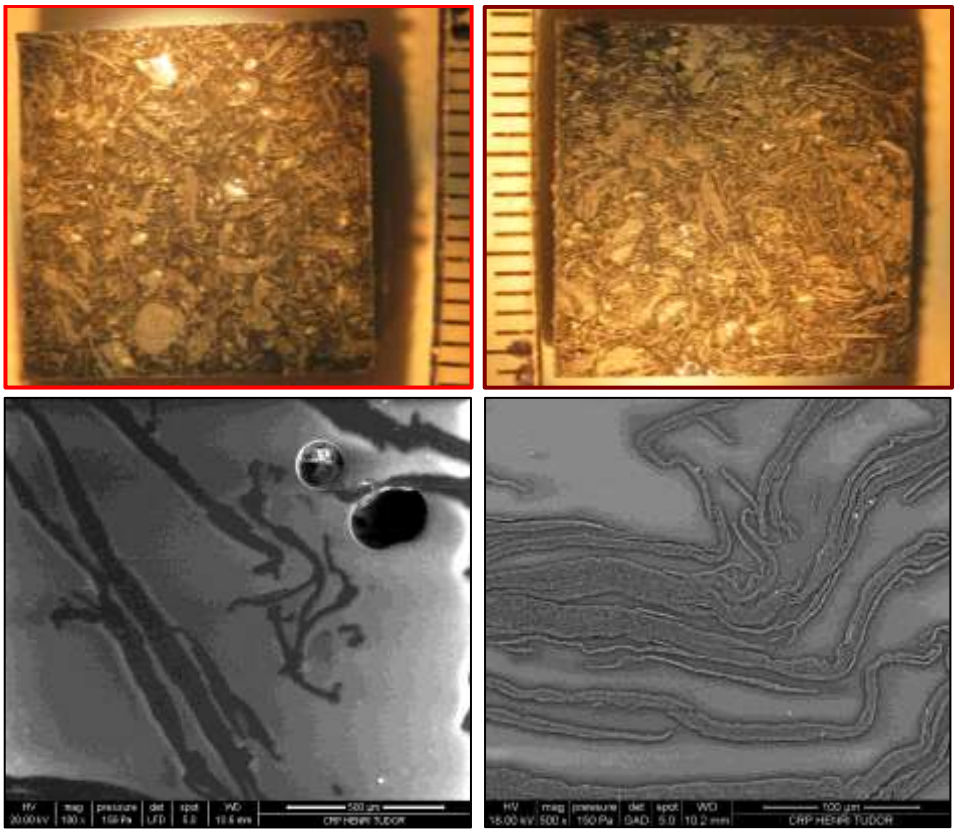


Fig. V-16 – Echantillon *GFG-10%* (h. g.) et échantillon *GFG_15%* (h. d.) ; observations MEB (2^{e} ligne) de la charge GFG dans l'échantillon GFG-10%.

V.3.1.3. Morphologies des charges

Les échantillons ainsi élaborés dans cette partie nous ont amenés à considérer les charges *Sigra_disp* et *GFG* comme une seule longue charge d'EG uniforme et continue. Comme nous l'avons préalablement précisé, ce postulat n'est pas tout à fait correct, étant donné que ces charges ne sont pas issues de feuillets d'EG continus, mais plutôt d'une compression de multiples charges d'EG. Quelques observations complémentaires par MEB sur ces charges (*Sigra-disp* et *GFG* donnant les mêmes images) sont présentées ci-dessous par la Fig. V-17.

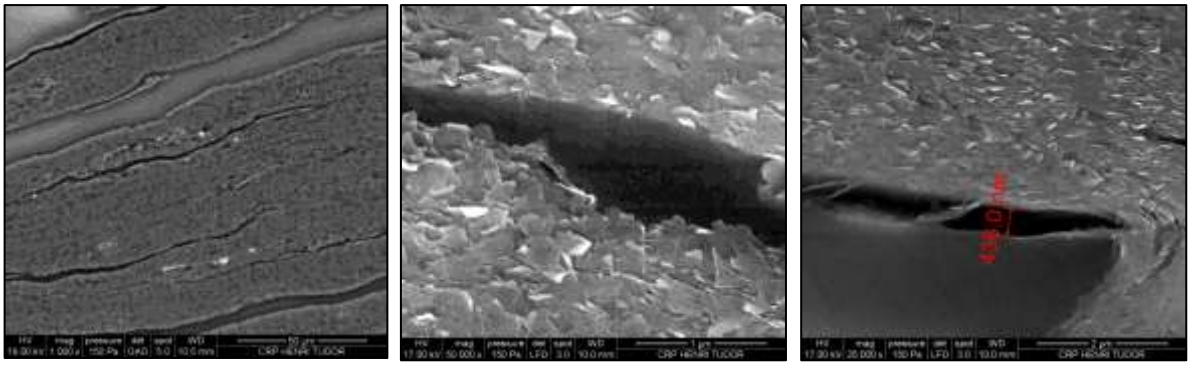


Fig. V-17 – Observations MEB à fort grossissement des charges GFG

A fort grossissement, on observe tout d'abord un très bon alignement des charges d'EG dans une direction. Dans cette même direction, on constate qu'il n'y a que des interfaces EG/EG, et tellement petites, que l'on peut les considérer comme négligeable. D'un point de vue théorique, nous avons pu voir que toute interface, quel qu'elle soit, conduira inévitablement à de la diffusion de phonons et se comportera comme une résistance au transfert thermique. Dans le sens de la fibre, ces interfaces sont tellement faibles que leur effet sur la conductivité thermique sera minimisé. En effet, les interfaces ou lacunes sont nettement plus visibles perpendiculairement au sens des fibres, démontrant une certaine décohésion entre deux charges alignées ou entre la charge et la matrice.

V.3.2. Résultats des conductivités

V.3.2.1. Conductivité thermique

Les conductivités thermiques des échantillons élaborés ont été mesurées par la méthode Hot Disk et sont représentées sur la Fig. V-18.

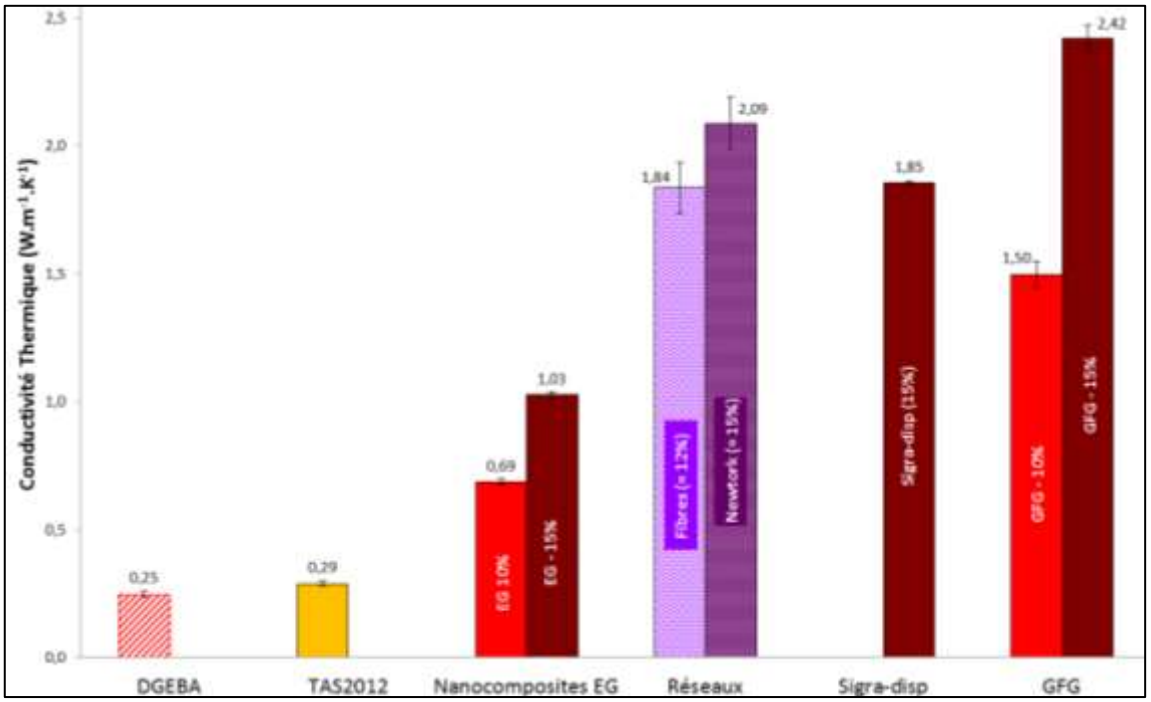


Fig. V-18 – Conductivités thermiques des échantillons *GFG* & *Sigra-disp*

Comme nous pouvons le constater, les résultats semblent démontrer l'importance de la taille des charges, comme nous l'avons précédemment supposé. En effet, l'échantillon *Sigra-disp* présente une conductivité thermique (1,85 $W.m^{-1}.K^{-1}$) nettement supérieure à l'échantillon *EG15* (1,03 $W.m^{-1}.K^{-1}$), mais toutefois légèrement plus faible que pour l'échantillon *Network* (2,09 $W.m^{-1}.K^{-1}$), tous les trois à un taux massique de 15%. La même observation peut être apportée pour l'échantillon *GFG-10%* (1,50 $W.m^{-1}.K^{-1}$), bien plus grande que l'échantillon *EG10* (0,69 $W.m^{-1}.K^{-1}$), mais légèrement plus faible que l'échantillon *Fibres* (1,84 $W.m^{-1}.K^{-1}$), avec un taux massique de 10%. Cette valeur plus faible par rapport à l'échantillon *Fibres* peut être due à la légère différence de taux de charge. L'échantillon *GFG-15%* affiche une conductivité thermique exceptionnelle de 2,42 $W.m^{-1}.K^{-1}$, supérieure à l'échantillon *Network*. Ce résultat nous a donc permis de démontrer expérimentalement que la structure tridimensionnelle de l'échantillon *Network* n'est pas la meilleure pour améliorer la conductivité thermique.

V.3.2.2. Conductivité électrique

Les conductivités électriques des échantillons GFG ont également été mesurées et résumées sur la Fig. V-19.

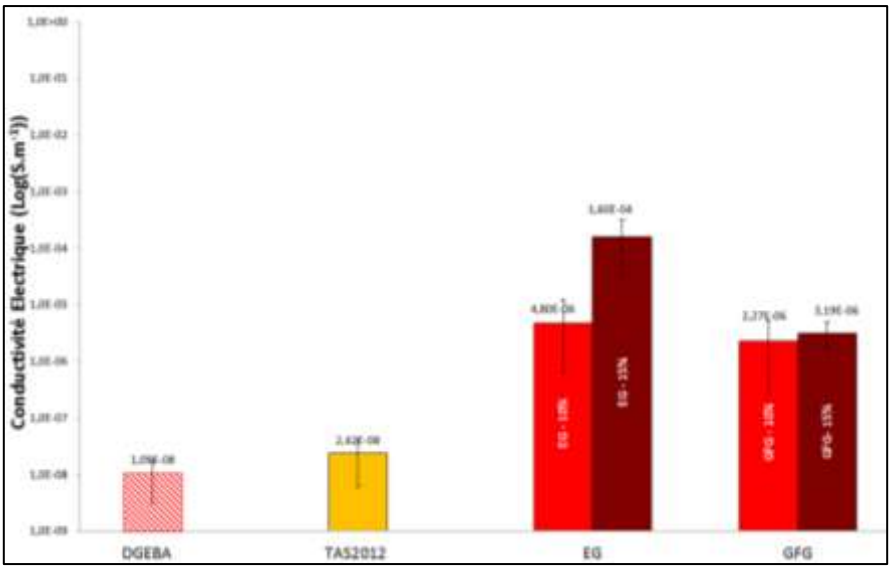


Fig. V-19 – Conductivités électriques des échantillons *GFG* & *Sigra-disp*

Les conductivités électriques des échantillons GFG restent faibles et relativement proches des échantillons à base d'EG. Les résultats semblent confirmer que le graphite n'est pas une charge intéressante pour améliorer la conductivité électrique. De plus, la taille des particules ne semble pas être un facteur aussi important pour la conductivité électrique que pour la conductivité thermique. Au contraire, il semblerait que des tailles plus petites (EG) et mieux dispersées permettent de mieux améliorer la conductivité électrique.

V.3.3. Discussion des résultats

On a pu ainsi observer une certaine variation de la conductivité thermique en fonction de la taille des charges utilisées. Lors de nos précédents travaux avec les GANF, nous avons pu constater que les charges EG offraient de bien meilleures conductivités thermiques, probablement à cause de leur taille, dix fois plus grande que les GANF. Dans le même principe ici, on peut constater que la conductivité thermique augmente avec la taille des particules. La Fig. V-20 illustre les résultats de conductivité thermique obtenus à un taux de 15%, en fonction de l'ordre de grandeur de la taille des particules (échelle logarithmique), de manière approximative et moyenne, car les particules ne sont pas toutes parfaitement identiques en taille et morphologie.

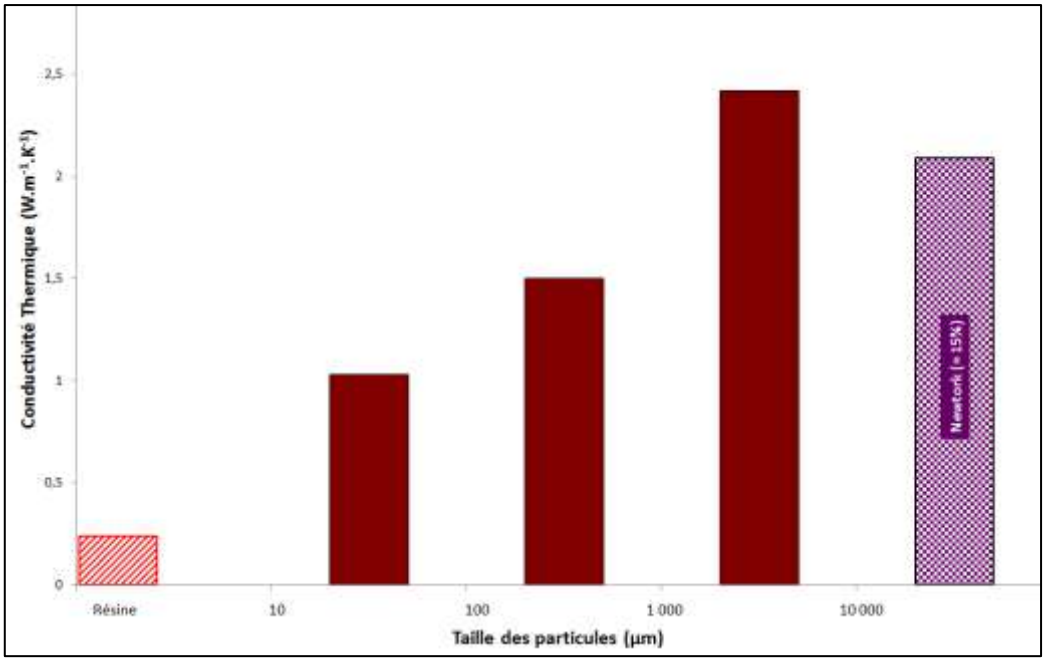


Fig. V-20 – Conductivité thermique des échantillons à base d'EG en fonction de la taille des charges

Les charges Sigra-disp et GFG, avec des tailles respectivement submillimétriques et de quelques millimètres, nous ont permis d'augmenter considérablement la conductivité thermique des échantillons références, i.e. jusqu'à un facteur x10 par rapport à la DGEBA et un facteur x8 par rapport à l'échantillon *TAS2012*. Néanmoins, ces résultats ont été obtenus à des taux de charge plus importants, soit 15%. A 10%, on constate que le nanocomposite GFG-10% améliore la conductivité thermique de la DGEBA d'un facteur x6 et de l'échantillon *TAS2012* d'un facteur x5 seulement, mais nettement plus que l'échantillon *EG10*. On peut donc supposer que le facteur d'amélioration de la conductivité thermique n'est pas constant avec le taux de charge en GFG. A faible taux, l'amélioration reste relativement faible, tandis qu'à fort taux, l'amélioration est nettement plus marquée. Cela pourrait notamment s'expliquer par le fait qu'incorporer deux fois plus de charges, permettrait de réduire les distances moyennes inter-particulaires de moitié ; ainsi, d'après l'équation (Eq. V-27), une distance deux fois plus courte, permettrait théoriquement d'augmenter la conductivité thermique par 3 ou 4. Cela permettrait ainsi d'expliquer pourquoi des taux de charges importants (généralement > 30%) sont nécessaires pour observer une bonne amélioration de la conductivité thermique.

L'échantillon *GFG-15%* nous offre la meilleure conductivité thermique, plus grande encore que celle de l'échantillon *Network*. Malgré la structuration particulière de cet échantillon par alignement des feuillets Sigraflex, avec des tailles de l'ordre du cm, on peut constater que les charges de taille millimétrique (charges GFG) distribuées aléatoirement nous ont permis d'atteindre le meilleur résultat. Il semblerait donc que les charges GFG donnent le meilleur compromis entre nombres d'interfaces charge/matrice et distance moyenne inter-particulaire pour obtenir finalement la conductivité thermique maximale pour ce type de charge, même si une étude plus complète serait nécessaire pour l'optimiser. Ces résultats semblent démontrer nos hypothèses précédentes, selon lesquelles les nanoparticules présentent de nombreuses interfaces charge/matrice, entraînant une grande diffusion de phonons et ainsi une baisse de la conductance à l'interface, tandis que l'alignement ou les réseaux de longues charges de l'ordre du cm augmentent les distances moyennes inter-particulaires. Un certain compromis entre ces deux paramètres a donc été trouvé par l'intermédiaire des charges GFG. On peut

schématiquement et théoriquement illustrer le mécanisme de diffusion thermique dans les échantillons à base d'EG, en fonction de la taille et de la morphologie des charges, par l'intermédiaire de la Fig. V-21.

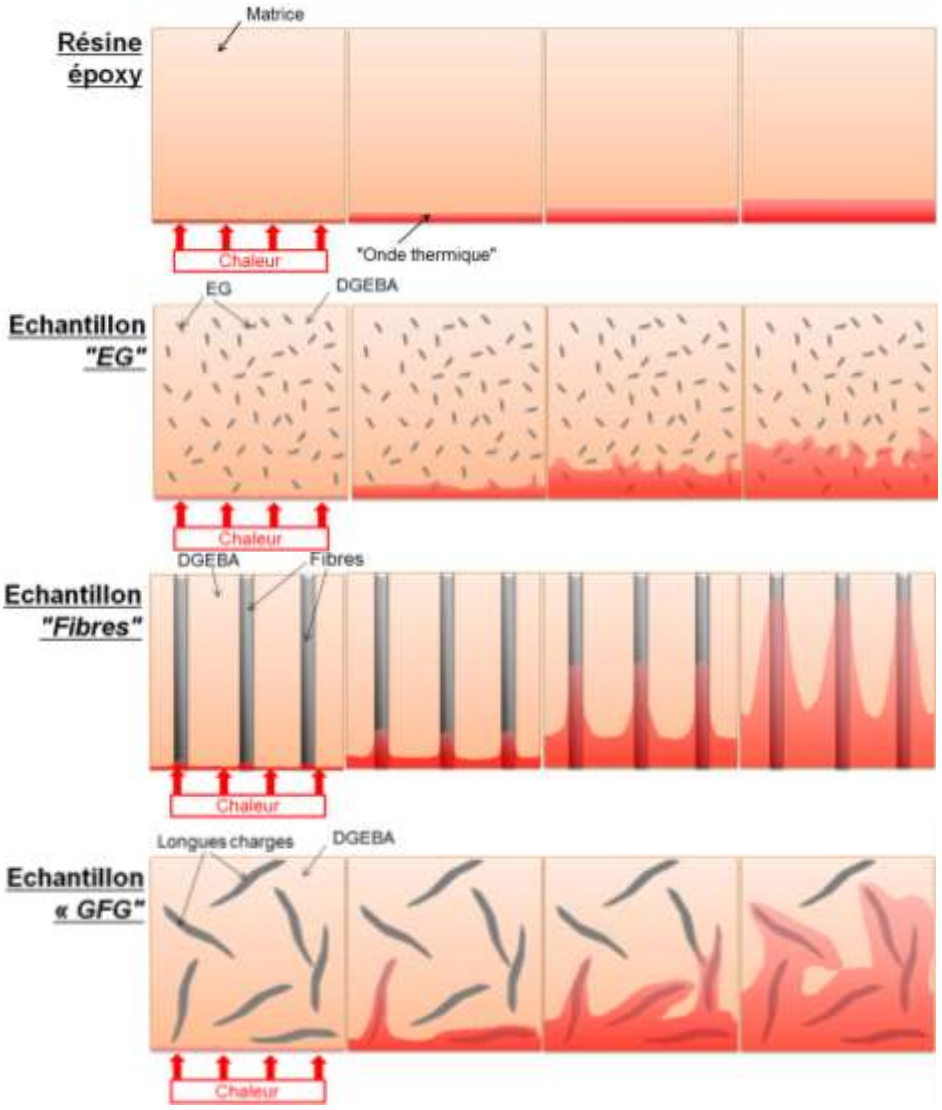


Fig. V-21 – Représentations théoriques des mécanismes de diffusion de chaleur dans les échantillons composites à base d'EG, en fonction de la taille et de la morphologie des charges

Dans la Fig. V-21, nous avons tenté d'illustrer théoriquement l'évolution et la diffusion de la chaleur dans nos matériaux, à partir des résultats obtenus. Dans la résine époxy non-chargée, on peut considérer que l'onde thermique évolue lentement et plus ou moins de manière homogène dans l'ensemble du matériau. D'un point de vue de la conductivité thermique, on peut considérer un matériau comme homogène si tous ses constituants ont tous plus ou moins la même conductivité thermique intrinsèque.

Dans l'échantillon à base d'EG, les microparticules d'EG vont perturber très localement cette onde thermique. Lorsque le front d'onde atteint une particule d'EG, les vibrations thermiques vont être diffusées considérablement plus vite dans la charge permettant ainsi de diffuser la chaleur plus rapidement à l'endroit de la charge. Les zones inter-particulaires, constituées de DGEBA, vont alors considérablement ralentir la diffusion thermique, conduisant à une certaine égalisation du front d'onde. Le schéma démontre une certaine augmentation de

la surface recouverte par l'onde thermique de l'échantillon EG par rapport à la résine époxy, induisant une légère amélioration de la conductivité thermique.

Dans un échantillon structuré, tel que l'échantillon « *Fibres* », on suppose que la chaleur est diffusée considérablement plus vite dans le sens des fibres, tel qu'illustré préalablement dans la Fig. V-13. On constate alors que la chaleur est soit, très rapidement diffusée dans les fibres, soit très lentement dans la résine. On aura donc premièrement une conductivité thermique axiale qui résulte d'une certaine moyenne entre la conductivité dans les fibres et la conductivité dans la résine, avec un grand écart type résultant de la grande différence de conductivité thermique intrinsèque des constituants. Ce mécanisme illustre parfaitement bien les résultats obtenus sur la Fig. V-11, démontrant une amélioration de la conductivité thermique axiale de l'échantillon « *Fibres* », mais limitée. De plus, l'amélioration de la conductivité thermique radiale pour cet échantillon est quasi-nulle, comme nous avons pu l'estimer. Ainsi, la conductivité thermique apparente est modérément améliorée, résultant d'une moyenne entre une conductivité thermique radiale faible et une conductivité thermique axiale améliorée, elle-même résultant d'une moyenne entre la grande conductivité thermique axiale des fibres et la conductivité thermique faible de la DGEBA.

Enfin, dans l'échantillon GFG, les longues charges, aléatoirement orientées, permettent de diffuser très rapidement la chaleur dans les trois dimensions. On profite donc de la bonne conductivité thermique intrinsèque des charges sur une plus grande distance que dans l'échantillon EG, et l'orientation aléatoire semble être plus adaptée pour une meilleure diffusion tridimensionnelle de la chaleur. En d'autres termes, on peut considérer que la distribution des charges dans les échantillons *Fibres* et *Network* n'est pas optimale pour une bonne conductivité thermique.

On peut toutefois remettre en cause le résultat de l'échantillon *Network*, avec d'une part sa structuration sous forme de réseau et la morphologie des charges Sigraflex utilisés sous forme de feuillets (pas sous forme de fibres), rendant la comparaison et l'interprétation des résultats plus difficiles. Dans le cadre de cette étude comparative sur l'importance de la taille des charges, il serait intéressant de disperser aléatoirement des fibres de l'ordre du cm, et de vérifier leur impact sur la conductivité thermique. Il est probable que la courbe de conductivité thermique continue d'augmenter, sans présenter de palier sur le graphique de la Fig. V-20. On peut donc ici émettre un doute sur l'influence de la distance moyenne inter-particulaire sur la conductivité thermique, qui peut finalement se révéler être un paramètre moins important que supposé dans cette étude. Dans le cadre de cette thèse industrielle et de l'application implicite, nous nous limiterons à des charges de taille millimétrique.

Nous avons donc pu montrer l'impact positif d'un réseau tridimensionnel de longues charges aléatoirement orientées, sur la conductivité thermique. Les nanoparticules n'étaient pas adaptées pour améliorer la conductivité thermique et les microparticules, comme EG, ne sembleraient pas être plus une solution idéale pour améliorer la conductivité thermique, ni l'alignement ou « réseau structuré » de charges. On peut donc théoriquement imaginer que pour améliorer au maximum la conductivité thermique, l'idéal serait de structurer un réseau tridimensionnel avec un minimum de charges relativement longues, en remplissant un maximum d'espace dans la résine. Plus précisément, si l'on est limité sur la taille des charges, nous pouvons nous focaliser sur les paramètres du facteur de forme et de la surface spécifique des charges, pour réduire davantage la distance moyenne inter-particulaire, sans augmenter la quantité de charge.

V.4. Facteur de Forme & Surface Spécifique

V.4.1. Graphène : charge idéale ?

Tout au cours de cette thèse, nous avons pu étudier et démontrer l'importance du facteur de forme* sur la conductivité thermique ; des charges avec un grand facteur de forme permettent d'atteindre de meilleures conductivités thermiques, car pour un même taux massique, elles remplissent davantage le volume disponible que les charges sphériques. Toutefois, notre étude préalable sur le nitrure de bore nous a montré qu'un grand facteur de forme ne suffisait pas à améliorer la conductivité thermique. En effet, d'après les résultats que nous avions obtenus (partie III.4.2), sans être combiné à une grande surface spécifique, le facteur de forme semble presque être un paramètre dérisoire. Cela peut également partiellement expliquer les faibles améliorations obtenues pour les nanocomposites à base de CNT, qui sont des charges à grand facteur de forme, mais avec une surface spécifique relativement moyenne, et surtout d'une longueur trop faible. Ajoutée à cela, une morphologie en feuillets de la charge a été démontrée comme préférable pour obtenir une bonne conductivité thermique, ainsi qu'une charge aussi longue que possible. Ces paramètres ont été préalablement mis en évidence par modélisation, puis expérimentalement confirmés dans cette partie. En se focalisant sur la conclusion de la partie IV.4.2, nous considérons dans cette étude le graphène, comme charge potentiellement intéressante pour la conductivité thermique.

D'après les résultats de modélisation et de nombreux résultats tirés de la littérature[203], le graphène affiche les meilleures améliorations de conductivité thermique dans des nanocomposites et se présente comme la charge idéale ; une structure hautement cristalline, une morphologie en nanofeuillet unique, un grand facteur de forme combiné à une grande surface spécifique, ainsi que d'excellentes propriétés annexes telles que les propriétés mécaniques, conductivité électrique, faible densité, etc… Le graphène est néanmoins un produit présentant certains inconvénients majeurs pour les industries, notamment son coût. En effet, l'ère du graphène est en plein expansion, avec une production croissante, et des coûts légèrement à la baisse. Mais actuellement, le graphène reste encore un produit relativement onéreux, surtout par rapport aux autres charges étudiées dans cette thèse. D'autres inconvénients seront notamment abordés dans cette partie, telles que la viscosité des formulations à base de graphène ou encore la difficulté d'isoler les nanofeuillets de graphène les uns des autres… Nous avons toutefois souhaité étudier l'impact du graphène sur la conductivité thermique.

* Le facteur de forme est défini ici comme le ratio entre la longueur et l'épaisseur d'une charge, ou entre la longueur et le diamètre pour les particules sphériques, e.g. CNT.

V.4.2. Echantillons graphène / époxy

V.4.2.1. Graphène STREM

Dans ce contexte, nous avons étudié les nanofeuillets de graphène proposés par l'entreprise STREM, dont les propriétés sont résumées en *annexes*. La Fig. V-22 représente un nanofeuillet de graphène du groupe STREM. Notre choix s'est donc porté sur des nanofeuillets avec la plus grande longueur et la plus grande surface spécifique possible, soit respectivement 25 µm et 750 m²/g. Ces charges sont donc légèrement plus grandes que les charges d'EG, mais la surface spécifique et le facteur de forme sont nettement plus grands que toutes les autres charges étudiées. Les valeurs de ces paramètres seront détaillées pour les charges étudiées dans le Tableau V-2. Des longueurs de 25 µm peuvent paraître relativement faibles, notamment comparées à nos précédentes charges GFG, mais sont actuellement les limites atteintes par les producteurs de graphène. Cette étude nous permettra avant tout d'évaluer l'importance du facteur de forme et de la surface spécifique.

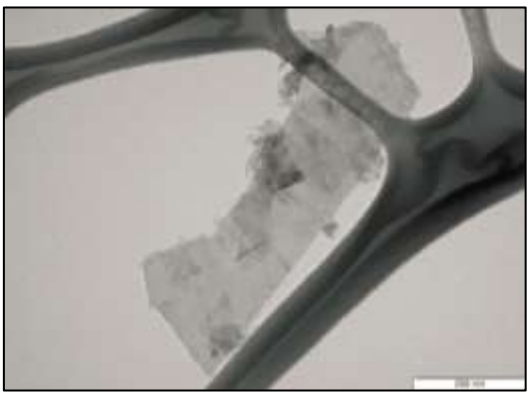


Fig. V-22 – Image TEM d'un nanofeuillet de graphène du groupe STREM.

V.4.2.2. Echantillons élaborés

Deux échantillons ont été élaborés à partir de nanofeuillets de graphène dans la DGEBA, par agitation magnétique : le premier à 5% appelé *Graphene-5%* et le second à 10% appelé *Graphene-10%*, illustrés par la Fig. V-23. Les mélanges graphène/DGEBA présentent une viscosité très élevée lors de la mise en œuvre. En termes de comparaison, à 5%, le mélange graphène/DGEBA présente une viscosité supérieure à un mélange GANF/DGEBA à 10%. Malgré une réticulation sous presse, on peut constater la présence d'une certaine porosité dans les matériaux élaborés.

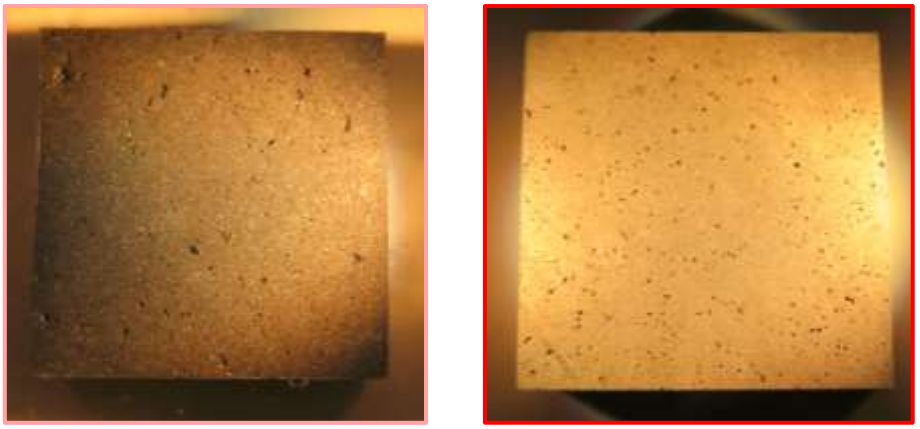


Fig. V-23 – Echantillons *Graphene-5%* (à g.) et *Graphene-10%* (à d.)

V.4.2.3. Morphologie des charges

Les échantillons élaborés ont ensuite été observés par MEB, et la dispersion est présentée sur la Fig. V-24. La Fig. V-25 nous donne quelques clichés MEB à fort grossissement des nanofeuillets de graphène dans le DGEBA.

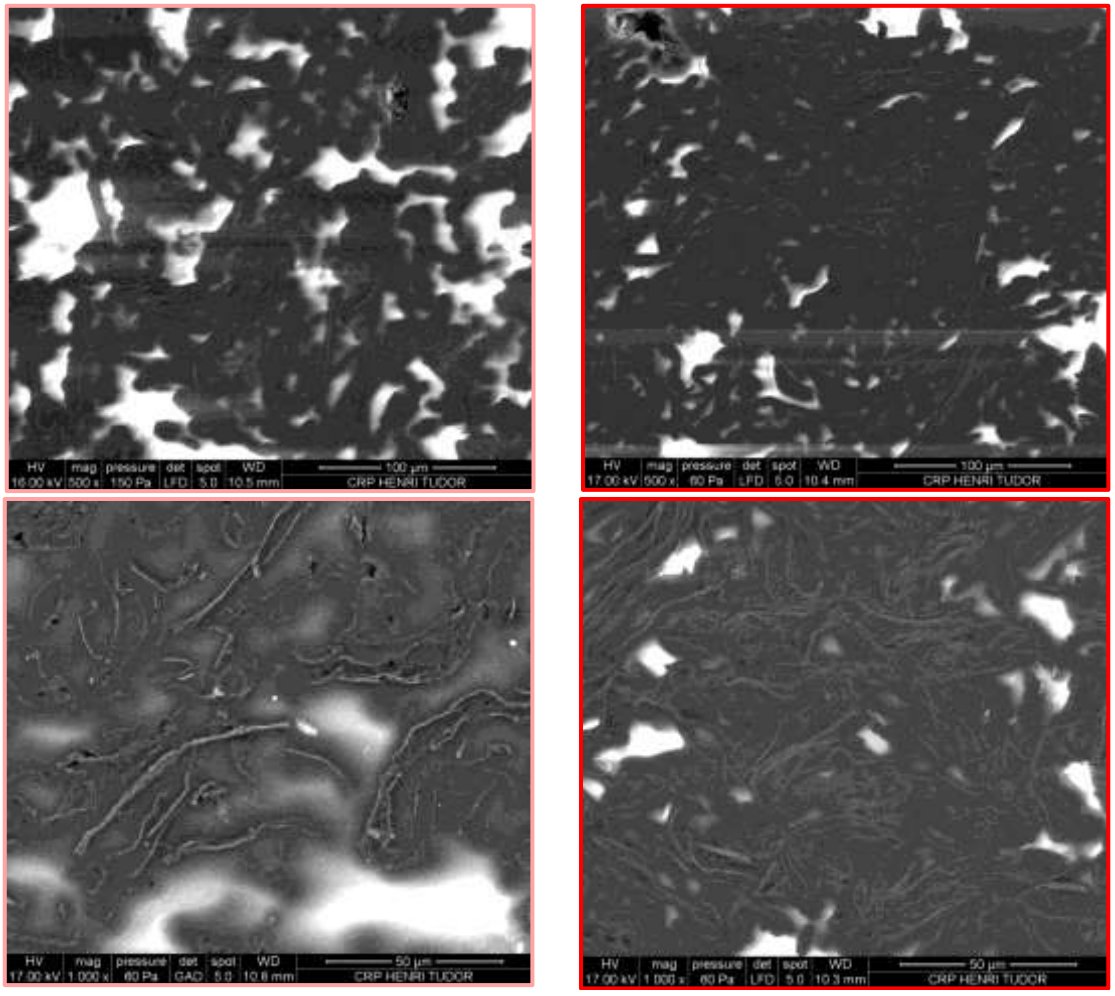


Fig. V-24 – Observations MEB des échantillons *Graphene-5%* (à g.) et *Graphene-10%* (à d.)

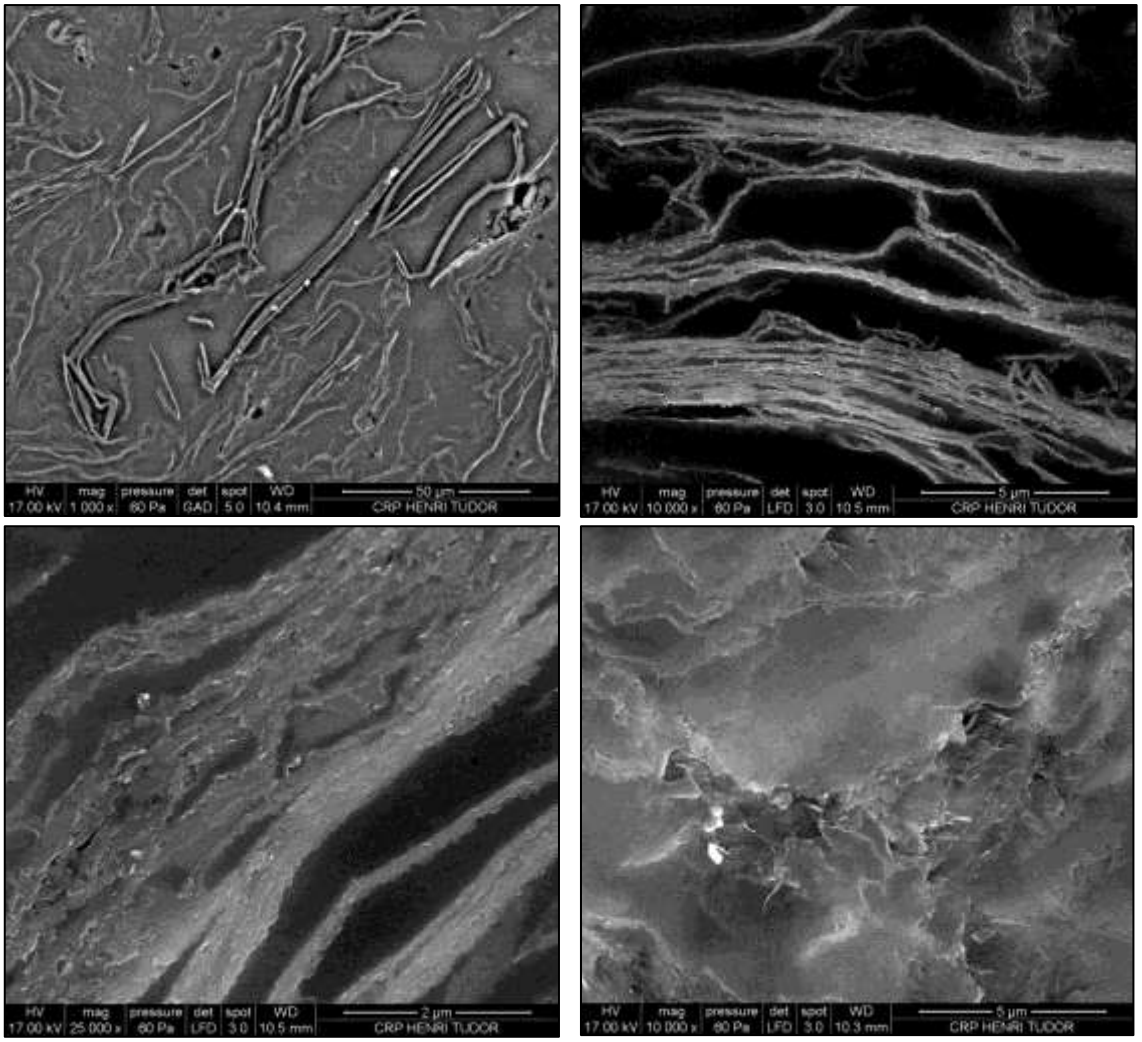


Fig. V-25 – Observations MEB à fort grossissement des nanofeuillets de graphène dans la DGEBA

On constate que les dispersions des nanofeuillets de graphène dans la DGEBA sont relativement bonnes, comparables aux états de dispersion des charges EG. Par conséquent, on n'observe pas de gros agrégats comme pour les échantillons de GANF par exemple, mais la morphologie des nanofeuillets de graphène conduit néanmoins à une certaine agglomération des charges. Les nanofeuillets vont alors partiellement s'empiler pour finalement reformer du graphite. Cet empilement de nanofeuillets va cependant s'effectuer de manière décalée, un peu comme les briques d'un mur. On obtient finalement des nanofibres plus longues (<100 µm) qu'un nanofeuillet de graphène (25 µm), mais également plus épais (0,5-2µm), du à cet empilement de nanofeuillets. Les observations à fort grossissement témoignent néanmoins d'un très grand facteur de forme. La Fig. V-26 présente les résultats des analyses par DRX des échantillons de graphène, confirmant cette réagrégation des nanofeuillets de graphène en graphite.

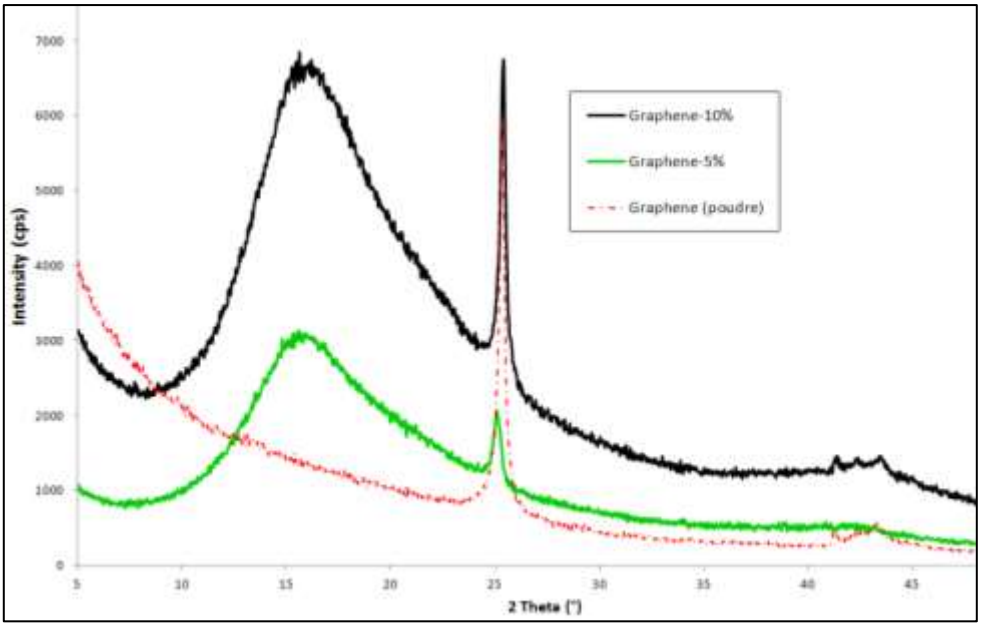


Fig. V-26 – Analyse du graphène et des échantillons graphène/DGEBA par DRX

Les résultats ci-dessus démontrent bien la nature graphitique des particules de graphène, i.e. présentant un empilement régulier des feuillets, avec ni intercalation ni exfoliation. En effet, le pic à 26° est caractéristique de cette morphologie d'empilement du graphite (voir Fig. IV-1). Ainsi, ce graphène commercial présente quand même une certaine réagrégation lors de son incorporation dans une matrice.

V.4.3. Résultats des mesures de conductivité

V.4.3.1. Conductivité thermique

Les conductivités thermiques des échantillons à base de graphène ont été mesurées par la méthode Hot Disk et sont présentées sur la Fig. V-27.

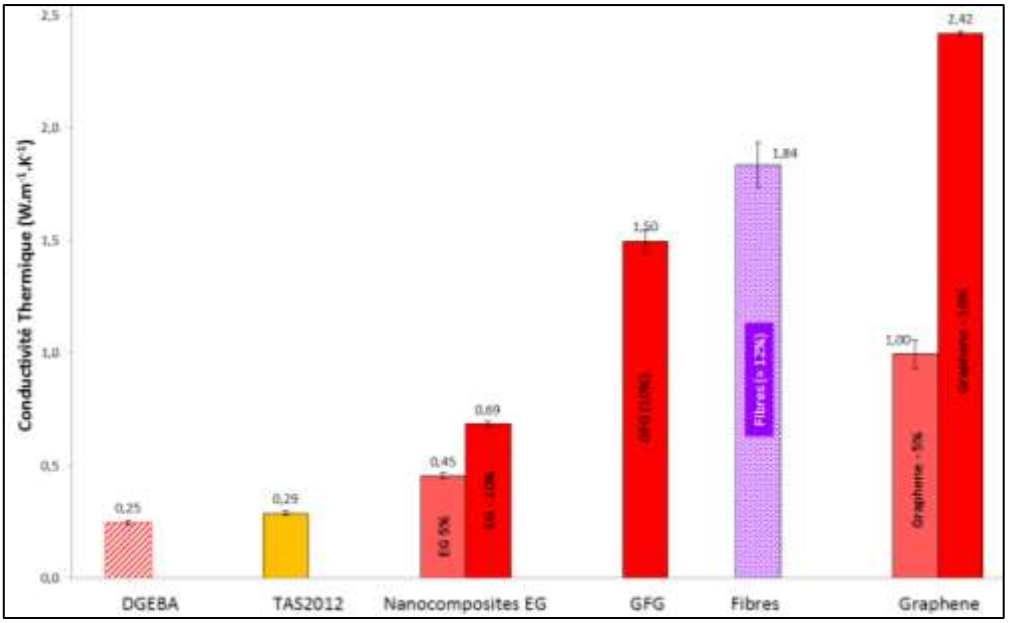


Fig. V-27 – Conductivités thermiques des nanocomposites à base de graphène

Comme on peut le constater, les échantillons à base de graphène présentent les meilleures conductivités thermiques obtenues jusqu'ici. En effet, une conductivité thermique de 1,0 $W.m^{-1}.K^{-1}$ est atteinte avec seulement 5% de graphène, soit une augmentation d'un facteur x4 par rapport à la DGEBA. Tout comme pour l'impact des particules de GFG, l'impact du graphène est d'autant plus visible à 10%, avec une conductivité thermique de 2,42 $W.m^{-1}.K^{-1}$, soit une augmentation d'un facteur x11 par rapport à la DGEBA et x9 par rapport à l'échantillon référence de TAS. Ainsi, en doublant la fraction massique en graphène, la conductivité thermique résultante est plus que doublée. En doublant le taux de charge en graphène, on peut estimer que la distance moyenne inter-particulaire est réduite environ de moitié, notamment grâce à son grand facteur de forme et sa grande surface spécifique. Comme nous l'avons vu dans la partie V.2.3.3, en doublant la distance moyenne inter-particulaire, pour diffuser la chaleur deux fois plus loin, il faut quatre fois plus de temps. A l'inverse, pour diffuser la chaleur deux fois moins loin, il faut quatre fois moins de temps. Cela pourrait partiellement expliquer pourquoi l'amélioration de la conductivité thermique est nettement plus marquée à 10%.

V.4.3.2. Conductivité électrique

Les conductivités électriques des échantillons à base de graphène ont également été mesurées et résumées sur la Fig. V-28.

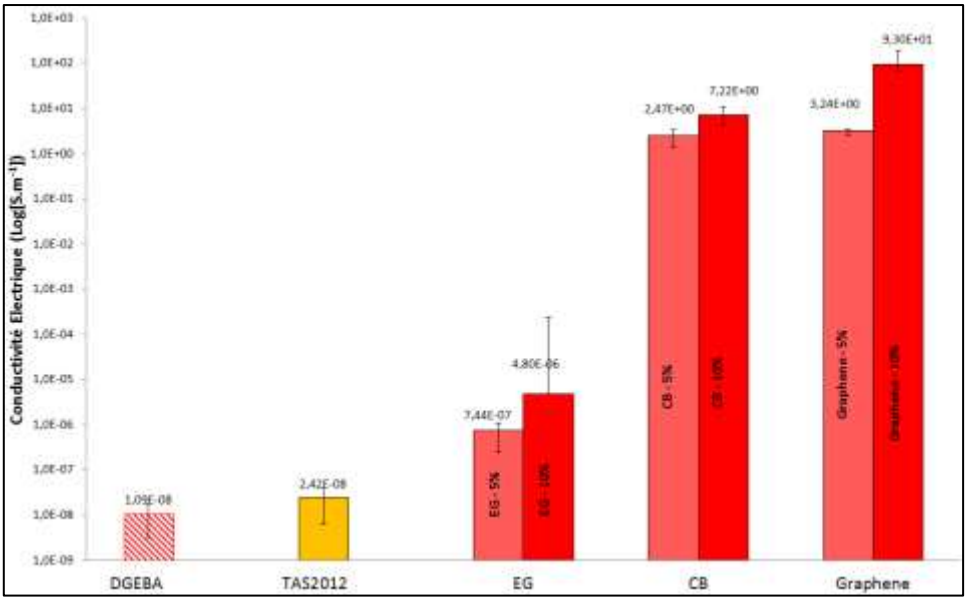


Fig. V-28 – Conductivités électriques des nanocomposites à base de graphène

On constate que le graphène permet non seulement d'obtenir les meilleures conductivités thermiques, mais également les meilleures conductivités électriques. En effet, avec une conductivité électrique de l'ordre de 9.10^{1} $S.m^{-1}$ à 10%, le nanocomposite à base de graphène présente des résultats supérieurs aux nanocomposites à base de CB, qui donnait les meilleures conductivités électriques jusqu'à présent. La structure hexagonale du graphène (Fig. V-29), d'hybridation sp^2, lui confère notamment cette bonne conductivité électronique, grâce à une délocalisation des électrons. On peut par exemple la comparer à la structure hexagonale du nitrure de bore, où les électrons ne sont pas délocalisés, lui conférant une conductivité électrique très faible (Fig. III-62).

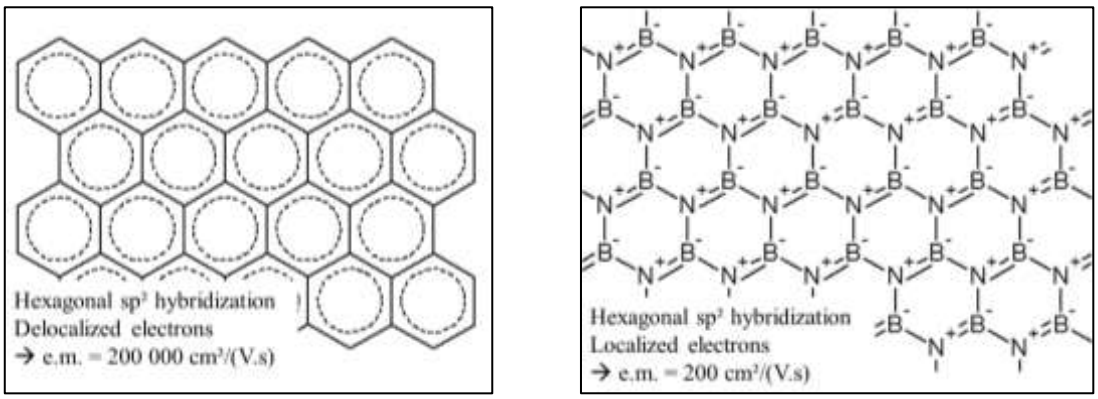


Fig. V-29 – Structures du graphène (à g.) et du nitrure de bore (à d.)

V.4.4. Discussion des résultats

Le graphène semble donc être la charge la plus efficace pour améliorer la conductivité thermique. Le Tableau V-2 résume certains résultats que nous avons obtenus en fonction des charges et de leurs paramètres intrinsèques.

	Surface spécifique	**Facteur de forme**		**Longueur des charges**		**Conductivité thermique**
		Théorique	Observé	Théorique	Observé	
	(m^2/g)	*/*	*/*	*(µm)*	*(µm)*	*($W.m^{-1}.K^{-1}$)*
CNT	250	50	10-20	>1	<1	0,32
GANF	100	300	10-20	30	<1	0,35
BN	6-8	/	5-20	10-45	10-45	0,52
EG	40	/	10-30	5-7	<20	0,69
Graphène	750	2500	50-200	25	<100	2,42

Tableau V-2 – Tableau récapitulatif des conductivités thermiques obtenues en fonction des charges, et de leurs paramètres respectifs, à un taux de 10%.

On a donc pu montrer d'une part, l'importance du facteur de forme et de la surface spécifique pour obtenir de bonnes conductivités thermiques. Néanmoins, le Tableau V-2 souligne clairement l'importance de combiner les trois paramètres essentiels que nous avons étudiés dans cette partie, i.e. la surface spécifique, le facteur de forme et la taille des charges. En effet, on constate qu'avec de grandes surfaces spécifiques, un facteur de forme moyen et des tailles de charges faibles (submicroniques), la conductivité n'est que faiblement améliorée, comme pour les CNT ou les GANF. Les résultats avec le BN nous montrent que la taille des charges est presque préférable à la surface spécifique pour améliorer la conductivité thermique, mais que sans une grande surface spécifique, l'amélioration reste très limitée. Si les composites à base d'EG présentent de très bons résultats relatifs, c'est que les charges d'EG présentent également un bon compromis surface spécifique/facteur de forme/longueur des charges. Les trois paramètres ne sont ni trop faibles, permettant d'améliorer la conductivité thermique, mais ni trop grands, limitant l'amélioration à un facteur x3. Enfin, les charges de graphène possèdent la meilleure combinaison de paramètres, avec une grande surface spécifique et un grand facteur de forme, ainsi qu'une taille de charge que l'on peut considérer comme relativement grande. La conductivité thermique obtenue de 2,42 $W.m^{-1}.K^{-1}$ en témoigne, résultant d'une certaine synergie de ces paramètres.

D'autre part, l'augmentation de la conductivité thermique est nettement plus marquée pour l'échantillon *graphène-10%* que pour celui à 5%. Les images MEB (Fig. V-24) démontrent clairement des nanofeuillets interconnectés à 10% avec des distances inter-particulaires relativement faibles, tandis qu'à 5%, les nanofeuillets sont bien dispersés mais relativement isolés les uns des autres (avec une plus grande distance moyenne inter-particulaire). Cette distance moyenne inter-particulaire dépend naturellement du taux de charge, comme discuté dans la partie précédente, mais également du facteur de forme de la charge. On peut notamment illustrer ce postulat par la Fig. V-30, comparant théoriquement la diffusion de chaleur dans deux composites avec des charges à facteurs de forme très différents.

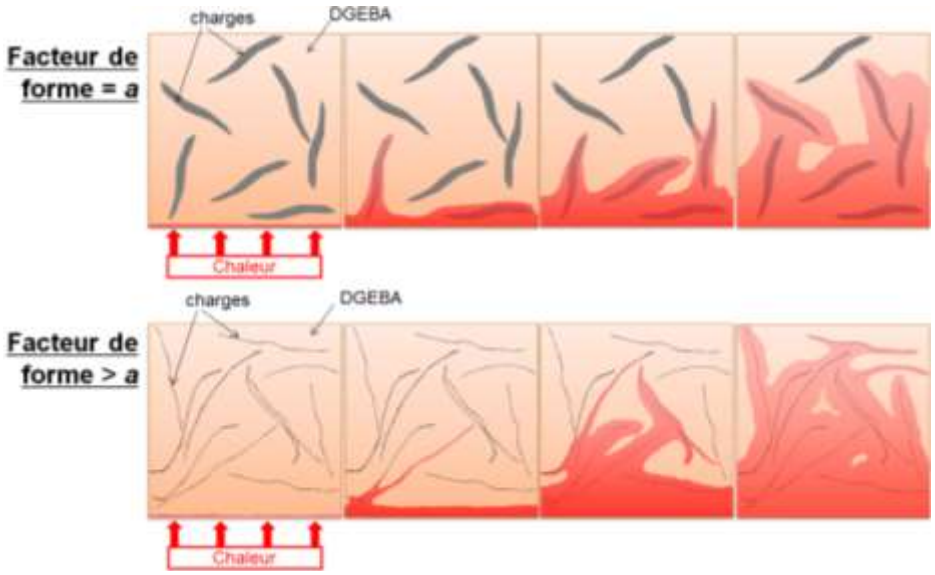


Fig. V-30 – Représentation théorique des mécanismes de diffusion de chaleur dans les échantillons composites en fonction du facteur de forme des charges

Dans l'illustration ci-dessus, on peut supposer que dans le second cas (*facteur de forme = 10a ; "a" étant une constante*), le taux massique est même schématiquement plus faible que dans le premier cas (*facteur de forme = a*). Cependant, pour garder une illustration claire et explicite, nous ne tiendrons pas compte de cette différence. Plus concrètement, on constate que l'effet bénéfique des charges à grand facteur de forme sur la conductivité thermique peut principalement s'expliquer par leur distribution et l'aspect structural du matériau. Géométriquement parlant, des charges avec un facteur de forme plus grand permettront de remplir beaucoup plus l'espace disponible, i.e. diminuer les distances moyennes inter-particulaires, que des charges avec un facteur de forme plus faible. Ainsi, en diminuant les distances moyennes inter-particulaires, on obtient alors un certain réseau de nanofeuillets interconnectés, qui permettront une diffusion de chaleur beaucoup plus rapide, de charge en charge. Par ailleurs, on remarque également un certain alignement des feuillets, due à l'agglomération des charges, que l'on peut également observer sur les images MEB des Fig. V-24 et Fig. V-25.

Enfin, l'empilement décalé des nanofeuillets de graphène conduisant à des fibres plus longues peut être finalement un aspect bénéfique pour la conductivité thermique, tandis que l'augmentation de l'épaisseur par cet empilement peut être désavantageuse. Pour éviter cette réagglomération, les fonctionnalisations précédentes peuvent éventuellement se révéler efficaces et ont donc été testées avec les nanofeuillets de graphène. On pourra d'un côté bénéficier d'une meilleure distribution des nanofeuillets, remplissant davantage d'espace dans la résine, en réduisant le nombre de feuillets agglomérés, mais également d'une meilleure conductivité thermique à l'interface charge/matrice. Cependant, d'un autre côté, nous ne bénéficierons plus autant de l'augmentation de la longueur des fibres provoquée par cette agglomération, et la conductivité thermique intrinsèque du graphène se verra diminuée. L'étude suivante nous permettra d'évaluer si ces fonctionnalisations conduisent à un compromis intéressant en termes de conductivité thermique.

V.5. Interfaces charge/matrice

V.5.1. Fonctionnalisation Friedel-Crafts du graphène

V.5.1.1. Procédure expérimentale

Dans la partie III.3.6, notre hypothèse sur la fonctionnalisation de Friedel-Crafts s'était portée sur des impacts différents d'une même fonctionnalisation sur différents types de charges, notamment en fonction de leurs propriétés intrinsèques (tailles, morphologies, etc...). Afin de vérifier cela, la même procédure expérimentale par éléments chlorés avec les mêmes paramètres que pour les GANF (III.3.4) a été utilisée ici pour les charges de graphène. Les charges de graphène ainsi fonctionnalisées de manière covalente par la BTC sont appelées *Gra/BTC*. Celles-ci ont été combinées aux *CNT/BTC* (Fig. V-31), CNT fonctionnalisés par la méthode de Friedel-Crafts dans la partie III.3.5, à un taux massique total de 5% (ratio 1:1).

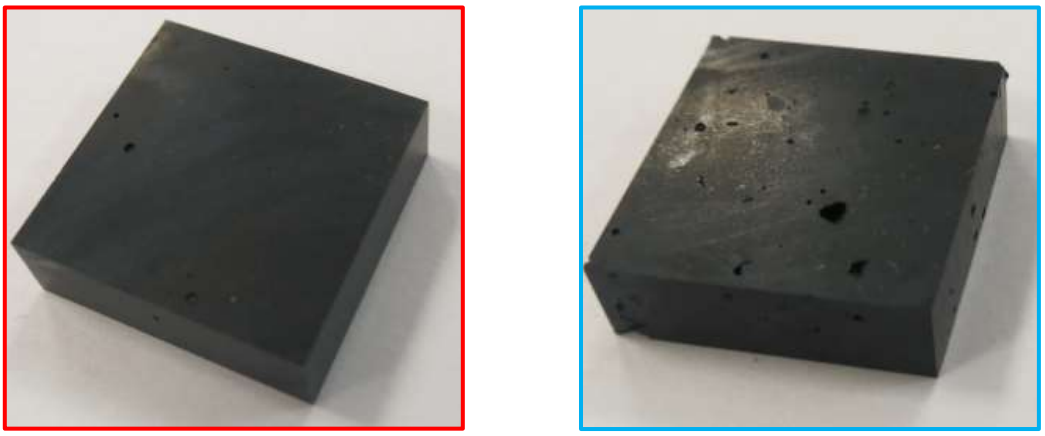


Fig. V-31 – Echantillons *CNT-Gra-5%* (à g.) et *CNT/BTC-Gra/BTC-5%* (à d.)

V.5.1.2. Caractérisation de la fonctionnalisation

Les charges Gra/BTC ont notamment été caractérisées par MALDI (Fig. V-32).

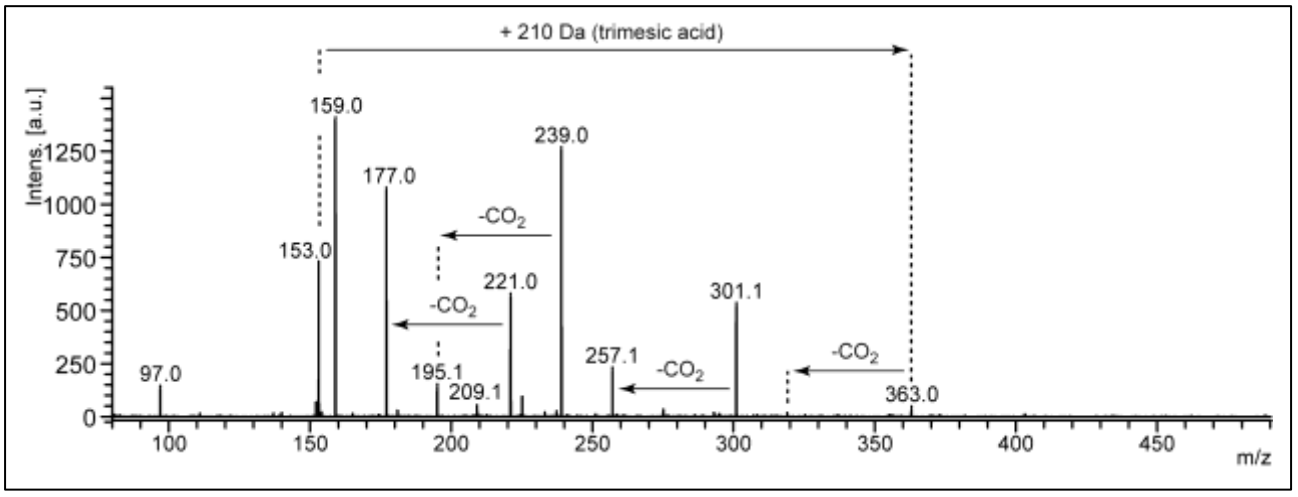


Fig. V-32 – Spectre LDI-MS des *Gra/BTC* enregistré en mode négatif

V.5.2. Fonctionnalisation non-covalente

V.5.2.1. Mécanismes & procédures expérimentales

Parallèlement à la fonctionnalisation de Friedel-Crafts, nous avons également souhaité vérifier notre hypothèse portant sur différents résultats en fonction de la nature de la charge, avec la fonctionnalisation de type non-covalente. La fonctionnalisation des GANF nous a permis d'améliorer l'état de dispersion des charges, mais pas la conductivité thermique du matériau résultant. Aussi avons-nous réitéré la même synthèse que pour les GANF (III.3.3), avec les mêmes paramètres et la même procédure expérimentale, pour les charges d'EG et de graphène (Fig. V-33). Les charges d'EG et de graphène fonctionnalisées de manière non-covalente ont été respectivement nommées *NC/EG* et *NC/Gra*.

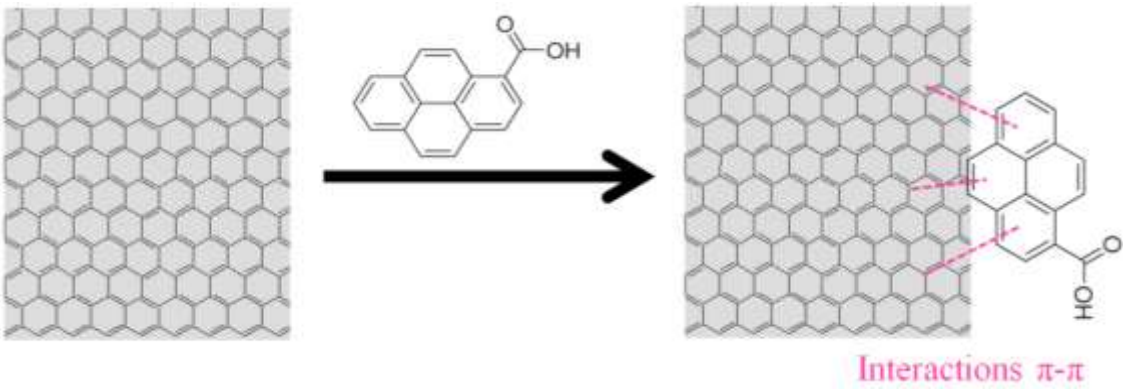


Fig. V-33 – Mécanisme de la fonctionnalisation non-covalente des charges EG ou graphène par PCA

V.5.2.2. Caractérisation de la fonctionnalisation

La réalité de la fonctionnalisation a été établie d'après les résultats obtenus par les mesures de spectroscopie UV-Visible et par test de stabilité dans l'eau (Fig. V-34).

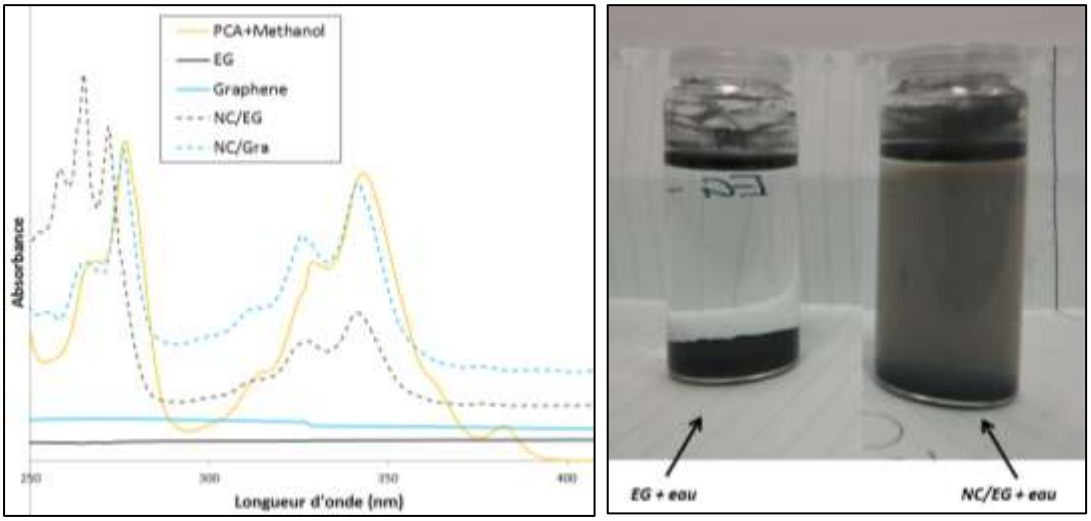


Fig. V-34 – Courbes de spectroscopie UV-Visible des *NC/EG* et *NC/Gra* (à g.) et stabilité dans l'eau après 2 semaines (à d.)

Comme on peut le voir à travers l'analyse par spectroscopie UV-Visible, les particules *NC/EG* et *NC/Gra* semblent avoir été correctement fonctionnalisées. Il semblerait toutefois que les charges de graphite et graphène aient moins d'interaction π-π avec le PCA que les GANF. Cette hypothèse peut notamment s'expliquer par l'observation de la figure de droite, avec les tests de stabilité en solvant, où la dispersion des *NC/EG* dans l'eau n'est pas aussi homogène et stable que pour les GANF ; une observation identique a pu être faite pour les *NC/Gra*. De plus, en soumettant les charges à de nombreux lavages et de fortes agitations par ultrasons, la fonctionnalisation non-covalente peut être rompue. Malgré tout, deux échantillons ont été élaborés ; le premier avec 10% de *NC/EG* et le second avec 5% de *NC/Gra*.

V.5.3. Résultats expérimentaux

Les résultats de conductivité thermique obtenus pour les échantillons avec des charges fonctionnalisées sont représentés par la Fig. V-35.

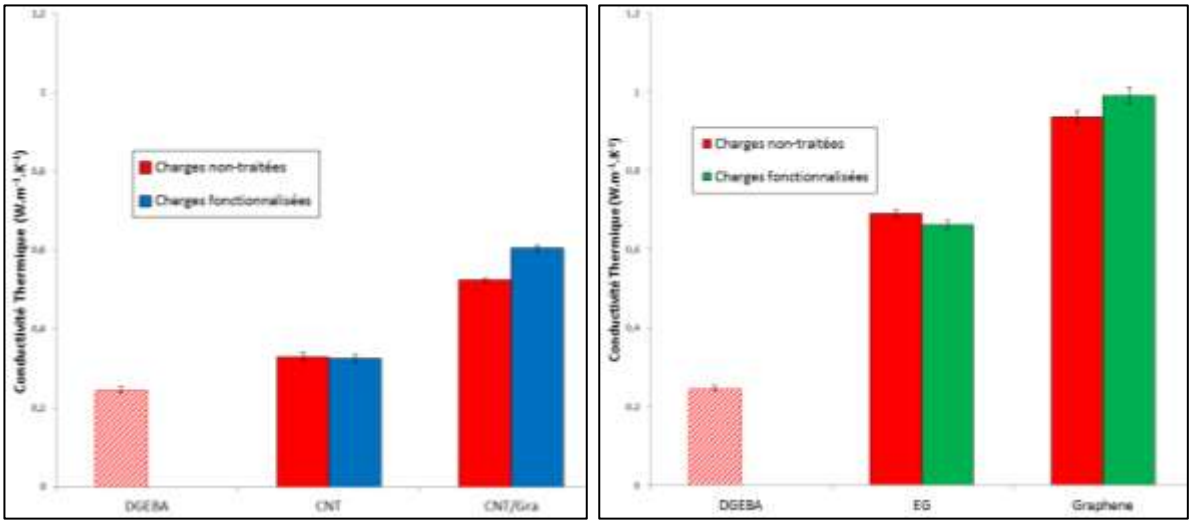


Fig. V-35 – Résultats de conductivité thermique des échantillons constitués de charges fonctionnalisées par Friedel-Crafts (à g.) et par fonctionnalisation non-covalente (à d.)

Comme on peut le constater sur les graphiques, de manière générale, les fonctionnalisations n'ont eu quasiment aucun impact sur la conductivité thermique. Pour la fonctionnalisation non-covalente, on constate que les résultats confirment ceux obtenus pour les *NC/GANF*. En effet, les faibles variations entre les conductivités thermiques des charges fonctionnalisées et des non-traitées ne permettent pas vraiment d'affirmer que la fonctionnalisation en est responsable, mais plutôt qu'il s'agit d'incertitudes expérimentales. La même observation peut être faite sur les résultats pour la fonctionnalisation de Friedel-Crafts.

V.5.4. Discussion des résultats

La fonctionnalisation non-covalente des charges carbonées par la PCA nous a toutefois apporté de bons résultats quant à la fonctionnalisation elle-même et l'état de dispersion des charges dans le matériau final. Cependant, les résultats de conductivité thermique n'ont été nullement améliorés par cette fonctionnalisation dans notre cas. Les résultats de la littérature suivant une fonctionnalisation de type non-covalente semblent également partagés.

D'autre part, la fonctionnalisation de Friedel-Crafts est une synthèse bien plus longue et contraignante que la fonctionnalisation non-covalente. Les analyses tendent à montrer une très faible fonctionnalisation des charges, sans certitude sur l'aspect covalent de la liaison. Les résultats obtenus n'ont montré aucune amélioration de la conductivité thermique par ce type de fonctionnalisation, contrairement aux travaux de Yang et al.[195]

Ainsi, comme nous l'avons constaté, l'impact d'une fonctionnalisation sur la conductivité thermique reste difficile à déterminer à partir de l'étude que nous avons menée. Des recherches beaucoup plus approfondies seraient nécessaires pour apporter une explication à la grande variance des résultats de la littérature. Toutefois, en admettant une bonne fonctionnalisation covalente des charges, sont-elles réellement dans l'intérêt de la conductivité thermique ? Si les résultats expérimentaux nous apportent peu, que pourrions-nous théoriquement espérer des fonctionnalisations sur la conductivité thermique ? Les impacts positifs des fonctionnalisations sur la conductivité thermique démontrés dans la littérature ont souvent été attribués à l'amélioration de la dispersion des charges. Nous pouvons remettre en question ces conclusions, grâce à nos propres résultats, mais également émettre l'hypothèse que chaque fonctionnalisation impactera plus ou moins différemment la conductivité thermique finale. Plus précisément, la fonctionnalisation influencera la morphologie du matériau et la distribution des charges. Ce sont ces paramètres qui vont directement influencer la conductivité thermique du matériau. La fonctionnalisation elle-même modifiera l'interface charge/matrice, et par conséquent la conductance à cette interface, mais également la conductivité thermique intrinsèque de la charge. Pour illustrer notre propos, nous pouvons imaginer les mécanismes théoriques de conductivité thermique suivants, en fonction d'une charge fonctionnalisée ou non.

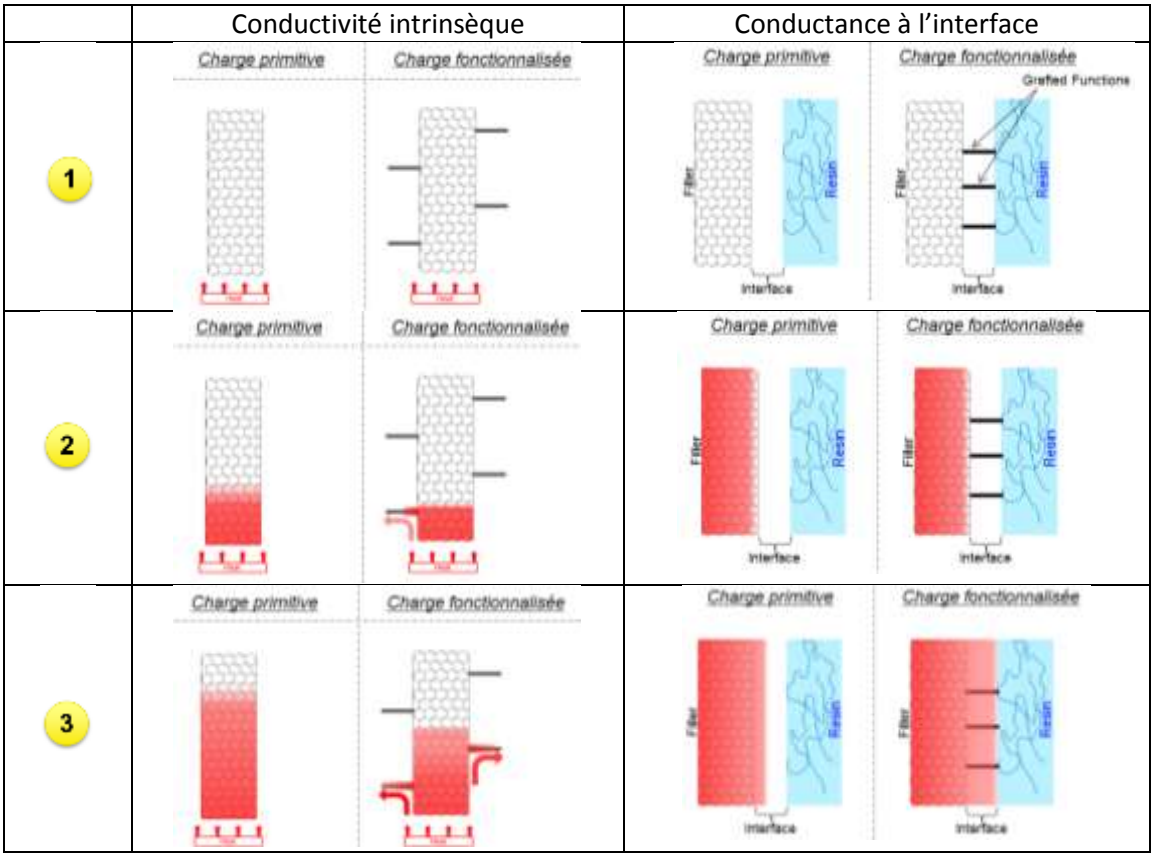


Fig. V-36 – Mécanismes théoriques de diffusion thermique dans la charge (à g.) et à l'interface (à d.) en fonction d'une charge fonctionnalisée ou non

La fonctionnalisation d'une charge entraînant le greffage de certaines molécules conduit à une diminution de la conductivité thermique intrinsèque de celle-ci. En effet, comme nous l'avons vu dans la partie théorique, toute modification dans la cristallinité de la charge va créer une perturbation lors du transfert de chaleur, et conduire à de la diffusion de phonons. En revanche, l'objectif principal de la fonctionnalisation est d'améliorer l'interface entre la charge et la matrice, i.e. leur compatibilité par liaisons covalentes ou non. Tandis que la conductivité thermique intrinsèque d'une charge sera diminuée par une fonctionnalisation, l'interface charge/matrice devrait logiquement être réduite et leur compatibilité améliorée. Ceci conduit à une diminution de la diffusion de phonons à cette interface, i.e. réduction de la résistance thermique ou augmenter la chaleur transférée des charges vers la matrice, ou inversement. La conductance thermique est par conséquent augmentée à l'interface, ce qui nous amène à une certaine compétition entre ces deux phénomènes, i.e. l'amélioration de la conductance thermique à l'interface contre la réduction de la conduction thermique intrinsèque de la charge. Le graphique suivant nous aide à illustrer cette situation.

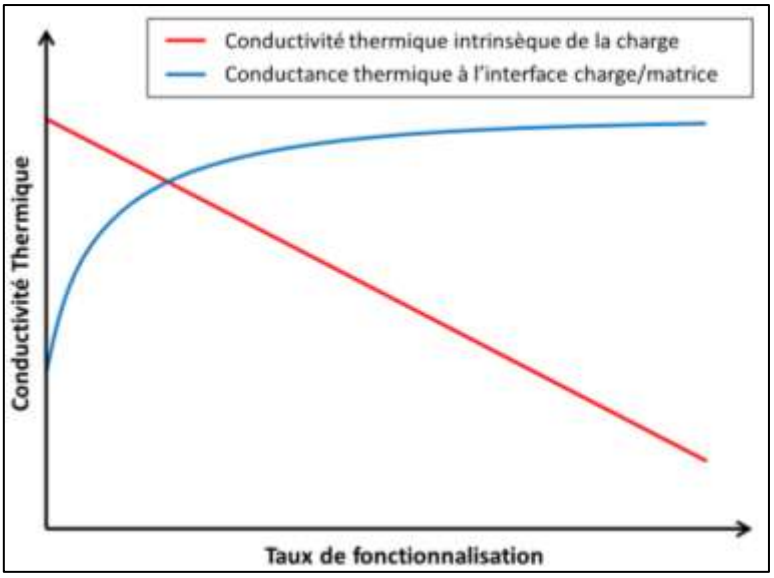


Fig. V-37 – Graphique hypothétique de l'évolution de la conductivité thermique intrinsèque de la charge et la conductance thermique à l'interface en fonction du taux de fonctionnalisation

La Fig. V-37 nous permet d'illustrer l'évolution de la conductivité thermique intrinsèque de la charge, qui diminue avec le taux de fonctionnalisation, tandis que la conductance thermique à l'interface charge/matrice augmente. Dans cette représentation théorique, nous pouvons émettre l'hypothèse qu'à partir d'un certain taux de fonctionnalisation, l'amélioration de la conductance thermique à l'interface devient plus important que la réduction de la conductivité thermique intrinsèque de la charge ; d'où, le composite résultant devrait présenter une plus grande conductivité thermique apparente. Pour la fonctionnalisation par le traitement acide, nous pouvons imaginer un graphique opposé, où la courbe rouge décroît plus rapidement que n'augmente la courbe bleue, i.e. la conductivité thermique intrinsèque de la charge diminue plus rapidement avec le taux de fonctionnalisation que n'augmente la conductance thermique à l'interface ; ce qui conduit à une diminution de la conductivité thermique apparente du composite considéré. Cela pourrait donc partiellement expliquer pourquoi certaines fonctionnalisations sont bénéfiques pour la conductivité thermique, et d'autres non.

On peut ainsi poursuivre notre hypothèse sur les différents mécanismes de transferts thermique sur les composites résultants de ces fonctionnalisations (Fig. V-38). Dans le cas des charges non-traitées, le transfert thermique sera plus lent aux interfaces charge/matrice que pour les charges fonctionnalisées (étape 2). En revanche, la chaleur sera diffusée bien plus rapidement le long de la charge non-traitée que le long de la charge fonctionnalisée. Ainsi, on peut donc imaginer un transfert thermique plus homogène pour les charges fonctionnalisées (étape 3), mais pas forcément plus rapide. Dans notre cas, cela nous amène à des conductivités thermiques apparentes relativement comparables dans les deux cas.

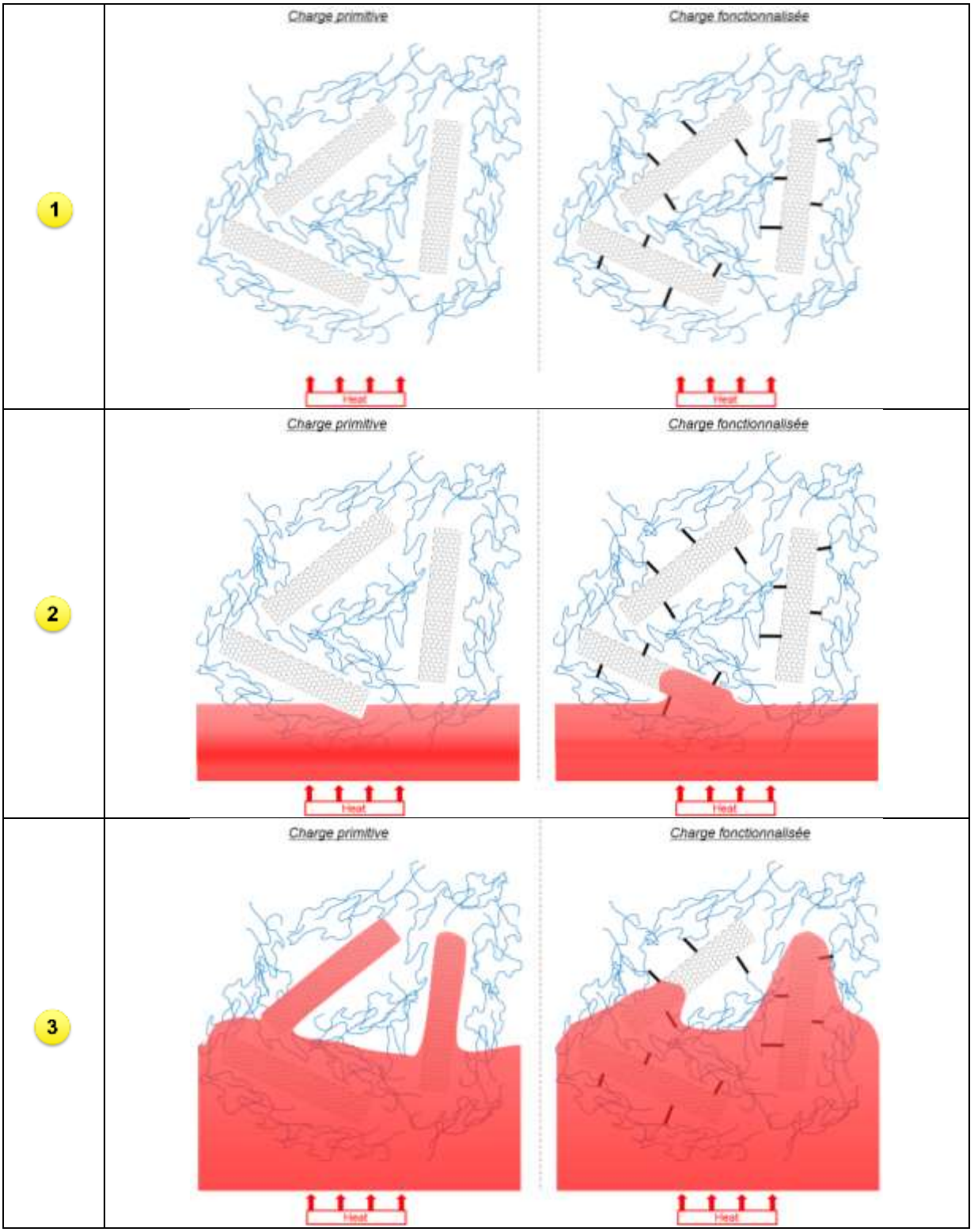


Fig. V-38 – Mécanismes théoriques de diffusion thermique dans le composite en fonction d'une charge fonctionnalisée ou non

V.6. Conclusion

Dans cette partie, nous avons pu mettre en évidence l'importance de certains paramètres sur la conductivité thermique :

- **Plus l'interface charge/matrice est grande, plus la conductivité thermique diminue** ;
- **Plus il y a d'interfaces charge/matrice, plus la conductivité thermique diminue** ;
- **Les échantillons structurés de manière tridimensionnelle (feuillets d'EG) présentent de meilleures conductivités thermiques** que les dispersions équivalentes des microparticules d'EG, mais pas autant qu'espéré ;
- **Les échantillons avec des fibres d'EG alignées (Z-pinning) présentent également de meilleures conductivités thermiques** que les dispersions équivalentes de microparticules d'EG, mais pas autant qu'espéré (un plus grand taux de charge est requis)
- **Les structures anisotropes permettent d'augmenter la conductivité thermique axiale**, **mais diminuent la conductivité thermique radiale** – la conductivité thermique apparente résultante présente la même amélioration qu'avec les structures tridimensionnelles ; **l'anisotropie n'est peut-être pas le meilleur moyen d'améliorer la conductivité thermique apparente**.

Comme attendu, nous avons démontré expérimentalement l'im**pact positif de l'alignement ou de la structuration de charges conductrices pour l'amélioration de la conductivité thermique**. En effet, en privilégiant une distribution hétérogène avec l'alignement de fibres d'EG calandrées ou encore avec un réseau tridimensionnel de feuillets d'EG, la **conductivité thermique apparente a été doublée par rapport à une dispersion équivalente de microparticules d'EG**. Cette observation permet de démontrer une fois de plus que la bonne dispersion des charges n'est pas nécessairement le meilleur moyen d'améliorer la conductivité thermique.

De plus, nous avons pu démontrer le fo**rt impact négatif des interfaces sur la conductivité thermique**. Plus précisément, **l'incorporation d'une ou deux couche(s) de DGEBA** perpendiculairement aux fibres **réduit significativement la conductivité thermique apparente**, jusqu'à atteindre une conductivité thermique équivalente à une dispersion de microparticules d'EG. En d'autres termes, avec seulement deux couches de DGEBA de 4µm d'épaisseur, le gain de conductivité thermique obtenu par l'alignement a été totalement perdu. Comme nous l'avons expliqué dans la partie théorique, dans un matériau composite, il s'agit du matériau le plus isolant thermiquement qui régit le transfert thermique ; autrement dit, **il faut énormément de charges conductrices thermiques pour améliorer un peu la conductivité thermique, mais il ne faut qu'un peu de DGEBA pour la réduire considérablement**.

La conductivité thermique est une propriété dépendant fortement de l'anisotropie du matériau. Cet aspect doit particulièrement être pris en compte dans ce genre de matériau hétérogène, où les conductivités thermiques axiales et radiales ne sont absolument pas les mêmes. Nous avons pu montrer qu'il est possible d'améliorer considérablement la conductivité thermique en alignant les charges, mais au détriment de la conductivité thermique perpendiculaire. Cette stratégie peut éventuellement être envisagée en fonction de l'application concernée.

Ainsi, les **échantillons structurés** permettent d'obtenir de **meilleures conductivités thermiques** que les dispersions équivalentes de microparticules, **en réduisant le nombre d'interfaces charge/matrice**. Cependant, **l'amélioration est limitée** et n'est pas aussi grande qu'espérée, notamment **à cause des grandes distances moyennes inter-particulaires**, constituées de DGEBA. Un compromis doit être trouvé sur la taille des particules, pour réduire, en même temps, le nombre d'interfaces et la distance moyenne inter-particulaire. Notre étude complémentaire sur la taille des particules, nous a démontré l'importance de ce paramètre, et qu'une taille précise permettait d'atteindre la conductivité thermique maximale. Ainsi, **à partir de grosses particules d'EG (quelques mm)** dispersées aléatoirement, **une conductivité thermique apparente de 2,42 $W.m^{-1}.K^{-1}$ a pu être obtenue avec 15%,** supérieure à la dispersion équivalente de microparticules d'EG ou même de l'échantillon structuré de manière tridimensionnelle.

En se focalisant sur les études de modélisation, l'apport du graphène a été étudié. Plus précisément, **en privilégiant des nanofeuillets de graphène présentant les paramètres les plus importants (grand facteur de forme, grande surface spécifique, longs feuillets…), une exceptionnelle augmentation de la conductivité thermique a été observée jusqu'à 2,42 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 10%, soit 3,5 fois supérieur à EG10, 9 fois supérieur à la référence TAS2012**. La conductivité thermique pourrait être davantage augmentée en augmentant la longueur des feuillets de graphène, actuellement limitée par les technologies actuelles (environ 25 µm). Par ailleurs, le graphène s'est également illustré comme une excellente charge pour l'amélioration de la conductivité électrique, supérieure au CB.

Enfin, l'importance de l'interface charge/matrice et de la fonctionnalisation des charges a été étudiée sur les charges les plus conductrices (CNT, EG et graphène). **Les résultats n'ont montré aucune amélioration de la conductivité thermique, quelle que soit le type de fonctionnalisation utilisée (Friedel-Crafts ou non-covalente)**. Le taux de fonctionnalisation est certes très faible, notamment pour la fonctionnalisation de Friedel-Crafts, mais l'importance de la fonctionnalisation sur la conductivité thermique également. En effet, nos hypothèses nous ont amenés à la conclusion selon laquelle les fonctionnalisations permettraient d'améliorer la conductance thermique à l'interface charge/matrice, mais au détriment de la conductivité thermique intrinsèque de la charge. Il semblerait donc qu'un compromis doit être trouvé par rapport au taux de fonctionnalisation. Une étude beaucoup plus approfondie serait nécessaire pour conclure sur l'impact de la fonctionnalisation sur la conductivité thermique, mais on peut émettre l'hypothèse que l'impact sera plus ou moins différent en fonction du type de charge, du taux de fonctionnalisation, de la fonction greffée, etc… La fonctionnalisation permet avant tout d'améliorer la compatibilité charge/matrice et la dispersion des charges ; ce qui permet d'améliorer les propriétés électriques ou mécaniques notamment. Comme nous l'avons démontré, la conductivité thermique est une propriété différente, peu influencée par l'état de dispersion des charges. Ainsi, la fonctionnalisation est-elle vraiment indispensable pour obtenir une bonne conductivité thermique ?

BILAN GÉNÉRAL

En résumé, les gains apportés sur la conductivité thermique par les différentes charges étudiées sont illustrés par la Fig. Bilan. A, et sur la conductivité électrique par la Fig. Bilan. B.

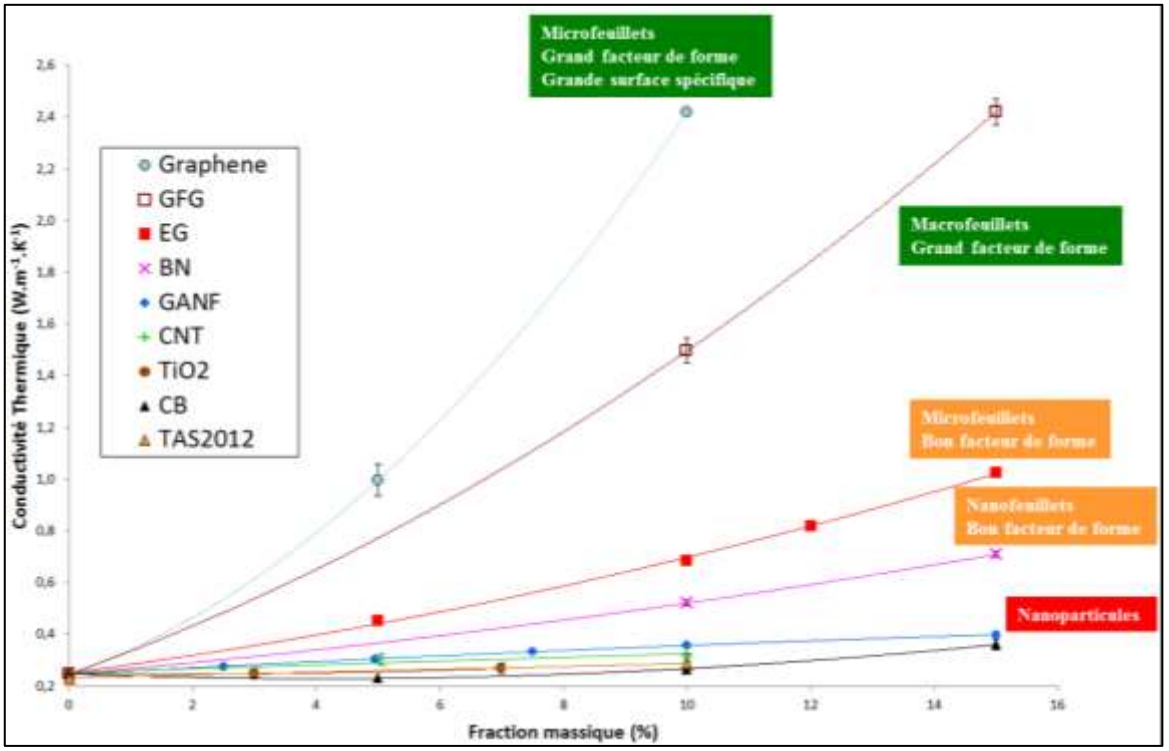


Fig. Bilan. A – Conductivité thermique des composites en fonction de la charge et de la fraction massique

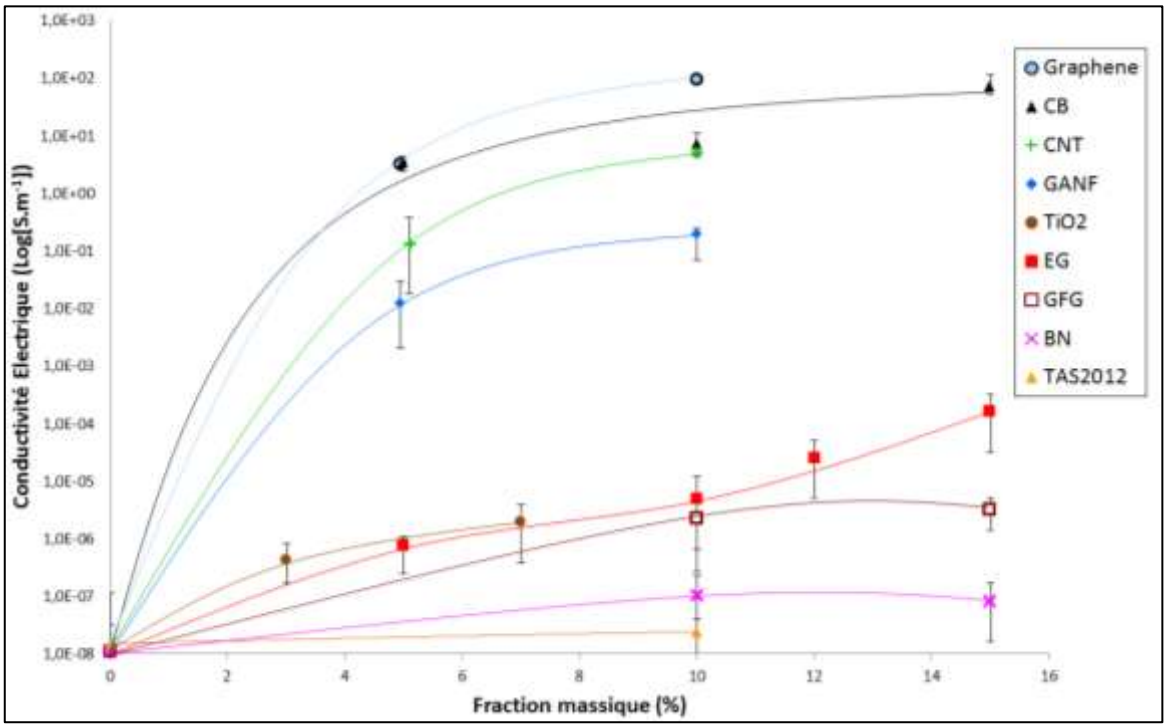


Fig. Bilan. B – Conductivité électrique des composites en fonction de la charge et de la fraction massique

CONCLUSION GÉNÉRALE

En conclusion, **plusieurs études ont été réalisées sur différentes charges pour tenter d'améliorer la conductivité thermique des résines époxy**, tout en évaluant d'autres propriétés en parallèle, telles que la conductivité électrique, les propriétés thermiques, la viscosité, etc... Le bilan précédent (Fig. Bilan. A & Fig. Bilan. B) résume l'ensemble des charges étudiées et leurs apports respectifs sur les **conductivités thermique et électrique**. Les mécanismes fondamentaux de transfert thermique ont été préalablement étudiés. L'énergie thermique, ou plus communément la chaleur, se définit par des vibrations microscopiques des atomes, plus ou moins fortes en fonction de la quantité d'énergie (température). Dans les solides, la chaleur va donc être transférée et diffusée dans l'ensemble du matériau par l'intermédiaire de ces vibrations, d'un atome à un(des) atome(s) voisin(s), jusqu'à faire vibrer l'ensemble des atomes du matériau. Celles-ci vont donc se propager plus ou moins rapidement dans le matériau, propagation caractérisée par une grandeur spécifique au matériau : la conductivité thermique. Cette grandeur permet de quantifier l'aptitude d'un matériau à conduire la chaleur. Elle peut se mesurer à partir des techniques Hot Disk ou Laser Flash, utilisées pour caractériser nos matériaux.

Au cours de cette thèse, nous avons pu évaluer l'importance et l'impact de certains paramètres sur la conductivité thermique, nous permettant de mieux orienter nos recherches. L'aspect vibrationnel du transfert thermique par conduction fait d**es matériaux cristallins les matériaux les plus conducteurs thermiquement**. En effet, dans un réseau cristallin rigide et compact, ces vibrations vont se propager rapidement à la manière d'une onde, avec un mode normal de vibration ou phonon. Cela a notamment pu être observé avec une conductivité thermique nettement moins bonne pour la forme la plus amorphe du carbone (le CB) ou encore avec une conductivité thermique qui diminue en dégradant la partie cristalline d'un matériau, e.g. par une fonctionnalisation de type acide. C'est également partiellement la raison pour laquelle les polymères, dépourvus de structure cristalline rigide, ont une conductivité thermique si basse.

L'incorporation de charges cristallines est donc élémentaire pour améliorer significativement la conductivité thermique d'un polymère. Bien que de nombreux auteurs dans la littérature se focalisent sur **des nanoparticules** pour améliorer la conductivité thermique, nous avons pu démontrer que **ce choix n'est pas le plus judicieux**. Intrinsèquement ces particules peuvent avoir une excellente conductivité thermique, tels que les CNT ou les CNF, mais en les incorporant dans une matrice polymère, on constate que l'amélioration de la conductivité thermique est relativement faible par rapport à cette conductivité intrinsèque théorique. Nous avons également pu constater que **l'amélioration de la dispersion** de ces charges **n'était d'aucune aide pour obtenir une conductivité thermique plus grande**. En améliorant la dispersion (par voie mécanique ou par fonctionnalisation non-covalente), la distance moyenne inter-particulaire augmente ; les zones inter-particulaires sont constituées de matrice isolante thermiquement, rendant l'impact de la dispersion quasi-nul sur la conductivité thermique.

D'autre part, **un des problèmes majeurs pour améliorer la conductivité thermique est l'interface charge/matrice. Une interface ou toute autre discontinuité dans la**

structure cristalline d'un matériau agit comme une sorte de barrière au transfert thermique, ralentissant la diffusion de la chaleur. L'idée de fonctionnaliser les charges permet d'assurer une certaine compatibilité entre la charge et la matrice et induit ainsi un meilleur transfert thermique de la charge vers la matrice, et inversement. Malheureusement, le gain obtenu pour la conductance thermique à l'interface ne servirait qu'à compenser la perte engendrée sur la conductivité thermique intrinsèque de la charge fonctionnalisée. **Aucun des fonctionnalisations étudiées (acide, non-covalente ou Friedel-Crafts) n'ont permis d'améliorer la conductivité thermique**. Ces résultats nous ont amenés à reconsidérer le choix des charges à utiliser. Dans un nanocomposite, pour un certain taux de charge, il y aura un grand nombre d'interfaces charge/matrice, étant donnée la taille des nanoparticules ; l'amélioration sera donc fortement limitée par cet aspect.

Une alternative à la dispersion et la fonctionnalisation des charges est donc de limiter ce nombre d'interfaces au minimum. En réponse à cette hypothèse, **l'EG s'est révélé être une charge particulièrement efficace pour augmenter la conductivité thermique**. Charge cristalline de taille microscopique, sous forme de feuillets, **l'EG** a permis dans un premier temps d'obtenir **une conductivité thermique trois fois supérieure à la résine époxy, soit 0,69 $W.m^{-1}.K^{-1}$, pour un taux référence de 10%**. Nous avons également pu confirmer certaines observations de la littérature, telles que l'utilisation d'un fort taux de charge pour observer une amélioration significative de la conductivité thermique (**3,86 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 50%**) ou la meilleure conductivité thermique des échantillons compacts et pressés par rapport à des échantillons poreux. Une étude approfondie nous a également permis de montrer qu'un resserrement des charges d'EG, contrairement à la dispersion des charges, permettrait d'obtenir une meilleure conductivité thermique. Des combinaisons de charges EG/CB ont alors été élaborées, permettant de combiner de bonnes conductivités thermique et électrique. **Les premiers panneaux prototypes élaborés par HEXCEL ont confirmé les bons résultats de conductivité thermique obtenus au laboratoire**. Parallèlement, l'EG a démontré certaines propriétés de retardateur de flamme, qui a fait l'objet d'un article (en cours d'évaluation).

Cherchant à profiter davantage de l'impact du resserrement des charges et dans le but de limiter au minimum le nombre d'interfaces charge/matrice, l'alignement et la structuration de fibres macroscopiques d'EG calandrées ont été étudiés. Les résultats obtenus ont permis de démontrer que **l'alignement de fibres continues ou un réseau de feuillets d'EG permettait de réduire le nombre d'interfaces charge/matrice** et donc **d'améliorer significativement la conductivité thermique apparente du matériau**. Malgré tout, **aligner les fibres ne permet d'améliorer la conductivité thermique que dans une seule direction**, conduisant finalement à une **conductivité thermique apparente modérément améliorée** ; un réseau tridimensionnel semble donc préférable. Dans ce contexte, nous avons démarré une étude complémentaire de modélisation par éléments finis ; les premiers résultats sont en concordance avec les résultats expérimentaux. Cette étude fait l'objet d'une publication en cours de rédaction. Cependant, avec de faibles taux de charges, ces matériaux présentent de grandes distances moyennes inter-particulaires, diffusant les phonons de manière hétérogène et inégale. Pour réduire ces distances moyennes inter-particulaires, la taille des particules doit être réduite et la distribution optimisée. Si les particules sont trop petites, le nombre d'interfaces charge/matrice augmente. Un compromis a donc été proposé sur la dimension des particules d'EG, distribuées de manière aléatoire dans le composite. Ainsi, **à partir de particules macroscopiques d'EG** (quelques mm de long), une **conductivité thermique de 1,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 10%** a pu être obtenue.

Enfin, d'après les résultats de modélisation, complétés par ceux obtenus avec les particules de BN, la morphologie des feuillets, telle que celle du graphène, semble être particulièrement bénéfique pour la conductivité thermique, **considérant également un grand facteur de forme et une grande surface spécifique**. Sur ces hypothèses et l'ensemble des observations faites jusqu'ici, notre dernière étude s'est focalisée sur l'utilisation de **nanofeuillets de** graphène les plus longs possibles. Nous avons ainsi pu observer une amélioration de la conductivité thermique par un facteur x11 par rapport à la résine ou x9 par rapport à la référence de TAS, soit une conductivité de 2,4 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 10%. De surcroît, le graphène apporte également une exceptionnelle capacité à conduire les électrons, soit une **conductivité électrique augmentée d'un facteur x10^{10} par rapport à la résine, à 10^2 $S.m^{-1}$**. On constate clairement que **le graphène est particulièrement bénéfique pour les deux conductivités**. Le développement des composites graphène/époxy a permis d'obtenir d'exceptionnelles propriétés, qui font **l'objet d'un brevet en cours de dépôt**.

En résumé, les nanoparticules ne semblent pas particulièrement adaptées pour améliorer la conductivité thermique. Les charges les plus longues possibles, une morphologie en feuillets, avec une structure cristalline rigide, un grand facteur de forme combiné à une grande surface spécifique, représentent une bonne base de recherche pour améliorer significativement la conductivité thermique d'un polymère. Tous ces aspects sont présents dans le graphène dont on a démontré l'impact fortement positif sur la conductivité thermique. Fonctionnalisation, dispersion, ou toute modification entraînant une modification de la structure cristalline d'un matériau, une augmentation du nombre d'interfaces charge/matrice ou de la distance moyenne inter-particulaire sont des aspects ne présentant aucun impact positif sur la conductivité thermique.

De nombreux aspects ont été étudiés dans ces travaux de recherche, mais la marge de progression est encore vaste. Les résultats obtenus par le graphène ont quelque peu été limités par la longueur relativement faible des feuillets de graphène (25 µm), correspondant à la limite technologique actuelle. Dans l'attente d'une amélioration technologique, une étude pourrait être menée à court terme sur un calandrage des feuillets de graphène, pour obtenir des charges plus longues et ainsi accroître le gain en conductivité thermique. A moyen terme, l'étude de la structuration ou micro-structuration des charges pourrait permettre d'améliorer la conductivité thermique, en fonction de l'application et de l'anisotropie que l'on peut appliquer au matériau. Enfin, à long terme, il serait essentiel de comprendre pourquoi une morphologie plane (feuillet) est préférable à une morphologie tubulaire (CNT) pour améliorer la conductivité thermique. Les CNT possèdent une conductivité thermique intrinsèque exceptionnellement élevée ; comment en bénéficier dans les composites ? Enfin, y a-t-il une structure idéale pour diffuser la chaleur ? Peut-on imaginer une structuration tridimensionnelle des feuillets de graphène ou des CNT à l'échelle microscopique semblable à celle des atomes de diamant ? Ces quelques exemples permettent d'illustrer certains axes de recherche pour l'amélioration de la conductivité thermique dans les matériaux composites.

RÉFÉRENCES

[1] **Société Française de Thermique**, Livre Blanc – La Recherche En Thermique, Enjeux & Perspectives En 2005, 2005

[2] **Zhidong Han, Alberto Fina,** Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review. *Progress in Polymer Science* (2011), 36, 914-944

[3] **Alexander A. Balandin,** Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nat. Mater.* (2011), 10(8), 569-581

[4] **Kishor Kumar Sadasivuni, Deepalekshmi Ponnama, Sabu Thomas, Yves Grohens,** Evolution form graphite to graphene elastomer composites, *Progress in Polymer Science,* (2014), Vol. 39, Issue 4, 749-780

[5] **S. R. White, P. T. Mather, and M. J. Smith,** Characterization of the Cure-State of DGEBA-DDS Epoxy Using Ultrasonic, Dynamic Mechanical, and Thermal Probes, *Polymer Engineering and Science* (2002), Vol.42, No.1, 51-67

[6] **Ji-Hwan Lee, Seung-Hyun Lee, Chul Jin Choi, Seok Pil Jang, and Stephen U. S. Choi,** A review of thermal conductivity data, mechanisms and models for nanofluids, *International Journal of Micro-Nano Scale Transport* (2010), Vol.1, No.4, 269-322

[7] **D. Marchio & P. Reboux**, Introduction aux Transferts Thermiques, 2008, *Ecoles des Mines de Paris*

[8] **Y. Jannot**, Cours sur les Transferts Thermiques, 2012, *Ecoles des Mines de Nancy*

[9] **E. Kaminski**, Transferts Thermiques, *Université Paris Diderot*

[10] **O. Labeau**, Transferts Thermiques, 2009, *Lycée Pissarro*

[11] http://www.prog-onsen.com/Echanges-thermiques-et-principales.html

[12] Transferts Thermiques, 2013, *Laboratoire d'Astrophysique de Marseille*

[13] **T. Richard**, Cours Interaction Rayonnement-Matière, 2009, *Université de la Polynésie Française*

[14] **R. Itterbeek**, Dynamique Des Systèmes Thermiques – Conduction Unidirectionnelle En Régime Variable, 2012, *ECAM*

[15] **I. Bouya**, Conduction Thermique, 2007, *Classes Préparatoires MPSI & MP Poitiers*

[16] **R. Muller**, Phénomènes de Transport, 2013, *ECPM Strasbourg*

[17] **P. Roux**, Cours de Thermique, 2006, *IUT Bordeaux I*

[18] **Armand Soldera, Noureddine Metatla, Alexandre Beaudoin, Sylvere Said, Yves Grohens,** Heat capacities of both PMMA stereomers: Comparison between atomistic simulation and experimental data, *Polymer,* (2010), 51, 2106-2111

[19] **A. Pacini**, Diffusion Thermique, 2009, *Classes Préparatoires aux Grandes Ecoles*

[20] **S. Moreggia**, Diffusion Thermique, 2013, *Lycée Condorcet Belfort*

[21] **O. Granier**, Phénomènes de Transport, 2011, *Lycée Montesquieu Le Mans*

[22] **H. Guillou**, Transferts Thermiques, 2010, *UniversitéJoseph Fourier Grenoble*

[23] **Maxime Villière, Damien Lecointe, Vincent Sobotka, Nicolas Boyard, Didier Delaunay,** Experimental determination and modeling of thermal conductivity tensor of carbon/epoxy composites , *Composites : Part A,* (2013), 46, 60-68

[24] **Hyungu Im, Yongseon Hwang, Joo Hyun Moon, Seong Hyuk Lee, Jooheon Kim,** The thermal conductivity of $Al(OH)_3$ covered MWCNT/epoxy terminated dimethyl polysiloxane composite based on analytical $Al(OH)_3$ covered MWCNT, *Composites : Part A,* (2013), 54, 159-165

[25] **Vaclav Kocí, Jirí Madera, Milos Jerman, Anton Trník, Robert Cerný,** Determination of the equivalent thermal conductivity of complex material systems with large-scale heterogeneities, *International Journal of Thermal Sciences* (2014), 86, 365-373

[26] **N. Iwamoto, M. M. F. Yuen, H. Fan,** Molecular Modeling and Multiscaling Issues for Electronic Material Applications, 2012, *Springer*

[27] **Bohayra Mortazavi, Olivier Benzerara, Hendrik Meyer, Julien Bardon, Said Ahzi,** Combined molecular dynamics-finite element multiscale modeling of thermal conduction in graphene epoxy nanocomposites, *Carbon* (2013), 60, 356-365

[28] **R. C. Progelhof, J. L. Throne, R. R. Ruetsch,** Methods for Predicting the Thermal Conductivity of Composite Systems : A review, *Polymer Engineering & Science* (1976), Vol.16, No.9, 615-625

[29] **Leonid Braginsky, Andrey Gusarov, Valery Shklover,** Models of thermal conductivity of multilayer wear resistant coatings. *Surface & Coatings Technology* (2009), 204, 629-634

[30] **Rajinder Pal,** On the Lewis-Nielsen model for thermal/electrical conductivity of composites, *Composites : Part A,* (2008), 39, 718-726

[31] **Wenying Zhou, Jing Zuo, Wene Ren,** Thermal conductivity and dielectric properties of Al/PVDF composites, *Composites : Part A,* (2012), 43, 658-664
[32] **I. E. Monje, E. Louis, J.M. Molina,** Optimizing thermal conductivity in gas-pressure infiltrated aluminum/diamond composite by precise processing control , *Composites : Part A,* (2013), 48, 9-14
[33] **D. L. Nika, S. Ghosh, E. P. Pokatilov, and A. A. Balandin,** Lattice thermal conductivity of graphene flakes: Comparison with bulk graphite. *Applied Physics Letters* (2009), 94, 1-3
[34] **Eric S. Toberer, Lauryn L. Baranowski, and Chris Dames,** Advances in Thermal Conductivity. *Annu. Rev. Mater. Res.* (2012), 42 : 179-209
[35] **M. Laurent & P. L. Vuillermoz**, Conductivité Thermique des Solides, 1993, *Techniques de L'ingénieur*
[36] **M. Gerl & J. P. Issi**, Traité Des Matériaux 8 – Physique des Matériaux, 1997, *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*
[37] **T. M. Tritt**, Thermal Conductivity – Theory, Properties & Applications, 2004, *Clemson University*
[38] **J. H. Lienhard IV & V**, A Heat Transfer Textbook, 4th Edition, 2012, *Phlogiston Press*
[39] **W. D. Callister**, Materials, Science and Engineering – An Introduction 7th Edition, 2007, *Wiley*
[40] **J. E. Graebner, S. Jin, G. W. Kammlott, J. A. Herb, C. F. Gardinier**, Large anisotropic thermal conducgtivity in synthetic diamond films. *Nature* (1992), Vol. 359, 401-403
[41] **T. R. Anthony**, The thermal conductivity of CVD diamond films. *Physical Sciences and Engineering* (1993), Vol. 32, No. 1664, 245-251
[42] **B. Rand**, Graphite : structure, properties and manufacture, 2009, *University of Pretoria*
[43] http://www.e6cvd.com/cvd/page.jsp?pageid=361
[44] **Junchun Yu, Bertil Sundqvist, Bounphanh Tonpheng, Ove Andersson**, Thermal conductivity of highly crystallized polyethylene. *Polymer* (2014), 55, 195-200
[45] **Reto Haggenmueller, Csaba Guthy, Jennifer R. Lukes, John E. Fischer, and Karen I. Winey**, Single Wall Carbon Nanotube / Polyethylene Nanocomposites : Thermal and Electrical Conductivity. *Macromolecules* (2007), 40, 2417-2421
[46] **R. Berman, F. E. Simon, F.R.S., and J. M. Ziman,** The thermal conductivity of diamond at low temperatures, *Series A, Mathematical and PhysicalSciences* (1953), Vol. 220, No. 171, 183
[47] **Y. A. Kim, S. Kamio, T. Tajiri, T. Hayashi, S. M. Song, M. Endo, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus,** Enhanced thermal conductivity of carbon fiber/phenolic resin composites by the introduction of carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* (2007), 90, 1-3
[48] **Daniel R. Bortz, César Merino, Ignacio Martin-Gullon,** Mechanical characterization of hierarchical carbon fiber/nanofiber composite laminates. *Composites : Part A* (2011), 42, 1584-1591
[49] **Matthew Weisenberger, Ignacio Martin-Gullon, Jose Vera-Agullo, Helena Varela-Rizo, Cesar Merino, Rodney Andrews, Dali Qian, Terry Rantell,** The effect of graphitization temperature on the structure of helical-ribbon carbon nanofibers. *Carbon* (2009), 47, 2211-2218
[50] **Seongyop Lim, Seong-Ho Yoon, Isao Mochida, and Jun-hwa Chi,** Surface Modification of Carbon Nanofiber with High Degree of Graphitization, *J. Phys. Chem. B* (2004), 108, 1533-1536
[51] http://www.kintechlab.com/solutions/nanotechnology/cnt-thermal-conductivity-calculation/
[52] **Ctirad Uher,** Thermal Conductivity of High-T_c Superconductors (Review), *Journal of Superconductivity* (1990), Vol.3, No.4, 337-389
[53] **S. L. Shindé & J. S. Goela**, High Thermal Conductivity Materials, 2006, *Springer*
[54] **J. S. Dugdale and D. K. C. MacDonald,** Lattice thermal conductivity, *Phys. Rev. B,* (1955), Vol.98, No.6, 1751-1752
[55] **R. Berman, F. E. Simon, C.B.E., F.R.S., J. Wilks,** Thermal conductivity of dielectric crystals : the Umklapp Process, *Nature* (1951), Vol.168, No. 4268, 277-280
[56] **Shanshan Chen, Qingzhi Wu, Columbia Mishra, Junyong Kang, Hengji Zhang, Kyeongjae Cho, Weiwei Cai, Alexander A. Balandin and Rodney S. Ruoff,** Thermal conductivity of isotopically modified graphene, *Nature Materials* (2012), Vol.11, 203-207
[57] **R. B. Dinwiddie, M. A White, D. L. McElroy**, Thermal Conductivity 28 – Thermal Expansion 16, 2005, *28th International Thermal Conductivity Conference, DEStech Publications, Inc*
[58] **J. H. Randrianalisoa**, Transfert Thermique Par Rayonnement Et Conduction Dans Les Matériaux Poreux Micro Et Nanostructurés. Analogie Transfert De Phonons Et De Photons, 2006, *CETHIL & INSA* Lyon
[59] **Dhruv Singh, Jayathi Y. Murthy, and Timothy S. Fisher,** Mechanism of thermal conductivity reduction in few-layer graphene, *Journal of Applied Physics.* (2011), 110, 1-9
[60] **C. Y. Ho, R. W. Powell, P. E. Liley,** Thermal conductivity of the elements : a comprehensive review, *J. Phys. Chem. Ref. Data,* (1974), Vol.3, Suppl.1, 1-810

[61] **Monika Šupová, Gražyna Simha Martynková, and Karla Barabaszová,** Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review. *Sci. Adv. Mater* (2011), Vol.3, No.1, 1-25
[62] **I.A. Tsekmes, R. Kochetov, P. H. F. Morshuis, J. J. Smit,** Thermal conductivity of polymeric composites : a review, *Solid Dielectrics (ICSD), 2013 IEEE International Conference on* (2013), 678-681
[63] **Daniel Lopez Gaxiola, Jason M. Keith, Julia A. King, Beth A. Johnson**, Nielsen Thermal Conductivity Model for Single Filler Carbon/Polypropylene Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* (2009), 114, 3261-3267
[64] **I. M. Afanasov, D. V. Savchenko, S. G. Ionov, D. A. Rusakov, A. N. Seleznev, and V. V. Avdeev,** Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Expanded Graphite, *Inorganic Materials* (2009), Vol.45, No.5, 486-490
[65] **Ahmet Sari, Ali Karaipekli,** Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffinexpanded graphite composite as phase change material, *Applied Thermal Engineering* (2007), 27, 1271-1277
[66] **Aiping Yu, Palanisamy Ramesh, Xiaobo Sun, Elena Bekyarova, Mikhail E. Itkis, and Robert C Haddon,** Enhanced Thermal Conductivity in a Hybrid Graphite Nanoplatelet – Carbon Nanotube Filler for Epoxy Composites, *Adv. Mater.* (2008), 20, 4740-4744
[67] **Jagjit Nanda, Clay Maranville, Shannon C. Bollin, Dustyn Sawall, Hiroko Ohtani, Jeffrey T. Remillard, and J. M. Ginder**, Thermal Conductivity of Single-Wall Carbon Nanotube Dispersions : Role of Interfacial Effects. *J. Phys. Chem. C* (2008), Vol. 112, No. 3, 654-658
[68] **Rebecca A. Hauser, Julia A. King, Rachel M. Pagel, Jason M. Keith,** Effects of Carbon Fillers on the Thermal Conductivity of Highly Filled Liquid-Crystal Polymer Based Resins, *Journal of Applied Polymer Science* (2008), Vol.109, 2145-2155
[69] **Alexander A. Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau,** Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nanoletters* (2008), Vol.8, No.3, 902-907
[70] **Mario Martin-Gallego, Raquel Verdejo, Mohamed Khayet, Jose Maria Ortiz de Zarate, Mohamed Essalhi and Miguel Angel Lopez-Manchado,** Thermal conductivity of carbon nanotubes and graphene in epoxy nanofluids and nanocomposites, *Nanoscale Research Letters* (2011), 6 (610), 1-7
[71] **Xuemei Sun, Hao Sun, Houpu Li, and Huisheng Peng,** Developing Polymer Composite Materials : Carbon Nanotubes or Graphene ?, *Adv. Mater.* (2013), 25, 5153-5176
[72] **D. D. L. Chung,** Materials for thermal conduction, *Applied Thermal Engineering* (2001), 21, 1593-1605
[73] **A. Boudenne**, Etude Expérimentale Et Théorique Des Propriétés Thermophysiques de Matériaux Composites à Matrice Polymère, 2003, *Université Paris XII Val de Marne*
[74] **Douglas W. Hammerstroem, Mark A. Burgers, Stephen W. Chung, Elena A. Guliants, Christopher E. Bunker, Katherine M. Wentz, Sophia E. Hayes, Steven W. Buckner, and Paul A. Jelliss,** Aluminum Nanoparticles Capped by Polymerization of Alkyl-Substituted Epoxides: Ratio-Dependent Stability and Particle Size, *Inorg. Chem.* (2011), 50, 5054-5059
[75] **V. A. Nieberlein, B. Steverding,** Thermal conductivity of epoxyaluminium powder mixtures, *Journal of Materials Science* (1977), 12, 1685-1688
[76] **Aijie Ma, Weixing Chen, Yonggang Hou, and Gai Zhang,** The Preparation and Cure Kinetics Researches of Thermal Conductivity Epoxy/AlN Composites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* (2010), 49, 354-358
[77] **Geon-Woong Lee, Min Park, Junkyung Kim, Jae Ik Lee, Ho Gyu Yoon,** Enhanced thermal conductivity of polymer composites filled with hybrid filler, *Composites : Part A* (2006), 37, 727-734
[78] **Tung-Lin Li and Steve Lien-Chung Hsu,** Enhanced Thermal Conductivity of Polyimide Films via a Hybrid of Micro- and Nano-Sized Boron Nitride, *J. Phys. Chem. B* (2010), 114, 6825-6829
[79] **Fang-Yuan Yuan, Hao-Bin Zhang, Xiaofeng Li, Xiao-Zeng Li, Zhong-Zhen Yu,** Synergetic effect of boron nitride flakes and tetrapod-shaped ZnO whiskers on the thermal conductivity of electrically insulating phenol formaldehyde composites , *Composites : Part A,* (2013), 53, 137-144
[80] **S. Muhammad Firdaus, M. Mariatti,** Fabrication and characterization of nano filler-filled epoxy composites for underfill application, *J. Mater. Sci: Mater Electron* (2012), 23, 1293-1299
[81] **Ke Liu, Hitoshi Takagi, Ryosuke Osugi, Zhimao Yang,** Effect of physiochemical structure of natural fiber on transverse thermal conductivity of unidirectional abaca/bamboo fiber composites, *Composites: Part A* (2012), 43, 1234-1241
[82] **Yunsheng Xu and D. D. L. Chung,** Increasing the thermal conductivity of boron nitride and aluminum nitride particle epoxy-matrix composites by particle surface treatments, *Composite Interfaces* (2000), Vol.7, No.4, 243-256

[83] **Ai-jie Ma, Weixing Chen & Yonggang Hou,** Enhanced Thermal Conductivity of Epoxy Composites with MWCNTs/AlN Hybrid Filler, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* (2012), 51, 1578-1582
[84] **Jung-Pyo Hong, Sung-Woon Yoon, Taeseon Hwang, Joon-Suk Oh, Seung-Chul Hong, Youngkwan Lee, Jae-Do Nam,** High thermal conductivity epoxy composites with bimodal distribution of aluminum nitride and boron nitride fillers, *Thermochimica Acta* (2012), 537, 70-75
[85] **Hyungu Im, Jooheon Kim,** Thermal conductivity of a graphene oxide–carbon nanotube hybrid/epoxy composite, *Carbon* (2012), 50, 5429-5440
[86] **K. Sanada, I. Tada, Y. Shindo,** Thermal conductivity of polymeric composites with close-packed structure of nano and micro fillers, *Composites : Part A,* (2009), 40, 724-730
[87] **Yongseon Hwang, Myeongjin Kim, Jooheon Kim,** Enhancement of thermal and mechanical properties of flexible graphene oxide/carbon nanotube hybrid films though direct covalent bonding, *J. Mater. Sci.* (2013), 48, 7011-7021
[88] **Masoud Safdari, Marwan S. Al-Haik,** Synergistic electrical and thermal transport properties of hybrid polymeric nanocomposites based on carbon nanotubes and graphite nanoplatelets, *Carbon* (2013), 64, 111-121
[89] **Wei-Li Song, Ping Wang, Li Cao, Ankoma Anderson, Mohammed J. Meziani, Andrew J. Farr, and Ya-Ping Sun,** Polymer/Boron Nitride Nanocomposite Materials for Superior Thermal Transport Performance, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2012), 51, 6498-6501
[90] **Ana M. Diez-Pascual, Jingwen Guan, Benoit Simard, Marian A. Gomez-Fatou,** Poly(phenylene sulfide) and poly(ether ether ketone) composites reinforced with single-walled carbon nanotube buckypaper : II – Mechanical properties, electrical and thermal conductivity, *Composites : Part A,* (2012), 43, 1007-1015
[91] **Ali E. Aliev, MarcioH. Lima, Edward M. Silverman and Ray H. Baughman,** Thermal conductivity of multi-walled carbon nanotube sheets: radiation losses and quenching of phonon modes, *Nanotechnology* (2010), 21, 1-11
[92] **Sang Woo Choi, Kwan Han Yoon, Sung-Sil Jeong,** Morphology and thermal conductivity of polyacrylate composites containing aluminum/multi-walled carbon nanotubes , *Composites : Part A,* (2013), 45, 1-5
[93] **Karnthidaporn Wattanakul, Hathaikarn Manuspiya and Nantaya Yanumet**, Thermal conductivity and mechanical properties of BN-filled epoxy composite: effects of filler content, mixing conditions, and BN agglomerate size, *Journal of Composite Materials* (2011), 45 (19), 1967-1980
[94] **Eun-Sung Lee, Sang-Mock Lee, Daniel J. Shanefieldz and W. Roger Cannon,** Enhanced Thermal Conductivity of Polymer Matrix Composite via High Solids Loading of Aluminum Nitride in Epoxy Resin, *J. Am. Ceram. Soc.* (2008), 91 (4), 1169-1174
[95] **Bernd Weidenfeller, Michael Höfer, Franck R. Schilling,** Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat capacity of particle filled polypropylene, *Composites : Part A,* (2004), 35, 423-429
[96] **Tianle Zhou, Xin Wang, Xiaoheng Liu, Dangsheng Xiong**, Improved Thermal Conductivity of Epoxy Composites Using a Hybrid Multi-walled Carbon Nanotube/micro-SiC filler,. *Carbon* (2010), 48, 1171-1176
[97] **L. E. Evseeva and S. A. Tanaeva,** Thermal Conductivity of Micro- and Nanostructural Epoxy Composites at Low Temperatures. *Mechanics of Composite Materials* (2008), Vol.44, No.1, 117-126
[98] **Swetha Chandrasekaran, Christian Seidel, Karl Schulte,** Preparation and characterization of graphite nano-platelet (GNP)/epoxy nanocomposites : Mechanical, Electrical and Thermal properties, *European Polymer Journal* (2013), Vol. 49, Issue 12, 3878-3888
[99] **M. A. Raza, A.V.K. Westwood, C. Stirling,** Effect of processing technique on the transport and mechanical properties of graphite nanoplatelet/rubbery epoxy composites for thermal interface applications, *Materials Chemistry and Physics* (2012), 132, 63-73
[100] **Amit K. Chakraborty, Tiia Plyhm, Michel Barbezat, Adly Necola, Giovanni P. Terrasi,** Carbon nanotube (CNT)-epoxy nanocomposites : a systematic investigation of CNT dispersion, *J. Nanopart. Res.* (2011), 13, 6493-6506
[101] **T. M. H. Nguyen**, Systèmes Epoxy-Amine Incluant Un Catalyseur Externe Phénolique : Cinétique de Réticulation – Vieillissement Hydrolytique, 2007, *Université du Sud Toulon-Var*
[102] **Young Seok Song, Jae Ryoun Youn,** Influence of dispersion states of carbon nanotubes on physical properties of epoxy nanocomposites. *Carbon* (2005), 43, 1378-1385
[103] **Jacob M. Wernik, Shaker A. Meguid,** Recent Developments in Multifunctional Nanocomposites Using Carbon Nanotubes, *Applied Mechanics Reviews* (2010), Vol.63, 1-40

[104] **Jeena Jose Karippal, H.N. Narasimha Murthy, K.S. Rai, M. Krishna, and M. Sreejith,** Electrical and Thermal Properties of Twin-Screw Extruded Multiwalled Carbon Nanotube/Epoxy Composites. *Journal of Materials Engineering and Performance* (2010), Vol.19, 1143-1149
[105] **Alexandre S. dos Santos, Thiago de O. N. Leite, Clascidia A. Furtado, Cezar Welter, Luiz C. Pardini, Glaura G. Silva**, Morphology, Thermal Expansion, and Electrical Conductivity of Multiwalled Carbon Nanotube/Epoxy Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* (2007), 108, 979-984
[106] **Yong Du, Shirley Z. Shen, Kefeng Cai, Philipp S. Casey,** Research progress on polymer-inorganic thermoelectric nanocomposites materials , *Progress in Polymer Science,* (2012), 37, 820-841
[107] **Avigail-Elah Baruch, Leonardo Bielenki and Oren Regev,** Thermal conductivity improvement of electrically nonconducting composite materials, *Rev. Chem. Eng.* (2012), 28, 61-71
[108] **Curt A. Moyer,** Effective conductivity for interface scattering in metal-matrix composites, *Phys. Rev. B,* (1993), Vol.47, No.16, 10 079-10082
[109] **Z.L. Wang, H.T. Mu, J.G. Liang, D.W. Tang,** Thermal boundary resistance and temperature dependent phonon conduction in CNT array multilayer structure, *International Journal of Thermal Science* (2013), 74, 53-62
[110] **Nabarun Roy, Rajatendu Sengupta, Anil K. Bhowmick,** Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites, *Progress in Polymer Science* (2012), 37, 781-819
[111] **Andrew J. McNamara, Yogendra Joshi, Zhuomin M. Zhang,** Characterization of nanostructured thermal interface materials - A review, *International Journal of Thermal Science* (2012), 62, 2-11
[112] **Florian H. Gojny, Malte H.G. Wichmann, Bodo Fiedler, Ian A. Kinloch, Wolfgang Bauhofer, Alan H. Windle, Karl Schulte,** Evaluation and identification of electrical and thermal conduction mechanisms in carbon nanotube/epoxy composites, *Polymer* (2006), 47, 2036-2045
[113] **M. Chirtoc, N. Horny, J.-F. Henry, A. Turgut, I. Kökey, I. Tavman, M. Omastová,** Photothermal Characterization of Nanocomposites Based on High Density Polyethylene (HDPE) Filled with Expanded Graphite, *Int. J. Thermophys.* (2012), 33, 2110-2117
[114] **Wenying Zhou, Demei Yu, and Qunli An,** A Novel Polymeric Coating with High Thermal Conductivity, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* (2009), 48, 1230-1238
[115] **I. B. Mason and R. H. Knibbs,** Influence of crystallite size on the thermal conductivity of irradiated polycrystalline graphite, *Nature,* (1963), Vol. 198, No. 4883, 850-851
[116] **Ping Zhang, Qiang Li, YiMin Xuan,** Thermal contact resistance of epoxy composites incorporated with nano-copper particles and the multi-walled carbon nanotubes , *Composites : Part A,* (2014), 57, 1-7
[117] **Gyu Park, Qunfeng Cheng, Jun Lu, Jianwen Bao, Shu Li, Ying Tian, Zhiyong Liang, Chuck Zhang, Ben Wang,** Thermal conductivity of MWCNT/epoxy composites : The effects of length, alignment and functionalization. *Carbon* (2012), 50, 2083-2090
[118] **Jing Li, Peng Cheng Ma, Wing Sze Chow, Chi Kai To, Ben Zhong Tang, and Jang-Kyo Kim,** Correlations between Percolation Threshold, Dispersion State, and Aspect Ratio of Carbon Nanotubes, *Adv. Funct. Mater.* (2007), 17, 3207-3215
[119] **Bin Li, Wei-Hong Zhong,** Review on polymer/graphite nanoplatelet nanocomposites, *J. Mater. Sci.* (2011), 46, 5595-5614
[120] **D.M. Bigg,** Thermal Conductivity of Heterophase Polymer Compositions, *Advances in Polymer Sciences,* (1995), Vol. 119, 1-30
[121] **Jun-Feng Su, Yun-Hui Zhao, Xin-Yu Wang, Hua Dong, Sheng-Bao Wang,** Effect of interface debonding on the thermal conductivity of microencapsulated-paraffin filled epoxy matrix composites, *Composites : Part A,* (2012), 43, 325-332
[122] **Bohayra Mortazavi, Majid Baniassadi, Julien Bardon, Said Ahzi,** Modeling of two-phase random composite materials by finite element, Mori–Tanaka and strong contrast methods, *Composites : Part B* (2013), 45, 1117-1125
[123] **L. Monica Veca, Mohammed J. Meziani, Wei Wang, Xin Wang, Fushen Lu, Puyu Zhang, Yi Lin, Robert Fee, John W. Connell, and Ya-Ping Sun,** Carbon nanosheets for Polymeric nanocomposites with high thermal conductivity , *Ad. Mater.,* (2009), 21, 2088-2092
[124] **Ke Chu, Wen-sheng Li, Hongfeng Dong,** Role of graphene waviness on the thermal conductivity of graphene composites, *Applied Physics A* (2013), 111, 221-225
[125] **L. Ci, J. Suhr, V. Pushparaj, X. Zhang, and P. M. Ajayan,** Continuous Carbon Nanotube Reinforced Composites. *Nanoletters* (2008), Vol.8, No.9, 2762-2766
[126] **Sushant Agarwal, M. Masud K. Khan, Rakesh K. Gupta,** Thermal Conductivity of Polymer Nanocomposites Made With Carbon Nanofibers. *Polymer Engineering and Science* (2008), 48, 2474-2481

[127] **J. Tavernier,** Sur quelques problèmes généraux de la conduction thermique de réseau dans les solides, *Journal de Physique* (1967), Colloque C1, Tome 28, 40-52
[128] **Kai Yang, Mingyuan Gu,** Enhanced thermal conductivity of epoxy nanocomposites filled with hybrid fillers system of triethylenetetramine-functionalized multi-walled carbon nanotube/silane-modified nano-sized silicon carbide, *Composites : Part A,* (2010), 41, 215-221
[129] **S. Shaikh, L. Li, K. Lafdi, J. Huie,** Thermal conductivity of an aligned carbon nanotube array, *Carbon* (2007), 45, 2608-2613
[130] **E. S. Choi, J. S. Brooks, D. L. Eaton, M. S. Al-Haik, M. Y. Hussaini, H. Garmestani, D. Li and K. Dahmen,** Enhancement of thermal and electrical properties of carbon nanotube polymer composites by magnetic field processing. *Journal of Applied Physics* (2003), Vol. 94, No.9, 6034-6039
[131] **Amy M. Marconnet, Namiko Yamamoto, Matthew A. Panzer, Brian L.Wardle, and Kenneth E. Goodson,** Thermal Conduction in Aligned Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites with High Packing Density. *ACS Nano,* (2011), *Vol. 5, No.6,* 4818-4825
[132] **Jason M. Keith, Julia A. King, Michael G. Miller, Amanda M. Tomson,** Thermal Conductivity of Carbon Fiber/Liquid Crystal Polymer Composites, *Journal of Applied Polymer Science* (2006), Vol.102, 5456-5462
[133] **Jandro L. Abot, Gregory Bardin, Courtney Spriegel, Yi Song, Vasudevan Raghavan and Nirmal Govindaraju,** Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Array Laminated Composite Materials, *Journal of Composite Materials* (2011), Vol.43, No.3, 321-340
[134] **Qiong-Gong Ning and Tsu-Wei Chou,** A general analytical model for predicting the transverse effective thermal conductivities of woven fabric composites, *Composites : Part A,* (1998), 29A, 315-322
[135] **A. J. Whittaker and R. Taylor,** Thermal transport properties of carbon-carbon fibre composites - Mathematical modelling, *Proceedings: Mathematical and Physical Sciences* (1990), Vol.430, No. 1878, 199-211
[136] **Jun Zeng, Renli Fu, Yuan Shen, Hong He, Xiufeng Song,** High Thermal Conductive Epoxy Molding Compound with Thermal Conductive Pathway, *Journal of Applied Polymer Science* (2009), Vol.113, 2117-2125
[137] **J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I.A. Kinloch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle,** Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. *Polymer* (2003), 44, 5893-5899
[138] **Michael J. Arlen, David Wang, J. David Jacobs, Ryan Justice, Aaron Trionfi, Julia W. P. Hsu, Dale Schaffer, Loon-Seng Tan, and Richard A. Vaia,** Thermal-Electrical Character of in Situ Synthesized Polyimide-Grafted Carbon Nanofiber Composites, *Macromolecules* (2008), 41, 8053-8062
[139] **Rajagopal Ramasubramaniama, Jian Chenb, and Haiying Liu,** Homogeneous carbon nanotube/polymer composites for electrical applications. *Applied Physics Letters* (2003), Vol.83, No.14, 2928-2930
[140] **G. Morales, M.I. Barrena, J.M. Gómez de Salazar and C. Merino,** Conductive CNF-doped laminates processing and characterization**,** *Journal of Composite Materials* (2011), 45 (20), 2113-2118
[141] **Zhou Wang, Xiu-zhi Tang, Zhong-zhen Yu, Peng Guo, Huai-he Song and Xu-sheng Du,** Dispersion of graphene oxide and its flame retardancy effect on epoxy nanocomposites, *Chinese Journal of Polymer Science* (2011), Vol.29, No.3, 368-376
[142] **S. G. Prolongo, M. R. Gude, J. Sanchez, and A. Urena,** Nanoreinforced Epoxy Adhesives for Aerospace Industry, *The Journal of Adhesion* (2009), 85, 180-199
[143] **Marc J. Palmeri, Karl W. Putz, and L. Catherine Brinson,** Sacrificial Bonds in Stacked-Cup Carbon Nanofibers: Biomimetic Toughening Mechanisms for Composite Systems. *ACS Nano* (2010), Vol.4, No.7, 4256-4264
[144] **Daniel R. Bortz, César Merino, Ignacio Martin-Gullon,** Mechanical characterization of hierarchical carbon fiber/nanofiber composite laminates. *Composites : Part A* (2011), 42, 1584-1591
[145] **David H. Wang, Sangwook Sihn, Ajit K. Roy, Jong-Beom Baek, Loon-Seng Tan,** Nanocomposites based on vapor-grown carbon nanofibers and an epoxy : Functionalization, preparation and characterization, *European Polymer Journal* (2010), 46, 1404-1416
[146] **Fangming Du, John E. Fischer, and Karen I. Winey,** A Coagulation Method to Prepare Single-Walled Carbon Nanotube/PMMA Composites and Their Modulus, Electrical Conductivity, and Thermal Stability. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* (2003), Vol.41, Issue 24, 3333-3338
[147] **Rongjin Huang, Zhen Chen, Xinxin Chu, Zhixiong Wu and Laifeng Li,** Preparation and thermal properties of epoxy composites filled with negative thermal expansion nanoparticles modified by a plasma treatment, *Journal of Composite Materials* (2010), Vol.45, No.16, 1675-1682
[148] **A.B. Dongil, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón,** Surface chemical modifications induced on high surface area graphite and carbon

nanofibers using different oxidation and functionalization treatments, *Journal of Colloid and Interface Science* (2011), 355, 179-189
[149] **Jiwon Kim, Hyungu Im, Jong-min Kim, Jooheon Kim**, Thermal and electrical conductivity of Al(OH)3 covered graphene oxide nanosheet/epoxy composites*J. Mater. Sci.* (2012), 47, 1418-1426
[150] **Kiho Kim, Myeongjin Kim, Yongseon Hwang, Jooheon Kim,** Chemically modified boron nitride-epoxy terminated dimethylsiloxane composite for improving the thermal conductivity, *Ceramics International* (2013), Accepted Manuscript
[151] **Jiaxi Guo, Purnatosh Saha, Junfeng Liang, Mrinal Saha, Brian P. Grady,** Multi-walled carbon nanotubes coated by multi-layer silica for improving thermal conductivity of polymer composites, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2013), 113, 467-474
[152] **Jinchao Zhao, Feipeng Du, Wei Cui, Ping Zhu, Xingping Zhou, Xiaolin Xie,** Effect of silica coating thickness on the thermal conductivity of polyurethaneSiO2 coated multiwalled carbon nanotube composites, *Composites : Part. A.* (2014), 58, 1-6
[153] **M. Bozlar**, Modification de Surface des Nanotubes de Carbone Par un Polymère Conducteur Electrogénéré Pour la Réalisation de Nanocomposites Multifonctionnels, 2010, *Ecole Centrale Paris*
[154] **Zeinab Talaei, Ali Reza Mahjoub, Ali morad Rashidi, Azadeh Amrollahi, Majid Emami Meibodi,** The effect of functionalized group concentration on the stability and thermal conductivity of carbon nanotube fluid as heat transfer media. *Heat and Mass Transfer* (2011), 38, 513-517
[155] **Nabarun Roy, Rajatendu Sengupta, Anil K. Bhowmick,** Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites, *Progress in Polymer Science* (2012), 37, 781-819
[156] **Nanda Gopal Sahoo, Sravendra Rana, Jae Whan Cho, Lin Li, Siew Hwa Chan,** Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Progress in Polymer Science* (2010), 35, 837-867
[157] **Goutam Hatui, Pallab Bhattacharya, Sumanta Sahoo, Saptarshi Dhibar, Chapal Kumar Das,** Combined effect of expanded graphite and multiwall carbon nanotubes on the thermo mechanical, morphological as well as electrical conductivity of *in situ* bulk polymerized polystyrene composites, *Composites: Part A* (2014), 56, 181-191
[158] **Wen-Tai Hong, Nyan-Hwa Tai,** Investigations on the thermal conductivity of composites reinforced with carbon nanotubes. *Diamond & Related Materials* (2008), 17, 1577-1581
[159] **M. Vesali Naseh, A. A. Khodadadi, Y. Mortazavi, O. Alizadeh Sahraei, F. Pourfayaz, and S. Mosadegh Sedghi,** Functionalization of Carbon Nanotubes Using Nitric Acid Oxidation and DBD Plasma. *Engineering and Technology* (2009), 49, 177-179
[160] **Wen-Tai Hong, Nyan-Hwa Tai,** Investigations on the thermal conductivity of composites reinforced with carbon nanotubes. *Diamond & Related Materials* (2008), 17, 1577-1581
[161] **Jin Zhu, Masako Yudasaka, Minfang Zhang, and Sumio Iijima,** Dispersing Carbon Nanotubes in Water: A Noncovalent and Nonorganic Way, *J. Phys. Chem. B* (2004), 108, 11317-11320
[162] **Robert J. Chen, Yuegang Zhang, Dunwei Wang, and Hongjie Dai,** Noncovalent Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes for Protein Immobilization, *J. Am. Chem. Soc.* (2001), 123, 3838-3839
[163] **Trevor J. Simmons, Justin Bult, Daniel P. Hashim, Robert J. Linhardt, and Pulickel M. Ajayan,** Noncovalent Functionalization as an Alternative to Oxidative Acid Treatment of Single Wall Carbon Nanotubes with Applications for Polymer Composites, *ACS Nano* (2009), Vol.3, No.4, 865-870
[164] **Lijun Cao, Xiaoqing Liu, Haining Na, Yonggang Wu, Wenge Zhenga and Jin Zhu,** How a bio-based epoxy monomer enhanced the properties of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)/graphene composites, *J. Mater. Chem. A* (2013), 1, 5081-5088
[165] **Shin-Yi Yang, Wei-Ning Lin, Yuan-Li Huang, Hsi-Wen Tien, Jeng-Yu Wang, Chen-Chi M. Ma, Shin-Ming Li, Yu-Sheng Wang,** Synergetic effects of graphene platelets and carbon nanotubes on the mechanical and thermal properties of epoxy composites. *Carbon* (2011), 49, 793-803
[166] **Chih-Chun Teng, Chen-Chi M. Ma, Chu-Hua Lu, Shin-Yi Yang, Shie-Heng Lee, Min-Chien Hsiao, Ming-Yu Yen, Kuo-Chan Chiou, Tzong-Ming Lee,** Thermal conductivity and structure of non-covalent functionalized graphene/epoxy composites. *Carbon* (2011), 49, 5107-5116
[167] **Seran Choi, Hyungu Im, Jooheon Kim,** Flexible and high thermal conductivity thin films based on polymers: Aminated multi-walled carbon nanotubes/micro-aluminum nitride hybrid composites, *Composites: Part A* (2012), 43, 1860-1868
[168] **Yongseon Hwang, Myeongjin Kim, Jooheon Kim,** Improvement of the mechanical properties and thermal conductivity of poly(ether-ether-ketone) with the addition of graphene oxide-carbon nanotube hybrid fillers, *Composites : Part A,* (2013), 55, 195-202

[169] **E. Tamburri, S. Orlanducci, M.L. Terranova, F. Valentini, G. Palleschi, A. Curulli, F. Brunetti, D. Passeri, A. Alippi, M. Rossi,** Modulation of electrical properties in single-walled carbon nanotube/conducting polymer composites. *Carbon* (2005), 43, 1213-1221
[170] **L. Valentini, M. Trentini, F. Mengoni, J. Alongi, I. Armentano, L. Ricco, A. Mariani, J.M. Kenny,** Synthesis and photoelectrical properties of carbon nanotube–dendritic porphyrin light harvesting molecule systems. *Diamond & Related Materials* (2007), 16, 658-663
[171] **Kai Yang, Mingyuan Gu**, The Effects of Triethylenetetramine Grafting of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Its Dispersion, Filler-Matrix Interfacial Interaction and the Thermal Properties of Epoxy Nanocomposites. *Polymer Engineering and Science* (2009), 49, 2158-2167
[172] **Hai-Chen Wu, Xueling Chang, Lei Liu, Feng Zhao and Yuliang Zhao,** Chemistry of carbon nanotubes in biomedical applications, *J. Mater. Chem.* (2010), 20, 1036-1052
[173] **Sabyasachi Ganguli, Ajit K. Roy, David P. Anderson,** Improved Thermal conductivity for chemically functionalized exfoliated graphite/epoxy composites, *Carbon* (2008), 46, 806-817
[174] **K. C. Yung, H. Liem, H. S. Choy,** Prerequisite for maximizing thermal conductivity of epoxy laminate using filler, *J. Mater. Sci: Mater Electron* (2013), 24, 1095-1104
[175] **Siu-Ming Yuen, Chen-Chi M. Ma, Chin-Lung Chiang, Jen-An Chang, Sung-Wei Huang, Shia-Chung Chen, Chia-Yi Chuang, Cheng-Chien Yang, Ming-Hsiung Wei,** Silane-modified MWCNT-PMMA composite – preparation, electrical resistivity, thermal conductivity and thermal stability, *Composites : Part A,* (2007), 38, 2527-2535
[176] **Hwa-Jeong Lee, Sang-Wook Han, Young-Do Kwon, Loon-Seng Tan, Jong-Beom Baek,** Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with various 4-substituted benzoic acids in mild polyphosphoric acid/phosphorous pentoxide, *Carbon* (2008), 46, 1850-1859
[177] **Mehdi Barikani and Iraj Hasanzadeh,** Effect of Different Chemical Modification Systems on Thermal and Electrical Conductivity of Functionalized Multiwall Carbon Nanotube/Epoxy Nanocomposites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering* (2013), 52, 869-876
[178] **Richard Gulotty, Micaela Castellino, Pravin Jagdale, Alberto Tagliaferro, and Alexander A. Balandin,** Effects of Functionalization on Thermal Properties of Single-Wall and Multi-Wall Carbon Nanotube-Polymer Nanocomposites, *ACS Nano* (2013), 7 (6), 5114-5121
[179] **Hong Jun Ahn, Young Jun Eoh, Sung Dae Park, Eung Soo Kim,** Thermal conductivity of polymer composites with oriented boron nitride, *Thermochimica Acta* (2014), 590, 138-144
[180] **Yongseon Hwang, Kisang Ahn, Jooheon Kim,** Silicon carbonitride covered SiC composites for enhanced thermal conductivity and electrical insulation, *Applied Thermal Engineering* (2014), 70, 600-608
[181] **G. Paul, M. Chopkar, I. Manna, P. K. Das,** Techniques for measuring the thermal conductivity of nanofluids : a review, *Renewable and sustainable Energy Reviews* (2010), 14, 1913-1924
[182] **William A. Wakeham & Marc J. Assael**, Thermal conductivity measurements, 1999, *CRC Press LLC*
[183] **Bruno Hay, Guillaume Davee, Jacques Hameury, Olivier Enouf et Lydia Rongione,** Determination of the thermal diffusivity and thermal conductivity of coatings at high temperature by flash method, *Revue Française de Métrologie* (2010), N°24 (4), 23-33
[184] **Y. Jannot**, Transferts Thermiques, 2003, *LEPT-ENSAM Bordeaux I*
[185] **K. E. Goodson, and M. I. Flik,** Solid Layer Thermal Conductivity Measurement Techniques, *Appl. Mech. Rev.* (1994), 47 (3), 101-112
[186] **Mattias Gustavsson, Ernest Karawacki, and Silas E. Gustafsson,** Thermal conductivity, thermal diffusivity, and specific heat of t in samples from transient measurements with hot disk sensors, *Rev. Sci. Instrum.* (1994), 65 (12), 3856-3859
[187] **Silas E. Gustafsson,** Transient plane source techniques for thermal conductivity and thermal diffusivity measurements of solid materials, *Rev. Sci. Instrum.* (1991), 63 (3), 797-804
[188] **Yi He,** Rapid thermal conductivity measurement with a hot disk sensor - Part 1 : Theoretical considerations, *Thermochimica Acta* (2005), 436, 122-129
[189] **Sammani Ali, Shokralla and Nayef Saleh Al-Muaikel,** Thermal properties of epoxy (DGEBA)/phenolic resin (Novolac) blends, *The Arabian Journal for Science and Engineering* (2010), Vol. 35, N°. 1B, 7-14
[190] **Florentin Berthet, Sawsane Nakouzi , Fabrice Schmidt et Yannick le Maoult,** Cartes de température maximum lors de la simulation de la réticulation de la résine RTM 6 dans une plaque composite. *Comptes Rendus des JNC 17 - Poitiers* (2011), 1-6

[191] **Xiaobo Sun, Aiping Yu, Palanisamy Ramesh, Elena Bekyarova, Mikhail E. Itkis, Robert C. Haddon,** Oxidized Graphite Nanoplatelets as an Improved Filler for Thermally Conducting Epoxy-Matrix Composites. *Journal of Electronic Packaging* (2011), Vol.133, 1-6
[192] **A. Lazarenko, L. Vovchenko, Y. Prylutskyy, L. Matzuy, U. Ritter, P. Scharff,** Mechanism of thermal and electrical conductivity in polymer-nanocarbon composites, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* (2009), 40, No.4, 268-272
[193] **Lei Liu, Krishna C. Etika, Kang-Shyang Liao, Lance A. Hess, David E. Bergbreiter, Jaime C. Grunlan,** Comparison of Covalently and Noncovalently Functionalized Carbon Nanotubes in Epoxy, *Macromol. Rapid Commun.* (2009), 30, 627-632
[194] **Junlin Su, Yang Xiao, and Mao Ren,** Enhanced thermal conductivity in epoxy nanocomposites with hybrid boron nitride nanotubes and nanosheets *Phys. Status Solidi. A* (2013), 1-7
[195] **Shin-Yi Yang, Chen-Chi M. Ma, Chih-Chun Teng, Yen-Wei Huang, Shu-Hang Liao, Yuan-Li Huang, Hsi-Wen Tien, Tzong-Ming Lee, Kuo-Chan Chiou,** Effect of functionalized carbon nanotubes on the thermal conductivity of epoxy composites, *Carbon* (2010), 48, 592-603
[196] **Yuan-Xiang Fu, Zhuo-Xian He, Dong-Chuan Mo, Shu-Shen Lu,** Thermal conductivity enhancement with different fillers for epoxy resin adhesives, *Applied Thermal Engineering* (2014), 66, 493-498
[197] **M. Filali**, Conductivité Thermique Apparente des Milieux Granulaires Soumis à Des Contraintes Mécaniques : Modélisation Et Mesures, 2006, *Institut National Polytechnique de Toulouse*
[198] **T. J. Lu and J. W. Hutchinson,** Effect of matrix cracking on the overall thermal conductivity of fibre-reinforced composites, *Physical Sciences and Engineering* (1995), Vol. 351, No. 1697, 595-610
[199] **Shin-Pon Ju, Tien-Jung Haung, Chun-Hsiung Liao, Jie-Wei Chang,** Investigation of thermal conductivity of graphite flake/poly (p-phenylene sulfide) composite by experimental measurement and non-equilibrium molecular dynamics simulation, *Polymer* (2013), 54, 4702-4709
[200] **P. G. Klemens and D. F. Pedraza,** Thermal conductivity of graphite in the basal plane, *Carbon* (1994), Vol. 32, No. 4, 735-741
[201] **L.W.Wang, Z.Tamainot-Telto, S.J.Metcalf, R.E.Critoph, R.Z.Wang,** Anisotropic thermal conductivity and permeability of compacted expanded natural graphite, *Applied Thermal Engineering* (2010), 30, 1805-1811
[202] **Mihai Chirtoc, Nicolas Horny, Ismail Tavman, Alpaslan Turgut, Iskender Kökey, Mária Omastová,** Preparation and photothermal characterization of nanocomposites based on high density polyethylene filled with expanded and unexpanded graphite: Particle size and shape effects, *International Journal of Thermal Science* (2012), 62, 50-55
[203] **Yuan-Xiang Fu, Zhuo-Xian He, Dong-Chuan Mo, Shu-Shen Lu,** Thermal conductivity enhancement of epoxy adhesive using graphene sheets as additives, *International Journal of Thermal Sciences* (2014), 86, 276-283