

N° : 4079

# THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

en Microondes et Microtechnologies

par

**Cédric COCHRANE**

**Développement d'un système de mesure  
d'allongement pour voile de parachute**

**Soutenue le 5 Décembre 2007 devant la Commission d'Examen**

**Prof. M. BAYART**

**Prof. J.F. FELLER**

**Prof. J.L. MIANE**

**Prof. V. KONCAR**

**Dr. C. DUFOUR**

**Prof. Y. CANDAU**

**Dr. M. LEWANDOWSKI**

**E. POQUILLON**

**Président du jury**

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Directeur de Thèse**

**Co-Directeur de Thèse**

**Examineur**

**Examineur**

**Examineur**

## Remerciements

Ce travail est le résultat d'une étroite collaboration entre le laboratoire de GENie et Matériaux TEXtiles (GEMTEX) dirigé par le Professeur Eric Devaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT) de Roubaix, l'Institut d'Electronique, de Micro-électronique et de Nanotechnologie (IEMN) de Villeneuve d'Ascq dirigé par le Professeur Alain Cappy et le Centre d'Essais en Vol (CEV, établissement de la Délégation Générale pour l'Armement), base de Toulouse, dirigée par Marc Portes.

Je tiens dans un premier temps à remercier Messieurs Vladan Koncar, Professeur des universités à l'ENSAIT et Claude Dufour, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour m'avoir fait confiance et engagé afin de travailler sur ce projet. Ils m'ont permis d'effectuer ma thèse de doctorat dans des conditions optimales.

J'adresse mes remerciements aux Professeurs Jean-Louis Miane et Jean-François Feller pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail. J'exprime également ma gratitude à Mireille Bayart, Yves Candau et Eric Poquillon qui ont accepté de participer au jury.

Un grand merci aux membres du CEV de Toulouse, pour leur bon accueil, leurs conseils et aide précieuse. Je pense particulièrement à Maryse Bergounhou, Frederic Bruet et Jean-Jacques Marcade. Je remercie également toutes les autres personnes de la DGA qui ont participé activement à ce projet et sans qui ces travaux n'auraient pu être menés.

Je remercie grandement Maryline Lewandowski Maître de Conférences, Sabine Chlebiki et Christian Fournier pour leur aide très précieuse. J'ai réellement apprécié de travailler avec eux durant ces trois années.

J'exprime tous mes remerciements aux enseignants-chercheurs, ingénieurs d'études, techniciens et agents de l'ENSAIT et du GEMTEX qui ont pu me conseiller et m'épauler.

Outre les membres du GEMTEX et de l'ENSAIT, je souhaite remercier (pardon à ceux que j'oublie) : Messieurs David Troadec et Stéphane Lenfant de l'IEMN (site de Villeneuve d'Ascq), pour l'imagerie ; Messieurs Christian Courtois et Pascal Laurent du Laboratoire des

Matériaux et Procédés (LMP, Université de Valenciennes et du Hainaut Cambrésis, site de Maubeuge) pour la découpe laser des masques ; Madame Valérie Miri du Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (LSPES, Université de Lille 1) pour les tentatives d'analyses DMTA ; Messieurs Alain Blanc, de la société Clariant et Thomas Fouquet, de la société Créafibres pour la fourniture de latex et de fibres inox.

Un énorme merci à Carine Zoller et Caroline Frederix du LSPES pour, entre autre, leur participation aux analyses MEB, leur aide précieuse lors de la rédaction de ce manuscrit et leur bonne humeur communicative.

Je suis également bien forcé de remercier mes collègues de bureau, doctorants ou non, pour tout ce qu'ils m'ont apporté pendant ces trois ans. Je cite, dans un ordre presque aléatoire : Emilie Pleyber, Carole Aubry, Bohwon Kim, Agnieska Cichocka, Frédéric Leroux, Samuel Solariski, Francois Rault, Frédéric Veyet, Mohamed Dimassi, Julien Payen, Walid Jerbi, Gautier Bedek, Xiao Guang Deng, Joseph Lo et Wilfried. Je garderai toujours en mémoire l'ambiance unique qui a régné sur la mezzanine, nos folies, nos divagations et la bonne humeur générale.

Un grand merci au Grand Frère pour sa création divertissante et à, parmi d'autres, John, Paul George et Ringo pour leur soutien mélodique.

Je remercie également tous les padawans qui ont participé de près ou de loin au projet, notamment : Karin, Maarit, Yi, Florent, Julien, Mohamed et Luc-André.

Pour finir, je souhaite remercier tous mes proches, mes parents, ma famille et mes amis pour leur soutien moral et leurs encouragements. Je donne une mention particulière à Carine qui m'a soutenu, même à distance, dans tous les moments, les meilleurs comme les pires.

# SOMMAIRE

REMERCIEMENTS .....	I
SOMMAIRE.....	III

INTRODUCTION GENERALE .....	1
-----------------------------	---

## Chapitre I : Etat de l'art

<b>I.1 - LES CAPTEURS POUR PARACHUTES ET AUTRES STRUCTURES TEXTILES SOUPLES.....</b>	<b>9</b>
--	----------

I.1.1 - ETAT DE L'ART SUR LES CAPTEURS D'ALLONGEMENT/EFFORT POUR PARACHUTE.....	12
<i>I.1.1.1 - Capteurs « Omega ».....</i>	<i>12</i>
<i>I.1.1.2 - Capteur piézoélectrique .....</i>	<i>15</i>
<i>I.1.1.3 - Capteur fibres optiques .....</i>	<i>16</i>

I.1.2 - ETAT DE L'ART SUR LES CAPTEURS DE FORCE/ALLONGEMENT POUR STRUCTURE SOUPLE .....	19
<i>I.1.2.1 - Capteurs piezorésistifs .....</i>	<i>19</i>
<i>I.1.2.2 - Fibres optiques.....</i>	<i>24</i>
<i>I.1.2.3 - Brevet sur l'emploi des alliages à mémoire de forme .....</i>	<i>25</i>

I.1.3 - CONCLUSION .....	26
--------------------------	----

<b>I.2 - LES CPC ET LEURS APPLICATIONS.....</b>	<b>27</b>
---	-----------

I.2.1 - PROPRIETES DE CONDUCTION ELECTRIQUE DES CPC .....	29
<i>I.2.1.1 - Théorie de la percolation, description du phénomène .....</i>	<i>29</i>
<i>I.2.1.2 - Modèles de percolation électrique .....</i>	<i>31</i>
<i>I.2.1.3 - Influence de la température.....</i>	<i>35</i>

I.2.2 - PROPRIETES MECANQUES DES CPC .....	40
<i>I.2.2.1 - Généralités .....</i>	<i>40</i>
<i>I.2.2.2 - Percolation mécanique.....</i>	<i>42</i>

I.2.3 - PROPRIETES PIEZORESISTIVES DES CPC.....	44
---	----

I.2.4 - CONCLUSION, APPLICATIONS DES CPC .....	48
--	----

<b>I.3 - CONCLUSION.....</b>	<b>49</b>
------------------------------	-----------

<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>50</b>
---	-----------

## Chapitre II : Les composites polymères conducteurs étudiés

<b>II.1 - LES MATERIAUX EMPLOYES</b> .....	<b>59</b>
II.1.1 - LA MATRICE POLYMERE .....	59
II.1.1.1 - Généralités sur les élastomères thermoplastiques styréniques .....	59
II.1.1.2 - L'Evoprene® (Alphagary).....	61
II.1.2 - LA CHARGE : LE NOIR DE CARBONE .....	65
II.1.2.1 - Généralités.....	65
II.1.2.2 - Le Printex® L6 (Degussa).....	69
<b>II.2 - METHODES DE PREPARATION ET DE CARACTERISATION</b> .....	<b>71</b>
II.2.1 - PREPARATION DES COMPOSITES .....	71
II.2.1.1 - Mélange en voie fondue .....	72
II.2.1.2 - Mélange en voie solvant.....	73
II.2.2 - TECHNIQUES DE CARACTERISATION .....	74
II.2.2.1 - Microscopie électronique à balayage.....	74
II.2.2.2 - Analyse thermogravimétrique.....	75
II.2.2.3 - Mesure de résistivité, courbes I-U.....	76
II.2.2.4 - Traction.....	78
<b>II.3 - RESULTATS DE LA CARACTERISATION DES CPC</b> .....	<b>79</b>
II.3.1 - PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES COMPOSITES POLYMERES CONDUCTEURS .....	79
II.3.1.1 - Taux de charge volumique .....	79
II.3.1.2 - Vérification des taux de charge .....	82
II.3.1.3 - Différences de masses (ATG).....	84
II.3.1.4 - Propriétés rhéologiques des composites préparés en voie fondue. ....	86
II.3.1.5 - Microscopie électronique à balayage.....	90
II.3.2 - PROPRIETES ELECTROMECHANIQUES DES COMPOSITES .....	92
II.3.2.1 - Propriétés électriques .....	92
II.3.2.2 - Propriétés mécaniques.....	103
<b>II.4 - CONCLUSION</b> .....	<b>109</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>111</b>

## Chapitre III : Etude du système capteur / voileure

<b>III.1 - MATERIAUX EMPLOYES .....</b>	<b>117</b>
III.1.1 - SUPPORT UTILISE (TOILE DE VOILURE) .....	117
III.1.2 - LE CPC UTILISE .....	119
III.1.2.1 - <i>Composition</i> .....	119
III.1.2.2 - <i>Conditions de préparation</i> .....	119
III.1.3 - CONNEXIONS ELECTRIQUES .....	120
III.1.4 - PROTECTION MECANIQUE DES CAPTEURS .....	122
III.1.4.1 - <i>Tests de pelage</i> .....	123
III.1.4.2 - <i>Tests de traction</i> .....	125
<b>III.2 - METHODES DE PREPARATION ET DE CARACTERISATION DES CAPTEURS.....</b>	<b>127</b>
III.2.1 - POSE DE JAUGES SUR TOILE .....	127
III.2.1.1 - <i>Préparation de la toile</i> .....	127
III.2.1.2 - <i>Pose de la piste conductrice</i> .....	129
III.2.1.3 - <i>Connexions et protection</i> .....	129
III.2.1.4 - <i>Structure finale du capteur</i> .....	131
III.2.2 - CARACTERISATION ELECTROMECHANIQUE .....	133
III.2.3 - CARACTERISATION CLIMATIQUE .....	134
<b>III.3 - RESULTATS.....</b>	<b>137</b>
III.3.1 - FACTEUR DE JAUGE ELECTROMECHANIQUE .....	139
III.3.1.1 - <i>Modèle proposé</i> .....	140
III.3.1.2 - <i>Influence de la vitesse de traction</i> .....	141
III.3.2 - INFLUENCE DES CONDITIONS CLIMATIQUES.....	144
III.3.2.1 - <i>Influence de l'humidité</i> .....	144
III.3.2.2 - <i>Influence de la température</i> .....	149
<b>III.4 - CONCLUSION .....</b>	<b>161</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>163</b>

## Chapitre IV – Instrumentation d’un parachute

<b>IV.1 - DISPOSITIFS UTILISES .....</b>	<b>167</b>
IV.1.1- INSTALLATION DES JAUGES .....	167
IV.1.2 - CHAINE DE MESURE .....	168
IV.1.2.1 - <i>Description des chaînes de mesure</i> .....	169
IV.1.2.2 - <i>Installation sur le parachute</i> .....	177
IV.1.3 - AUTRES CAPTEURS EMPLOYES .....	181
<b>IV.2 - RESULTATS D’ESSAIS EN VOL.....</b>	<b>182</b>
IV.2.1 - ESSAIS DE TENUE MECANIQUE (SANS MESURE) .....	182
IV.2.2 - DONNEES ANALOGIQUES.....	183
<b>IV.3 - CONCLUSION.....</b>	<b>187</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>185</b>

## Conclusion générale

<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>189</b>
---------------------------------	------------

## Références bibliographiques

<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>195</b>
---	------------

## Introduction générale

## Introduction générale

La première mention d'un système de vol apparenté à un parachute a été trouvée dans un cahier de notes de Léonard De Vinci intitulé *Il codice atlantico* [1]. Il s'agissait d'une « aile » à structure rigide, en bois et toile, qu'il aurait conçue entre 1485 et 1502. Mais l'invention, qui n'a pas d'application à l'époque, restait à l'état de croquis.

L'intérêt pour un système permettant de contrôler sa chute est réapparu peu après l'invention de la montgolfière (1783). C'est ainsi que Garnerin fut le premier homme à effectuer un saut en parachute en 1797. Là encore, les applications sont limitées et il faut attendre le début de l'aviation, dans les années 1910, pour que l'usage des parachutes se développe. Les parachutes de conception moderne font leur apparition dans les années 1930. Ils servent d'abord à sauver la vie des pilotes en perdition puis présentent un intérêt stratégique lors de la seconde guerre mondiale.

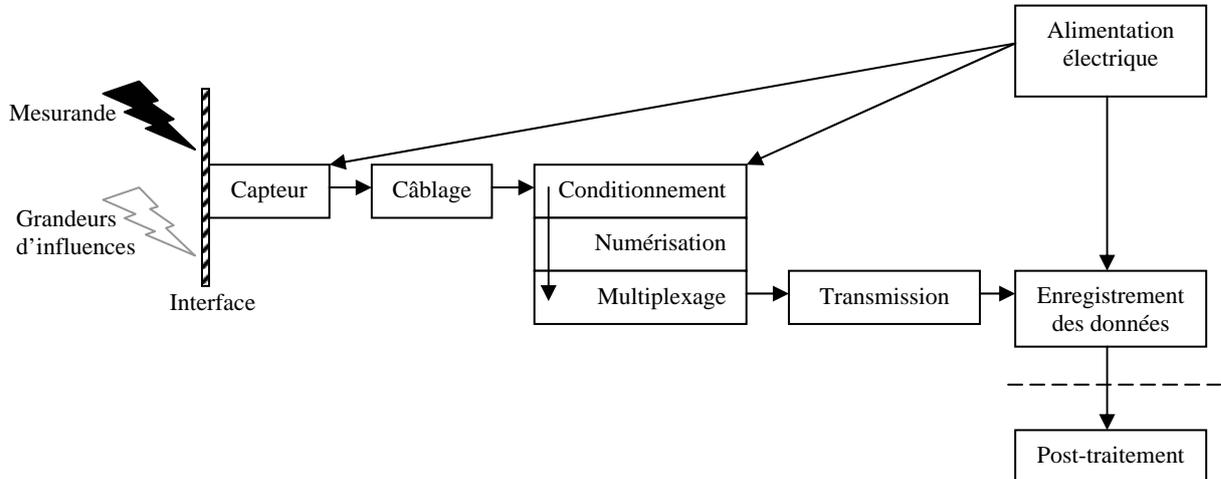
Si nous laissons de côté les ailes volantes, inventées dans les années 1960 par Jalbert [2], le *design* des parachutes n'a pas beaucoup évolué depuis une soixantaine d'années. Notons cependant que les premières investigations pour améliorer la forme des parachutes datent de 1919 et ont été menées par le Royal Aircraft Establishment [3].

De manière générale, la conception des parachutes est empirique et de ce fait très longue et coûteuse. Ceci d'autant plus que les champs d'applications de la « technologie parachute » se sont élargis : les voiles se spécialisent en fonction des applications qui vont de l'aérofrein, pour les avions, au largage de matériels lourds.

Dans le but de concevoir au mieux les nouveaux équipements de largage militaire, le Centre d'Essai en Vol (CEV, établissement de la Délégation Générale pour l'Armement, DGA) de Toulouse a sollicité l'expertise du laboratoire GENie et Matériaux TEXtiles (GEMTEX) de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT) pour évaluer les allongements subis par la voilure d'un parachute lors de son utilisation. Cette mesure passe par la création d'un système global devant être utilisé dans les conditions normales d'emploi des parachutes. Celles-ci seront décrites dans le premier chapitre de ce manuscrit. Conformément au cahier des charges proposé par le CEV [4], un accent particulier sera mis sur le fait que le système, dans son intégralité, doit être facile d'emploi et ne nécessiter aucune installation lourde de mise en œuvre.

Comme tout dispositif de mesure complet, notre système doit se composer d'un capteur, d'un conditionneur, d'une alimentation électrique et de toutes les liaisons nécessaires entre ces

éléments. La *Figure 1* présente dans un cadre général la chaîne de mesure nécessaire à l'évaluation d'une grandeur physique.



*Figure 1* : Schéma bloc d'un capteur et de sa chaîne de mesure

Selon la définition admise, un capteur est un dispositif qui, sous l'action d'un mesurande non électrique, présente une caractéristique de nature électrique [5].

Comme nous le verrons dans le *Chapitre I* consacré à l'étude bibliographique, peu de systèmes ou de matériaux existants ont des propriétés adaptées à la mesure sur une surface aussi particulière qu'une toile de parachute. Cependant les composites polymères conducteurs (CPC), semblent avoir dans certains cas les propriétés électromécaniques nécessaires à une telle mesure. Nous verrons que les lacunes des études précédentes viennent du fait que pour « capter » efficacement la grandeur physique considérée, ici l'allongement de la toile, il est primordial que le capteur et son interface (sa « liaison » avec la toile) soient les plus neutres possible. Dans le cas idéal, la présence du capteur ne doit pas influencer sur la mesure.

Le but de cette thèse de doctorat est de mettre au point un matériau répondant électriquement à l'allongement et de proposer une solution innovante pour minimiser, voire supprimer, les effets d'une interface entre le capteur et la toile. C'est autour de ces deux points que s'articule ce manuscrit.

L'étude bibliographique démontre que les CPC sont l'une des solutions les plus adaptées à notre application. Ainsi, le *Chapitre II* est consacré à l'optimisation de la composition d'un CPC et à sa caractérisation physico-chimique. Cette optimisation est faite principalement via

des mesures électriques, le but étant d'obtenir un composite au comportement ohmique et de résistance électrique faible (en accord avec les systèmes d'acquisition électronique courants).

Parallèlement, d'autres caractérisations ont été menées :

- Mesures électriques, qui comprennent la détermination du seuil de percolation ;
- Analyses thermo-gravimétriques permettant d'évaluer des interactions charge-matrice et de vérifier les taux de charge effectifs ;
- Essais mécaniques pour déterminer les effets des taux de charge sur le comportement en traction des CPC massifs.

Ce chapitre débouchera sur une composition de CPC optimisée pour l'application visée.

La partie innovante de ce travail est dans la recherche d'une méthode originale pour réaliser un capteur qui réponde au cahier des charges. Le *Chapitre III* décrit tout d'abord la solution proposée qui mène à la réalisation d'un dispositif adapté au textile, la seconde partie étant dédiée à la caractérisation des capteurs. Nous avons mesuré bien entendu la sensibilité des capteurs au cours de l'allongement du tissu. Comme dans la plupart des cas, la grandeur électrique qu'ils renvoient est également sensible à d'autres paramètres. Nous avons donc déterminé l'impact sur le comportement électrique des capteurs des deux grandeurs d'influence principales : la température et l'humidité. Le but est de fiabiliser la mesure d'allongement en connaissant l'influence de chaque paramètre sur la conduction électrique du système.

Le *Chapitre IV* est consacré au conditionnement des jauges créées. Nous y décrivons les dispositifs électroniques sélectionnés et développés pour instrumenter un parachute. Ceux-ci ont été mis au point en fonction des résultats réels issus des essais en vol. Nous présentons les résultats obtenus grâce à cette chaîne de mesure complète.

Dans la conclusion de ce manuscrit, nous rappelons les résultats importants obtenus et faisons le point sur les limites du système de mesure et sur les perspectives qu'offre cette étude.

Nous tenons à préciser que le but de notre étude a été de développer une chaîne de mesure opérationnelle fonctionnant dans des conditions d'exploitation réelle des parachutes. Les phases suivantes consisteront en la fiabilisation des systèmes puis en l'optimisation de la structure même des voilures grâce aux données obtenues par cette chaîne de mesure.

## Références bibliographiques

- [1] <http://www.parachutehistory.com/eng/drs.html>, août 2007
- [2] <http://www.diagonale-chute-libre.com>, août 2007
- [3] Taylor G.I., Southwell R., Griffiths T., Jones R., Williams J.H., "On the aerodynamic characteristics of parachutes", British Aeronautical Research Committee, R&M 862, 1923
- [4] Document interne DGA-CEV Toulouse, J.P. Lemoine, "Cahier des charges relatives à l'étude de faisabilité d'un capteur d'effort de voilure.", 2004
- [5] Asch G., "Les capteurs en instrumentation industrielle", 5th Edition, Dunod, Paris, Chapitre 1.1, 2000

Chapitre I :  
Etat de l'art

## Chapitre I : Etat de l'art

### **I.1 - Les capteurs pour parachutes et autres structures textiles souples**

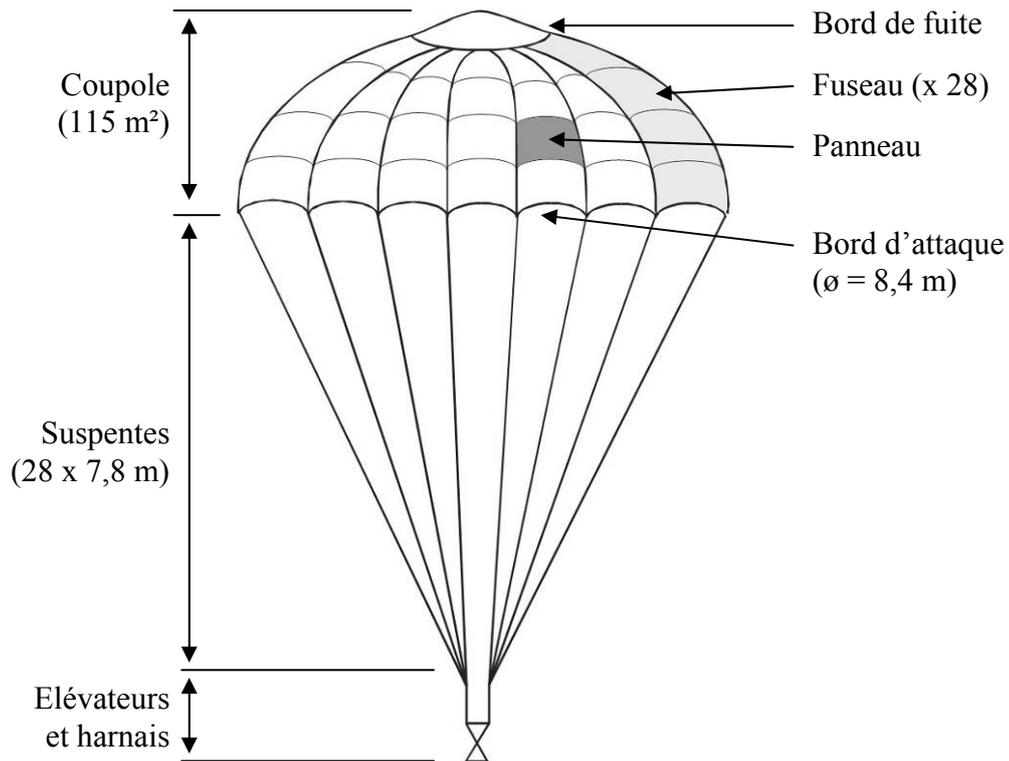
Ce premier chapitre présentant l'étude bibliographique sur les capteurs est divisé en deux parties. Dans un premier temps, nous ferons un état de l'art des travaux concernant la mesure de force (ou d'allongement) appliquée aux parachutes. Puis nous nous intéresserons aux mesures réalisées dans un cadre plus large intégrant les autres structures souples, y compris les matériaux textiles.

La mesure des efforts subis par la voilure des parachutes est très particulière du fait notamment de la structure et de l'utilisation du produit. Dans cette introduction, nous nous attacherons à décrire succinctement le parachute que nous cherchons à instrumenter et ses phases d'utilisation. Le but est de comprendre les contraintes qui s'imposent à la conception d'un dispositif de mesure respectant le cahier des charges mentionné dans l'introduction générale.

Le modèle de parachute étudié correspond à celui utilisé par l'armée française depuis 1981, l'EPI 696 (Ensemble de Parachutage Individuel). Il est conçu pour des sauts massifs à basse altitude (minimum de 300 pieds, soit environ 100 m). Il est fabriqué par la société Aerazur qui développe actuellement son successeur, l'EPC (Ensemble de Parachutage du Combattant), en collaboration avec le Centre d'Essai en Vol (CEV) de Toulouse. Notre étude s'inscrit dans le cadre de ce développement.

Comme tous les parachutes, l'EPI se divise en trois parties (*Figure I.1*) :

- la coupole ;
- les suspentes ;
- les élévateurs (harnais compris).



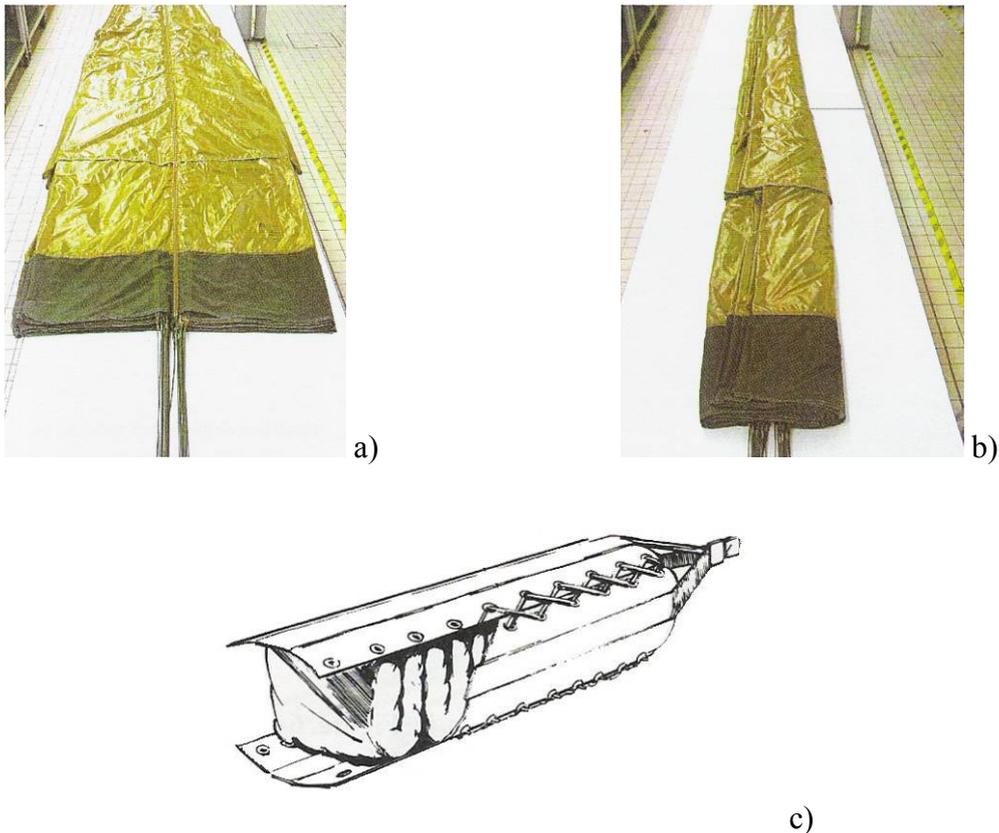
**Figure I.1** : Dimensions d'un parachute EPI

Une fois étalé, le parachute a entre le bord de fuite et les élévateurs, une longueur totale d'environ 15 m.

Le cycle d'utilisation du parachute comprend trois étapes :

- Le pliage et la mise en sac ;
- Le stockage ;
- Le largage.

Le pliage et la mise en sac à voile sont très organisés, ce qui garantit un bon déploiement. La *Figure I.2* décrit sommairement ce pliage. Le parachute est premièrement étalé de manière ordonnée (*a*) puis plié en trois dans le sens de la longueur (*b*) [1]. Enfin, il est placé en plis successifs dans son sac à voile (*c*) [2]. Le pliage est très compact. Une approximation grossière (en considérant le parachute comme un unique morceau de tissu) montre que les rayons de courbure minima sont de l'ordre de 2 mm. Le tout (115 m<sup>2</sup> de toile et 28 suspentes) tient dans le sac à voile qui a un volume d'environ 53 dm<sup>3</sup>.

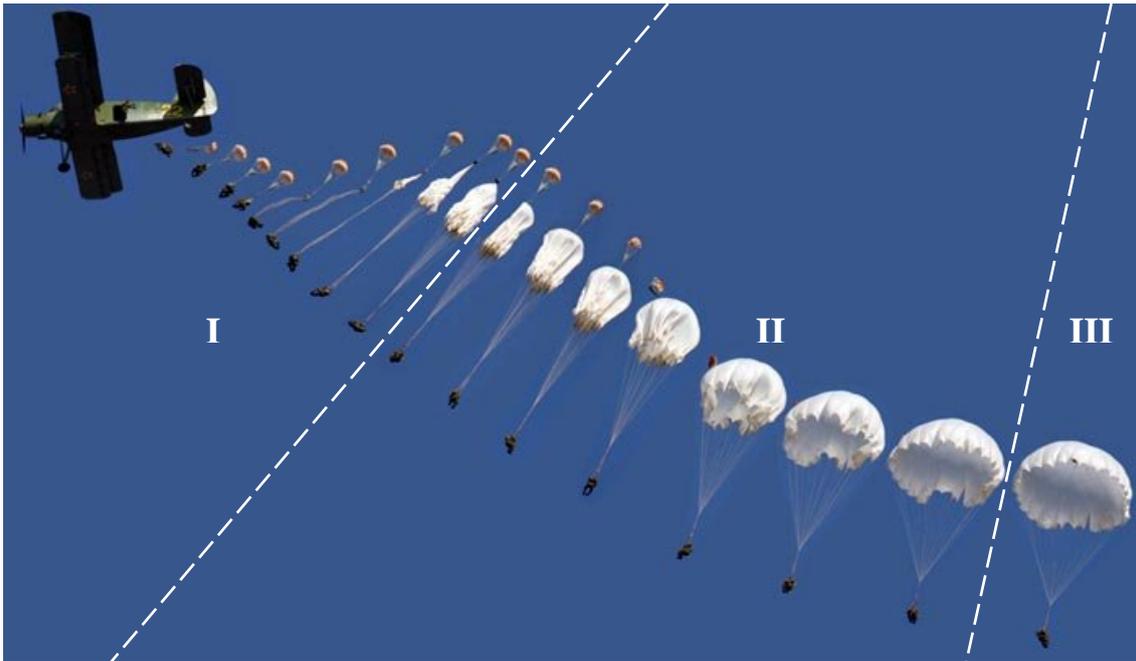


**Figure I.2** : Principales étapes du pliage d'un parachute [1,2]

La durée de stockage est très variable (quelques jours à quelques mois) et n'influe en rien sur le déroulement de l'ouverture. Au besoin, lors de sauts instrumentés, cette phase peut être ramenée à quelques heures.

La phase de vol à proprement parler se découpe en trois étapes (*Figure I.3*) :

- L'extraction (*I*) du sac à voile de l'EPI ou de l'EPC s'effectue via une sangle d'ouverture automatique (la *Figure I.3* montre une extraction via un extracteur). C'est lors de cette phase qu'il y a le plus de frottements entre le sac et la voilure et entre les différents éléments de la voilure (des brûlures peuvent apparaître). Cette phase a une durée d'environ 1,5 seconde.
- Le gonflement (*II*) de la voilure commence par le bord de fuite et atteint progressivement le bord d'attaque. Ce gonflement provoque un choc brutal dû à l'entrée d'air et à la décélération. C'est lors de cette phase que se produit la majeure partie des ruptures et déchirures. Le gonflement est effectif en environ 2 secondes.
- La descente stabilisée (*III*) est une phase quasi statique qui amène le parachute jusqu'au sol.



*Figure I.3 : Phases du déploiement d'un parachute*

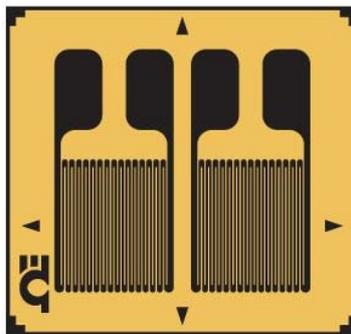
La connaissance des forces mises en jeu lors de la phase de déploiement revêt une grande importance pour la conception des futures voiles. Le but est de mesurer les efforts développés sur le tissu de la voile lors de la phase d'ouverture de façon à mieux définir la voile, à anticiper et gérer le vieillissement du tissu par une meilleure connaissance des efforts encaissés. A terme il sera possible de mieux dimensionner (réduction de coût et/ou de masse) et de mieux adapter le dessin aux diverses utilisations : saut d'aéronef à vitesse faible ou élevée, monovoile ou « grappe » pour le largage de matériel.

Des systèmes de mesure existants, développés par le CEV, permettent d'avoir accès aux forces mises en jeu au niveau des élévateurs et des suspentes (*Figure I.1*). Les données concernant la voile manquent et quelques études ont tenté de répondre à cette problématique.

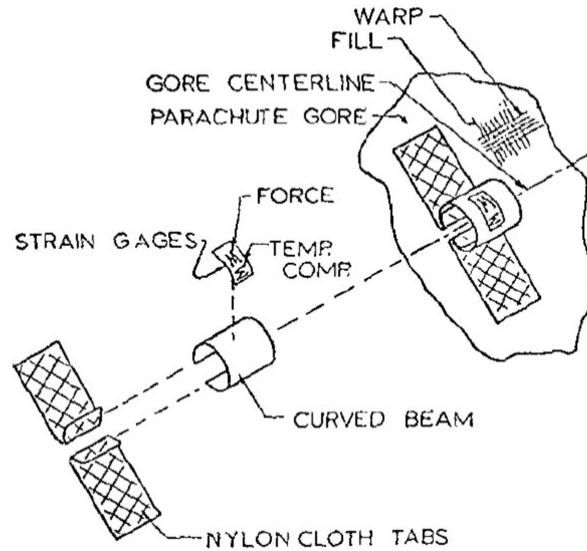
## I.1.1 - Etat de l'art sur les capteurs d'allongement/effort pour parachute

### I.1.1.1 - Capteurs « Omega »

Des études fiables concernant la mesure des efforts dans la voile des parachutes ont débuté aux Etats Unis dans les années 1980 sous l'impulsion d'Heinrich [3]. Il développa notamment, à l'université du Minnesota, le capteur « Omega » qui fut utilisé dans un grand nombre d'études ultérieures jusqu'en 1990. L'intérêt de ce montage est qu'il utilise des paires de jauges de contrainte standard (*Figure I.4*). Celles-ci sont collées sur un support incurvé (« curved beam » [4]), lui-même fixé à la toile par deux pattes en nylon collées sur la voile. La forme en Omega de l'assemblage a donné son nom au montage (*Figure I.5*). Une déformation de la voile induit un écartement des pattes, donc une modification du rayon de courbure du support de la jauge et par conséquent son allongement. L'obtention de résultats fiables est fortement liée à la phase d'instrumentation du parachute puisque le rayon de courbure du support au repos est dépendant de la qualité des assemblages. Sur la paire, seule une jauge est effectivement collée au support, l'autre est utilisée dans le montage potentiométrique comme compensation thermique [5].



*Figure I.4 : Exemple d'une paire de jauges utilisées pour le montage « Omega »*

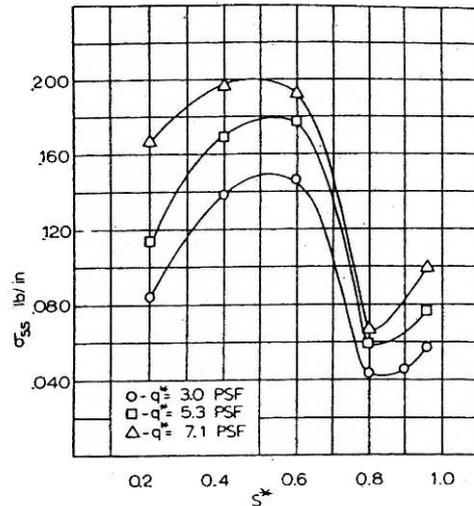


**Figure I.5 :** Montage « Omega » [4]

Des maquettes de parachutes sont équipées d'un ensemble de jauges pouvant aller jusqu'à plusieurs dizaines. La plupart des études consistent simplement à tester différents types de parachutes (géométrie, structures ou applications différentes). Ces maquettes, maintenues par un mat, sont placées à l'horizontale dans une soufflerie dont on fait varier le débit d'air. Les capteurs mesurent les efforts pendant la phase de gonflement, c'est-à-dire d'un état où le parachute est peu gonflé (débit d'air faible) vers un état où il est fortement gonflé (débit d'air élevé).

Dans ses études, Garrard, [6,7] utilise typiquement des parachutes de 80 à 120 cm de diamètre et des pressions, issues du flux d'air, de 140 à 370 Pa. Le but est de déterminer la distribution des contraintes le long d'un ruban (profil) puis de les extrapoler pour connaître la répartition des contraintes dans tout le parachute et les comparer au modèle. La *Figure I.6* illustre la mesure des contraintes le long d'un fuseau (position des capteurs repérée par le nombre sans dimension  $S^*$ ) pour différentes pressions dynamiques appliquées (ici, de 3,0 PSF soit 144 Pa à 7,1 PSF soit 340 Pa).

Ces séries d'essais ont permis de connaître le profil des contraintes pour divers modèles de parachutes (à ruban, à coupole pleine...) soumis à des charges différentes. Ces données ont amélioré le système de calcul à base d'éléments finis jusqu'alors utilisé, appelé CANO et développé pour le programme spatial Apollo. Ces séries de mesures et les calculs issus de CANO ont influencé le dessin des parachutes créés par la suite.



**Figure I.6** : Distribution des contraintes le long d'un fuseau pour différentes pressions dynamiques [6]

L'avantage des essais en soufflerie est le contrôle total des paramètres, en particulier la charge appliquée et les conditions atmosphériques de l'essai. L'emploi de capteurs commerciaux garantit un excellent étalonnage (hors montage) et un faible coût.

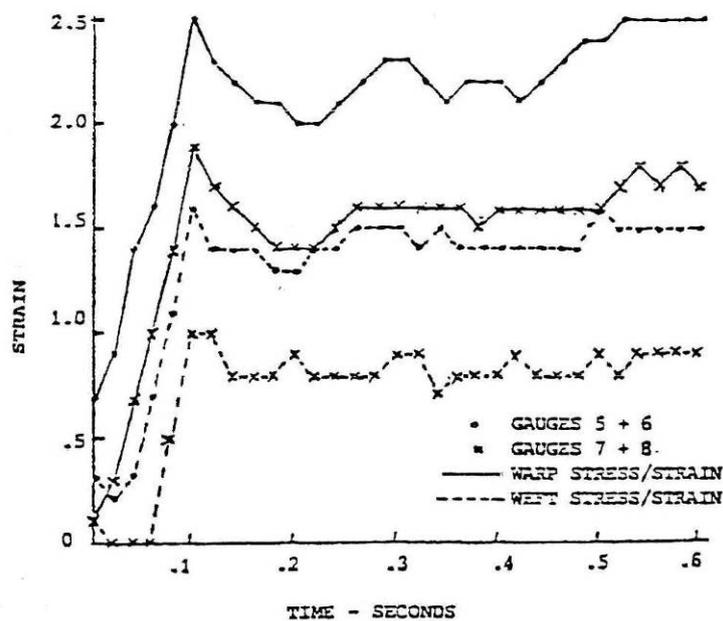
Les auteurs précisent que l'étalonnage du système complet est délicat puisqu'il dépend fortement de la qualité de l'assemblage des différents éléments. Du fait des tailles limitées des souffleries, ce type d'essai n'a pu être réalisé que sur des modèles réduits de parachutes déjà gonflés (systèmes stables et statiques). De plus, la forme en 3 dimensions et la rigidité des capteurs ne permettent pas d'envisager le pliage du parachute dans un sac à voile pour mener des études en conditions réelles.

### I.1.1.2 - Capteur piézoélectrique

Une autre approche pour la caractérisation en temps réel des parachutes est l'utilisation d'un film piézoélectrique polymère. Render [8], dans le milieu des années 80, utilise comme capteur un film de polyfluorure de vinylidène (PVDF) de 25  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, aluminisé sur ses deux faces pour permettre le contact électrique. Le PVDF est piézoélectrique, c'est-à-dire qu'il produit un champ électrique quand on le soumet à une contrainte et inversement, car les groupes  $\text{CF}_2$  sont très polaires avec une charge partiellement négative sur les atomes de fluor et une charge partiellement positive sur les atomes de carbone. Lorsque les chaînes sont en

mouvement les unes par rapport aux autres, il se crée une différence de potentiel, comme dans le cas des cristaux piézoélectriques. Dans l'étude de Render, des bandes de PVDF sont simplement collées sur la toile de nylon. Les avantages d'un tel capteur sont, selon l'auteur : une bonne sensibilité, une faible masse et un non renfort du tissu de par sa présence. A noter que, comme tous les piézoélectriques, le PVDF est pyroélectrique (apparition d'un champ électrique sous l'effet d'une variation de température). Pour « éliminer » cette sensibilité importante à la température, Render utilise un montage potentiométrique avec une jauge de compensation thermique. Les tests de calibration sur banc de traction ont montré que, dans la zone étudiée par l'auteur, la réponse du capteur est quasi-linéaire. Cette calibration « statique » est réalisée jusque 7 % d'allongement.

Deux maquettes de parachutes cruciformes (échelle 1/3, environ 2 m) ont été équipées avec ces capteurs. L'étude du gonflement des parachutes a lieu uniquement en soufflerie. La *Figure I.7* présente l'allongement mesuré par des capteurs en fonction du temps, après que la vitesse du vent soit passée de 25 à 49 m/s. Dans près d'un cas sur quatre, il y a casse des capteurs lors des essais. L'auteur ne donne pas d'indication particulière sur ces échecs.



*Figure I.7 : Allongement mesuré par les capteurs en fonction du temps [8]*

Les limitations de ce type de capteurs sont liées à deux éléments : l'interface toile / capteur et les connexions électriques. L'auteur indique qu'il n'a pas été aisé de trouver une colle efficace

et compatible avec le polyamide et qu'un nombre important de capteurs ont été perdus lors des essais.

### **I.1.1.3 - Capteur fibres optiques**

Le dernier type de capteurs développé pour la mesure d'effort sur toile de parachute est basé sur l'emploi de fibres optiques. El-Sherif [9,10,11] développa le procédé dans les années 1990 et l'appliqua aux textiles et aux parachutes. Les mesures sont basées sur la combinaison de capteurs fonctionnant sur deux principes : les réseaux de Bragg (FBG : Fiber Bragg Grating) et la distribution de puissance modale (MPD : Modal Power Distribution).

Un réseau de Bragg dans une fibre optique consiste en une structure périodique formée par un changement de l'indice de réfraction du cœur de la fibre. Cette structure se comporte comme un miroir pour une longueur d'onde caractéristique. Il y a alors accord de phase entre les multiples réflexions au sein du réseau qui reste transparent pour toutes les autres longueurs d'onde. Cette longueur d'onde caractéristique est fonction du pas du réseau.

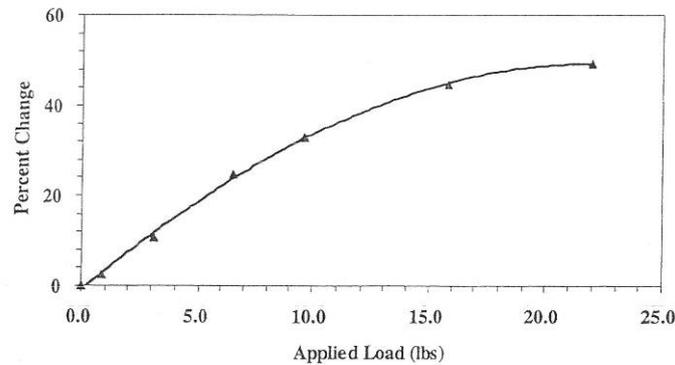
Un réseau de Bragg (via son pas) est à la fois sensible aux contraintes de température (principale grandeur d'influence), d'élongation (élément le plus souvent mesuré) et de pression (sensibilité faible) [12]. Les avantages les plus souvent cités des capteurs FBG ou à fibre optique en général sont :

- La passivité et l'insensibilité électromagnétique ;
- Une bonne tenue aux environnements hostiles ;
- Un grand déport possible (la mesure peut se faire à distance) ;
- Le multiplexage (plusieurs capteurs peuvent être positionnés sur une même fibre).

Le principe MPD est basé sur le changement de géométrie ou d'indice du guide d'onde multimode sous l'effet d'une perturbation externe. Il en résulte deux effets observables : une redistribution des modes, dû à un couplage entre les modes, et une baisse de l'intensité lumineuse. La comparaison entre la distribution des modes (fibre non mesurante) et la redistribution des modes (fibre capteur) permet de remonter, après étalonnage, à la contrainte subie par la fibre [13].

Dans un premier temps, l'étude de El-Sherif a été menée sur des tissus étirés bi-axialement. Les fibres optiques sont cousues sur le tissu qui est ensuite allongé. Pour les deux principes de

mesures (MPD et FBG), la sensibilité en fonction de la charge est bonne mais le comportement n'est pas linéaire. La *Figure I.8* représente le pourcentage de variation de l'intensité lumineuse à la sortie d'une fibre optique en fonction de la charge appliquée.

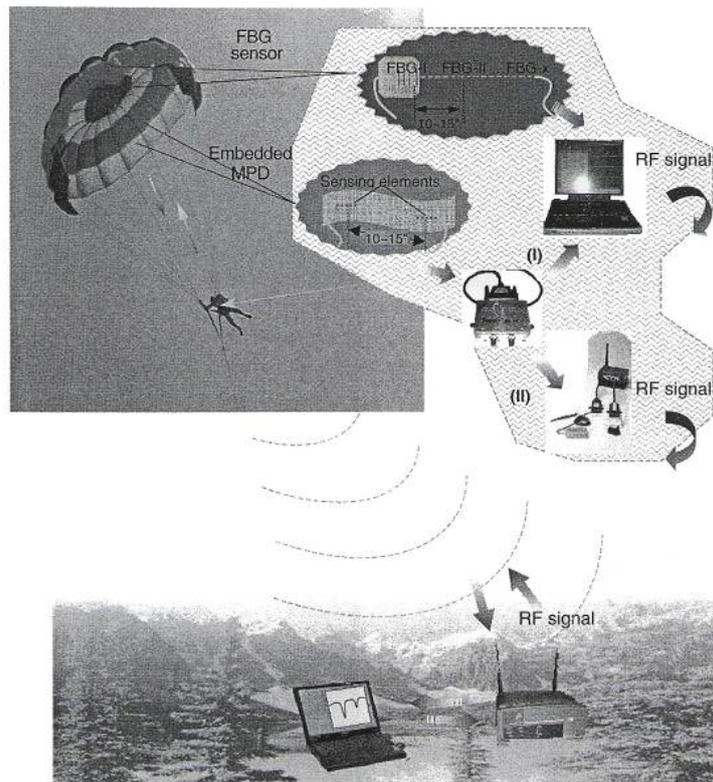


**Figure I.8** : Exemple de calibration d'un capteur MPD [11]

La majeure partie des essais de validation a lieu au sol. A l'une des extrémités d'une éprouvette de tissu (équipée de capteurs) est fixée une traverse, à l'autre, une masse. La chute de la masse provoque un choc violent que l'auteur assimile au gonflement d'une voile. Les résultats obtenus étant très positifs, une maquette de parachute (échelle  $\frac{1}{4}$ ) a été finalement instrumentée [14].

Les résultats obtenus sont fiables et reproductibles. Cependant, les mesures finales ne sont effectuées que sur la phase de gonflage et sur une maquette lâchée d'une dizaine de mètres. En effet, l'emploi de fibre optique interdit tout pliage excessif du tissu. Le mode de fixation par couture semble également être un des points faibles du système. Le suivi des déformations du tissu par les fibres optiques n'est pas assuré.

Néanmoins, l'auteur se projette dans l'avenir en proposant une solution complète d'évaluation des contraintes et de récupération des données lors d'un saut classique (*Figure I.9*). Les données issues des deux types de capteurs (FBG et MPD) seront multiplexées et transmises par radiofréquence vers une station au sol.



**Figure 1.9 :** Schématisation du système de mesure envisagé [14]

## I.1.2 - Etat de l'art sur les capteurs de force/allongement pour structure souple

### I.1.2.1 - Capteurs piezorésistifs

#### ◆ Les composites polymères conducteurs (CPC)

Le domaine des vêtements intelligents est demandeur de capteur d'allongement souple, principalement pour des applications liées au médical. DeRossi et ses collaborateurs [18] travaillent depuis plusieurs années sur le sujet. Leur objectif est de concevoir et de réaliser un vêtement pour la détection des mouvements, postures et gestes. Les principaux domaines visés par ce type de produit sont la rééducation (contrôle des mouvements effectués), le sport (apprentissage des postures optimales) et la reconnaissance du langage des signes. La notion de vêtement implique que le système puisse être utilisé au quotidien sans gêne (confort et durabilité) et qu'il soit intégré à un substrat textile.

Les prototypes développés sont basés sur l' « ELASTOSIL LR 3162 A/B » (WACKER Ltd [15]). Il s'agit d'un silicone conducteur liquide issu du mélange de deux produits A et B (1:1). Une fois le mélange effectué et le produit mis en forme, une phase de vulcanisation (5 min à 165 °C) est nécessaire pour donner au produit ses caractéristiques finales.

DeRossi met en forme le produit directement sur des vêtements grâce à l'emploi de masques adhésifs découpés par laser [16]. Les vêtements utilisés sont en coton/lycra ce qui leur confère une élasticité permettant un bon suivi des mouvements du corps. Un travail très important, que nous ne reprendrons pas ici, a été réalisé sur le « design » de ces masques pour qu'un ensemble limité de capteurs puisse évaluer le plus efficacement possible les postures. La principale limite de ces travaux se trouve dans la nécessité de vulcaniser le produit. D'ailleurs, pour ne pas détériorer le tissu, l'auteur préfère traiter à 130 °C pendant 10 min plutôt que de respecter la spécification du fabricant.

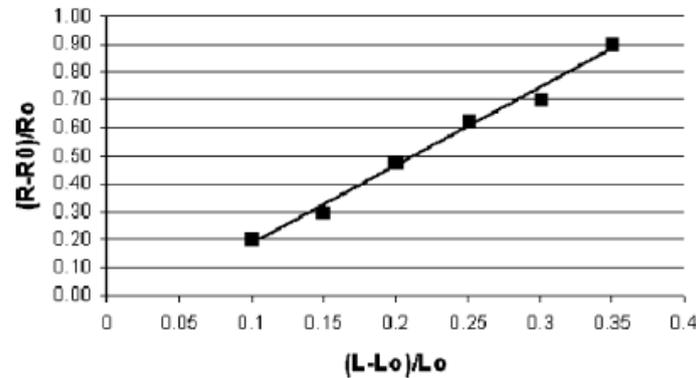
Différents types de vêtements ont été équipés (genouillère, gant [18], manche [17], épaule ; *Figure I.10*) dans le but de surveiller automatiquement en continu certains mouvements. Les vidéos de démonstration témoignent du fait que les tissus instrumentés restent très flexibles et les vêtements sont parfaitement adaptés à un usage normal.



**Figure I.10** : Partie d'un vêtement équipé de capteurs [18]

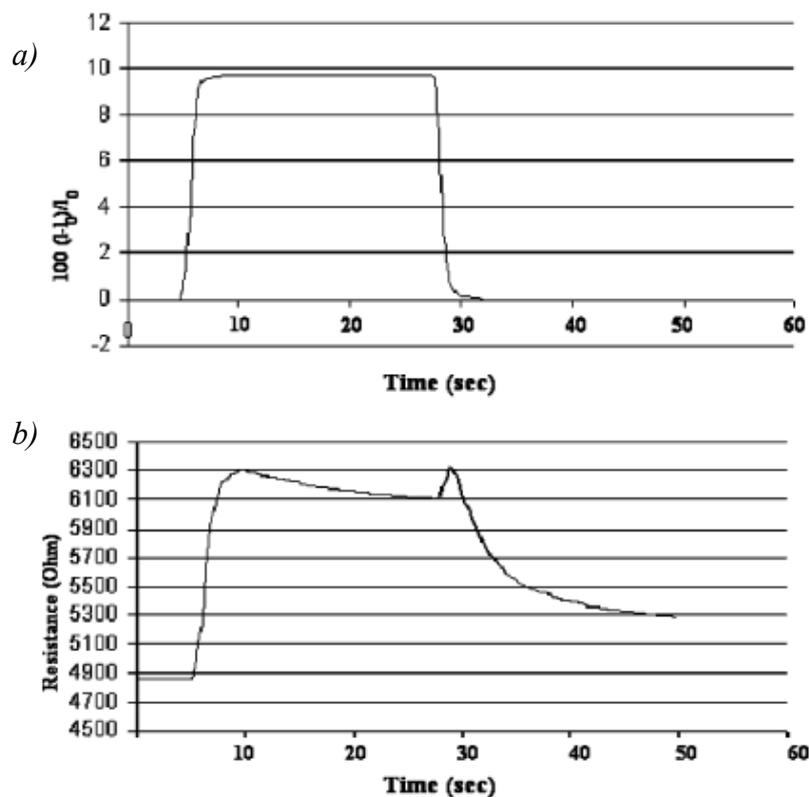
La résistance électrique des pistes déposées est faible, 1 k $\Omega$ /cm pour une largeur de 5 mm. Le facteur de jauge (pente de la droite présentée *Figure I.11*) déterminé pour ce même échantillon est de 2,8. La *Figure I.11* présente la variation relative de la résistance électrique de la piste conductrice en fonction de l'allongement. Avec  $R$ , la résistance au cours de la

déformation,  $R_0$  ; la résistance au repos (déformation nulle) ;  $L$ , la longueur du tissu support après allongement et  $L_0$ , la longueur du tissu au repos.



**Figure I.11** : Variation de la résistance relative du capteur en fonction de l'allongement relatif de la toile [16]

Ce facteur de jauge n'est pas très élevé et est comparable à celui des jauges semi-conductrices [19]. Par contre, le capteur fournit une mesure jusqu'à 35 % d'allongement. Il présente également un temps de relaxation assez important. Le retour à la résistance initiale après un allongement de 10 % en « créneau » est supérieur à 10 secondes (*Figure I.12*).



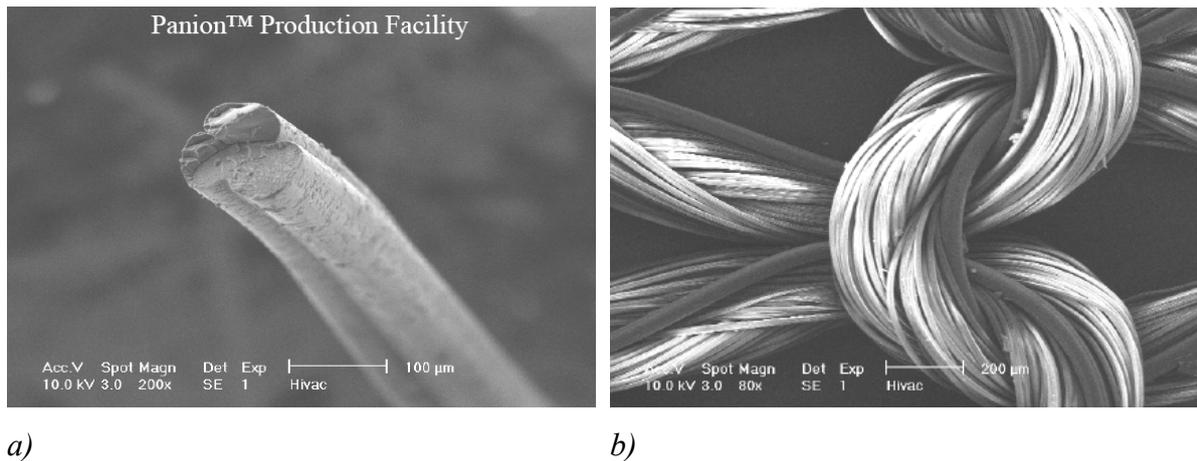
**Figure I.12** : (b) réponse du capteur à (a) une sollicitation « créneau » [16]

Cependant, cette « lenteur » est modélisable et ne gêne donc que très faiblement les mesures effectuées sur le vêtement équipé de tels capteurs. De plus, la reconnaissance de postures s'effectue par la mesure simultanée de l'état de plusieurs capteurs placés judicieusement. Cette reconnaissance se base sur des mesures qualitatives et non quantitatives.

◆ Les polymères conducteurs

Les polymères conducteurs électroniques intrinsèques (PCEI), développés depuis les années 1950, allient à la fois les propriétés générales des polymères et une conduction électrique se rapprochant de celle des métaux. La conduction électrique est assurée par la présence sur la chaîne polymère de porteurs mobiles de charges. Pour ce faire, le polymère doit être conjugué, c'est-à-dire que la chaîne principale doit comporter alternativement des liaisons simples et multiples. Un dopage assure la présence de trous (oxydation) ou d'électrons libres (réduction) et permet ainsi la conduction électrique. Les recherches sur ces polymères conducteurs ont été récompensées par un prix Nobel en 2000 (Heeger, MacDiarmid et Shirakawa). Les premiers polymères synthétisés étaient très instables surtout vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène mais les dernières familles développées sont plus stables. Nous pouvons citer en exemple : le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PT) et la polyaniline (PANI). Ces polymères sont pratiquement insolubles et infusibles, ce qui empêche leur mise en œuvre par les procédés classiques. Cependant il est possible d'utiliser ces produits en tant que charges conductrices (CPC) [20] ou en enduction.

Des fibres de PANI, développées par Mattes [21], sont produites industriellement sous le nom de « Panion<sup>TM</sup> » (*Figure I.13*). Les propriétés mécaniques de ces fibres sont pratiquement comparables aux fibres de Polyamide 6. Le fabricant annonce une conductivité électrique comprise entre 300 et 1000 S/m.

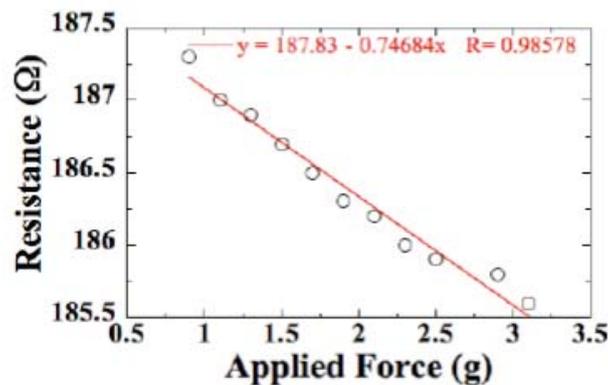


a)

b)

**Figure I.13 :** (a) fibre et (b) tricot Panion™ [21]

De nombreux projets liés à l'emploi de ces fibres sont actuellement en cours. Leur principale utilisation est la détection de gaz et de vapeur de solvant (dont eau). Mais ces fibres sont également sensibles à la température et aux contraintes mécaniques. La résistance électrique en fonction de la force appliquée pour une fibre de 60 mm de longueur et 118 μm de diamètre est présentée *Figure I.14*.

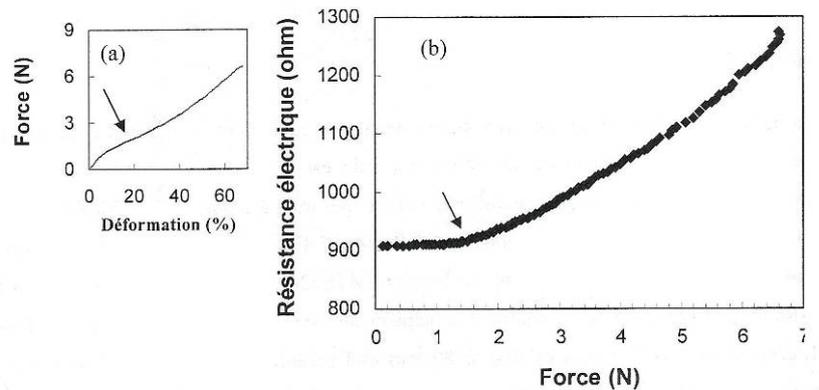


**Figure I.14 :** Résistance électrique d'une fibre Panion™ en fonction de la force appliquée [21]

La résistance électrique décroît linéairement avec la force appliquée. La sensibilité est assez faible mais peut être exploitée d'après l'auteur.

Une autre voie de préparation de fibres textiles conductrices est l'enduction. Kim [22] a mis au point une méthode d'enduction de fibres polyéthylène haute performance (Dyneema®) ou polyéthylène téréphtalate (PET) par du PANI via une mise en solution. Les fibres obtenues montrent une sensibilité vis-à-vis des sollicitations mécaniques. La *Figure I.15* montre la

résistance électrique en fonction de la force appliquée pour une fibre de PET enduite de PANI.



**Figure I.15 :** (a) traction uniaxiale et (b) comportement électromécanique du fil conducteur PANI/PET [23]

La sensibilité est assez bonne mais la courbe est divisée en deux parties, une première où la résistance varie peu avec la force et une deuxième où la variation est plus remarquable. L'auteur explique cette différence de comportement par le dépassement de la limite élastique du matériau. Au dessus de la limite élastique, les chaînes ne glissent plus mais se séparent, ce qui provoque une entrave au transfert électronique et donc une baisse de la conduction.

### I.1.2.2 - Fibres optiques

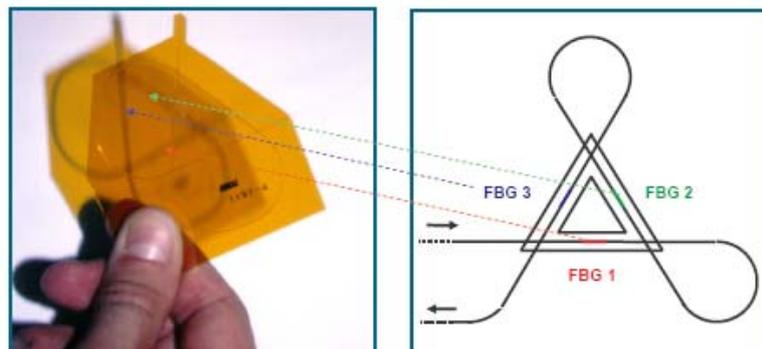
La mesure des efforts dans les structures souples est très souvent réalisée grâce aux fibres optiques : c'est la méthode de mesure la plus aboutie présentée dans cette partie. Les domaines d'emploi de ces capteurs sont principalement les géotextiles et les structures composites. Le domaine des vêtements intelligents (applications biomédicales et militaires) est aussi demandeur de fibres optiques mais pour d'autres applications. Jayaraman [24], dans la version militaire de son concept « smart shirt » utilise des fibres optiques en tant que capteur *tout ou rien* pour la détection de pénétration de projectiles.

Concernant les capteurs d'effort, deux principes de mesure sont habituellement utilisés : les réseaux de Bragg (FBG) et la distribution de puissance modale (MPD) (Paragraphe I.1.1.3).

Tao [25] a développé un système de surveillance pour les composites textiles. Les fibres optiques sont insérées lors de la fabrication du textile (2D ou 3D) qui sert par la suite de renfort. Le comportement optique des fibres sous diverses sollicitations (traction uniaxiale, compression, torsion et flexion) a été mesuré et calculé. Le but est d'instrumenter entièrement un composite textile en insérant une matrice de capteur.

Plus généralement, une des principales applications de ces capteurs FBG est la surveillance des structures composites en nautisme et aéronautisme. En effet, les fibres optiques peuvent être intégrées aux résines au cours de la fabrication des structures, ce qui permet d'assurer une interface capteur / structure optimale et d'obtenir une mesure au « cœur » de l'élément.

Les capteurs fibres optiques peuvent être également utilisés comme des jauges de contrainte classiques. En effet, le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) a développé et breveté l'équivalent en réseau de Bragg d'une rosette à jauges de contrainte [26]. Elle est réalisée sous la forme d'un film destiné à être collé directement sur la structure à surveiller (*Figure I.16*). Une des applications visée est l'instrumentation des voiles de bateaux de compétition.

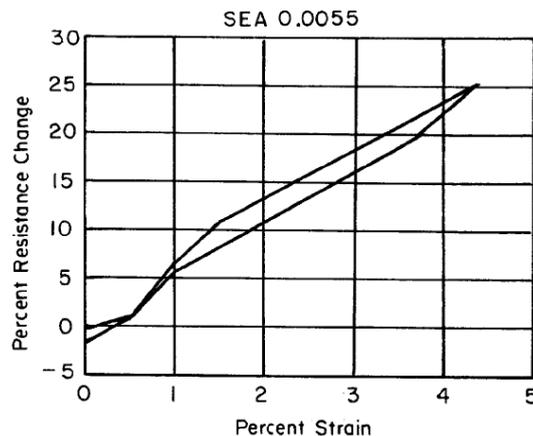


**Figure I.16** : Rosette de contrainte FBG

Un autre exemple de structures textiles surveillées : Geodetect [27] est un géotextile « intelligent » qui se compose d'une matrice de fibres optiques insérée dans un géotextile renforcé. Les fibres sont capables de mesurer jusqu'à 6 % d'allongement et donc de rendre compte des déformations anormales du sol. La principale application est la détection de cavités sous les voies de chemin de fer ou de circulation automobile.

### I.1.2.3 - Brevet sur l'emploi des alliages à mémoire de forme

Un autre type de capteur de contrainte basé sur les alliages à mémoire de forme (AMF) a récemment été développé. Les AMF ne sont pas ici utilisés pour leur propriété de « mémoire » mais pour leur super élasticité (jusqu'à 8 %). Un brevet concernant l'utilisation de capteurs basés sur ces matériaux a été déposé en 2003 par Van Schoor [28]. Certaines applications citées sont en rapport avec le textile. La jauge décrite est en Nitinol et a un dessin très classique, du type de ce qui est présenté *Figure I.4*. Selon l'auteur, ce type de jauge serait capable de mesurer les allongements d'un tissu. La *Figure I.17* présente la sensibilité à l'allongement (jusqu'à 4,5 %) d'un fil de Nitinol de 55 cm de longueur et 1 mm de diamètre.



*Figure I.17* : Sensibilité à l'allongement d'un fil de Nitinol de 55 cm de longueur [28]

La sensibilité à l'allongement est bonne, le facteur de jauge ( $K$ ) est d'environ 5, mais la courbe n'est pas linéaire et présente un faible hystérésis.

### I.1.3 - Conclusion

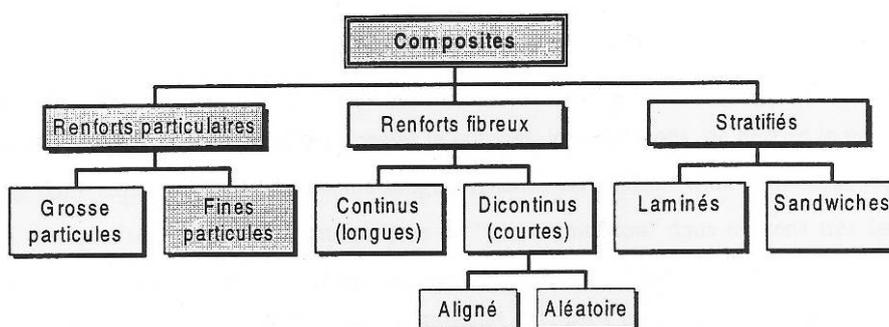
La mesure de l'allongement des structures souples grâce à des jauges n'est pas un sujet neuf et fait l'objet depuis une quarantaine d'années de nombreuses recherches. Le cas particulier de la mesure sur parachutes, utilisés en conditions réelles, impose encore plus de contraintes que dans le cas de structures « statiques ».

La première partie montre que des mesures sont possibles et ont été réalisées grâce à des jauges métalliques classiques, astucieusement montées en « Omega ». Malheureusement, ce type de capteur n'est en aucun cas applicable à l'utilisation en conditions réelles du parachute. Il en est de même pour les capteurs fibres optiques qui ne supportent pas les pliages excessifs. D'autres types de capteurs « émergents » n'ont pour l'instant été utilisés que dans le cadre des « fibres intelligentes » voire dans le domaine des « vêtements intelligents ». C'est le cas des polymères ou des composites conducteurs qui semblent posséder des atouts intéressants pour nous permettre la mesure d'allongement sur textile dans des conditions sévères.

## I.2 - Les CPC et leurs applications

Les composites conducteurs sont déjà utilisés dans diverses thématiques et notamment dans le domaine textile des vêtements intelligents (*Paragraphe I.1.2.1*) et peuvent convenir à notre application.

Les matériaux composites résultent du mélange de deux phases de nature différente. Le nouveau matériau ainsi constitué présente des propriétés que les éléments seuls ne possèdent pas. Les composites se distinguent par la nature de leurs constituants et par la géométrie et l'arrangement de la phase dispersée au sein de la matrice. Il est possible de les classer suivant leur structure en trois grandes familles [29] : les composites à renforts particulaires, à renfort fibreux et les stratifiés (*Figure I.18*).



*Figure I.18 : Schéma de classification des composites [30]*

Nous nous intéresserons au cas particulier de composites à matrice polymère et à renfort conducteur électrique particulaire (cases plus foncées sur la *Figure I.18*). Car, bien que les polymères soient majoritairement des isolants électriques, l'incorporation de charges

conductrices dans une matrice polymère isolante permet d'obtenir des matériaux présentant à la fois une conductivité électrique élevée, une faible densité et une mise en œuvre aisée. Ces matériaux offrent un intérêt majeur dans de nombreuses applications telles que : la protection antistatique, l'écrantage électromagnétique, la confection d'éléments chauffants, la détection de gaz ou vapeurs de solvant et les capteurs de force. Le terme CPC (Composites Polymère Conducteur) est généralement utilisé pour désigner ce type de matériau. Selon l'application visée, le choix du couple charge/matrice sera spécifique et dépendra notamment des propriétés électriques et mécaniques finales souhaitées.

Les charges conductrices utilisées sont principalement de deux types, les charges métalliques et les carbones :

- Les charges métalliques (cuivre, argent, nickel, inox) sont utilisées pour leur excellente conduction thermique. Le principal défaut de ces charges est leur énergie de surface très élevée qui provoque une oxydation rapide.
- Les charges carbonées (graphites, noirs de carbone, fibres, nanotubes de carbone) sont également utilisées pour leurs propriétés de renfort. Les avantages de ces charges sont la stabilité et le coût (sauf pour les nanotubes de carbone).

Les matrices polymères sont généralement classées en trois catégories :

- les thermoplastiques (faciles à mettre en œuvre et réutilisables)
- les thermodurcissables (très stables mais difficilement recyclables)
- les élastomères (stables, réticulés, hautement élastiques et non recyclables)

Dans tous les cas, sans ajout de charge, ce sont des isolants électriques (résistivité comprise entre  $10^9 \Omega.m$  et  $10^{14} \Omega.m$ ).

Plusieurs méthodes de « mélange » de la charge et de la matrice existent, ce sont principalement :

- La polymérisation *in situ* et la vulcanisation. Dans le cas des thermoplastiques ou des élastomères, la charge doit être introduite avant ou pendant la réticulation du produit, avant sa mise en forme finale.
- La voie fondue (malaxage ou extrusion), utilisée dans le cas des thermoplastiques, sert principalement à faire un pré-mélange qui sera ensuite mis en forme (pressage, injection ou extrusion).

- La voie solvant, utilisée pour améliorer la dispersion des charges et pour quelques cas particuliers de mise en oeuvre.

### I.2.1 - Propriétés de conduction électrique des CPC

Plusieurs « modes de conduction » sont effectifs dans les CPC. Selon Medalia [31], les plus importants sont :

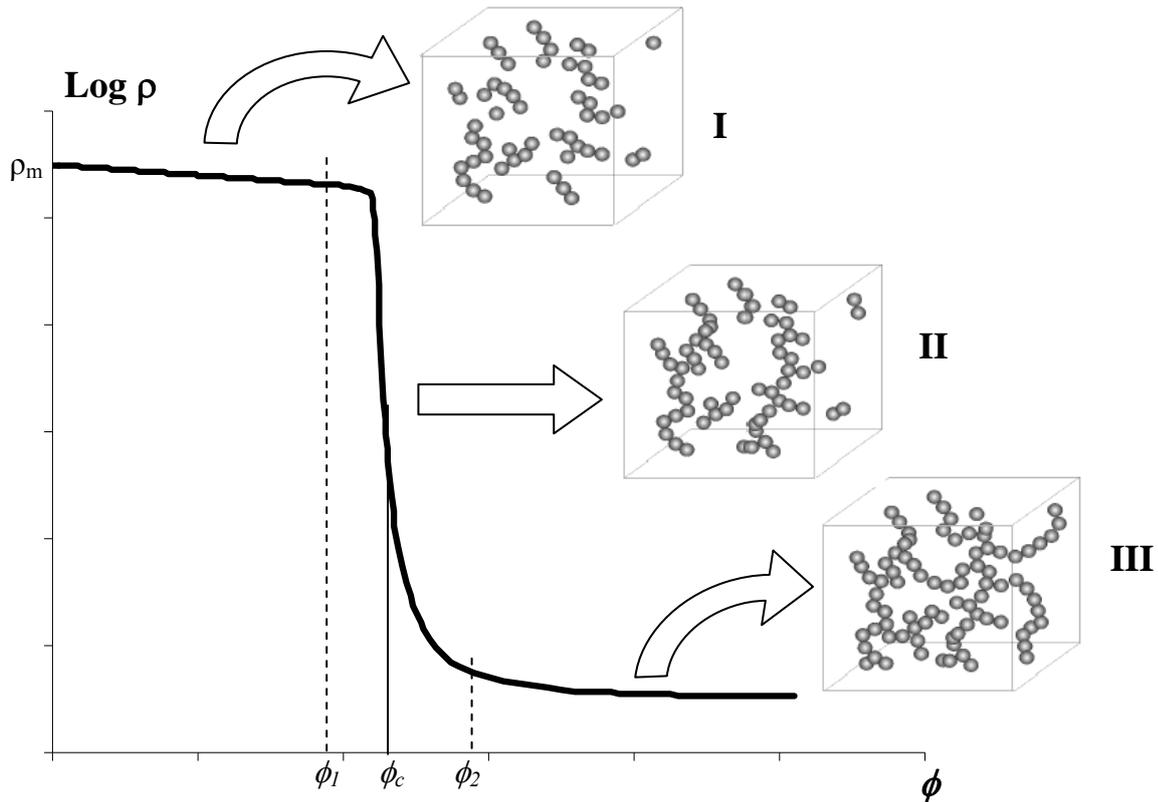
- L'effet tunnel et le hopping ;
- La décharge diélectrique ;
- La capacité ;
- La conduction ohmique.

Il est admis que la conduction ohmique est prévalente pour les taux de charges élevés tandis que les autres modes de conduction sont non-ohmiques.

#### I.2.1.1 - Théorie de la percolation, description du phénomène

Le terme « percolation » [32, 33] est utilisé pour décrire la discontinuité du phénomène de conduction électrique des composites polymères conducteurs (CPC) chargés avec du noir de carbone (conducteur électrique). Le concept de percolation [34, 35, 36] est encore actuellement très largement étudié mais les bases statistiques de la théorie sont établies depuis de nombreuses années. La théorie a pour objectif de décrire le comportement statistique d'un ensemble d'objets incomplètement connectés. Elle permet ainsi, en faisant varier le nombre de connexions, de décrire le passage d'un état dans lequel la « communication » est localisée vers un état où celle-ci est possible à grande distance. Le terme « communication » étant très large, cette théorie peut être appliquée à de nombreux domaines, ce qui en fait un concept unificateur [37].

Ce concept s'applique parfaitement au cas des CPC puisqu'il est connu que la conductivité d'un composite chargé avec du noir de carbone n'augmente pas linéairement avec la concentration de charges introduites. Un saut brutal de conductivité est observé pour un taux de charges que l'on qualifie de « concentration critique » ( $\phi_c$ ). L'évolution du logarithme de la résistivité électrique en fonction de la concentration volumique de charges est illustrée sur la *Figure I.19*.



**Figure I.19** : Evolution de la résistivité électrique d'un composite en fonction de la concentration volumique de charge conductrice

Lorsque des charges conductrices sont dispersées dans une matrice de résistivité  $\rho_m$ , le composite obtenu aura une résistivité  $\rho$ . L'évolution de cette propriété en fonction de la concentration de charges ( $\phi$ ) peut être divisée en trois régions :

- Région I :  $\phi < \phi_1$

Quand le taux de charges est faible, les inclusions sont isolées dans la matrice polymère et la variation de résistivité est négligeable et est sensiblement égale à celle de la matrice  $\rho_m$ . L'encart I de la Figure I.19 illustre ces charges dispersées dans la matrice. Le nombre de contacts entre les charges (ou chaînes composées de charges) n'est pas suffisant pour permettre le passage continu d'un courant électrique d'une face vers l'autre du solide.

- Région II :  $\phi_1 < \phi < \phi_2$

L'augmentation de la concentration volumique de charges conductrices accroît la probabilité de contacts (ou de conduction par effet tunnel) entre celles-ci. Ces contacts, plus nombreux, permettent l'apparition de chemins de conduction (encart II, *Figure I.19*) qui ont pour effet une diminution brusque de la résistivité électrique du composite. Le composite devient conducteur à partir de  $\phi_1$ . L'augmentation de la concentration volumique de charge et donc du nombre de contacts, au delà de  $\phi_1$  s'accompagne d'une diminution très importante de la résistivité électrique, de plusieurs ordres de grandeurs. Cependant, une limite de résistivité est atteinte pour une concentration de charge  $\phi_2$ , parfois appelée concentration de saturation [38]. La « Région II » est communément appelée *seuil de percolation*. La valeur retenue ( $\phi_1$  ou  $\phi_2$ ) pour caractériser la concentration critique diffère selon les auteurs [36]. Cependant par commodité, une majorité d'auteurs fait correspondre ce paramètre au point d'inflexion de la courbe,  $\phi_c$  [39, 40].

- Région III :  $\phi_2 < \phi$

Au-delà de  $\phi_2$ , le nombre de contacts augmente, ce qui a pour effet de diminuer la résistivité électrique du composite. Cependant, la concentration de charges ne peut dépasser la *concentration de compaction maximale*. Ce maximum dépend notamment de la forme des charges. Dans le cas idéal de composites à charges sphériques, ce taux maximal est égal à 0,64 [41]. En réalité, il est toujours inférieur à cette valeur théorique et diminue pour des charges non sphériques. Pour un composite donné, au-delà de cette concentration maximale de charges, la résistivité est minimale.

### I.2.1.2 - Modèles de percolation électrique

Les modèles les plus pertinents ont notamment fait l'objet d'une synthèse et d'un classement par Lux [35] en 1993. L'étude bibliographique qui suit ne définit que les outils directement utiles pour la compréhension de ce travail. Il ne s'agit pas de faire une revue des nombreuses théories se rapportant à la percolation [32] mais de relever les éléments se rapportant directement aux travaux menés. Seuls les deux modèles principaux de prédiction de la

conductivité électrique seront abordés. Le premier est basé sur la percolation statistique et le second sur des considérations thermodynamiques.

◆ Modèles basés sur la théorie de la percolation statistique

Ce sont les modèles les plus « classiques » (et sûrement les plus utilisés) pour décrire la percolation de systèmes physiques. Ils sont à la base développés pour décrire les milieux poreux parcourus par des liquides [35] mais conviennent assez bien à la conduction électrique des CPC. La théorie de la percolation statistique, introduite par Kirkpatrick [34], offre l'expression générale présentée ci-dessous (*Equation 1.1*) pour décrire la relation entre la résistivité électrique ( $\rho$ ) du composite et la concentration volumique de charges ( $\phi$ ).

$$\rho = \rho_0 \cdot (\phi - \phi_c)^{-t} \quad (1.1)$$

Avec :  $\rho_0$  ( $\Omega.m$ ), la résistivité macroscopique des charges ;  $\phi_c$ , la concentration volumique de charges à la percolation et  $t$ , l'exposant critique.

Notons que cette équation n'est utilisable que pour des taux de charges supérieurs au seuil de percolation. Ce modèle étant basé uniquement sur des considérations statistiques et géométriques, nous devons faire un certain nombre d'hypothèses, à savoir, que les charges sont statistiquement distribuées et que les forces interfaciales ne jouent pas de rôle significatif [35]. De ce fait, les calculs de la concentration volumique de charges à la percolation et la valeur de l'exposant critique ne dépendent que du choix de la dimension et de la structure du réseau. Ainsi, Zallen [42] détermine, pour des réseaux à trois dimensions, des valeurs de  $\phi_c$  comprises entre 0,147 et 0,167 selon le système d'empilement choisi. De même, Kirkpatrick [34] donne des valeurs de  $t$  de 1,6 ou 1,7 tandis que Stauffer [32] donne à cet « exposant universel » la valeur de 2 (systèmes à trois dimensions). Pratiquement, les valeurs de ce paramètre diffèrent selon les travaux [43], ce qui remet en cause son caractère universel. Ceci montre que cette théorie, uniquement basée sur des aspects géométriques, décrit assez mal les systèmes réels.

◆ Modèles basés sur la thermodynamique de percolation

Pour les noirs de carbone, le phénomène de percolation n'est pas seulement géométrique mais est très dépendant des interactions interfaciales entre la charge et la matrice. Les modèles thermodynamiques interprètent donc la percolation comme une « transition de phase ».

Mamunya [44, 45], dans son modèle de prédiction, a pris en compte les énergies de surface et les énergies interfaciales du polymère à l'état fondu. Il exprime la conductivité électrique du composite par :

$$\text{Log } \sigma = \text{Log } \sigma_c + (\text{Log } \sigma_m - \text{Log } \sigma_c) \left( \frac{\phi - \phi_c}{\phi_m - \phi_c} \right)^k \quad (I.2)$$

et :

$$k = \frac{(A - B\gamma_{pf})\phi_c}{(\phi - \phi_c)^n} \quad (I.3)$$

Avec :  $\sigma$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ), la conductivité électrique du CPC pour une concentration volumique de charge  $\phi$  ;  $\sigma_c$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ), la conductivité électrique à la concentration volumique de percolation  $\phi_c$  ;  $\sigma_m$  ( $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ), la conductivité électrique à la concentration de compaction maximale  $\phi_m$  ;  $\gamma_{pf}$  ( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ), l'énergie interfaciale entre le polymère et la charge ; A et B deux constantes.

L'énergie interfaciale est donnée par l'équation de Fowkes [46] :

$$\gamma_{pf} = \gamma_p + \gamma_f - 2\sqrt{\gamma_p \gamma_f} \quad (I.4)$$

Avec :  $\gamma_p$  et  $\gamma_f$ , respectivement les énergies de surface du polymère et de la charge ( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ).

D'après l'auteur, ce modèle est concluant pour des CPC à matrice thermoplastique chargée avec des noirs de carbone.

Sumita [47,48] utilise différemment le concept d'énergie interfaciale. Il fait l'hypothèse que lorsque la valeur d'énergie interfaciale totale ( $\Delta g$ ), résultant de l'introduction de charges dans

la matrice, atteint une valeur seuil universelle ( $\Delta g^*$ ), les particules coalescent et forment un réseau qui facilite la conduction électrique. Il en résulte que si l'énergie interfaciale spécifique entre la particule et la matrice est faible, la valeur  $\Delta g^*$  sera atteinte pour des concentrations de charges importantes et le volume de percolation sera élevé. Au contraire, une valeur interfaciale spécifique élevée induira un volume de percolation plus faible.

En accord avec les résultats de ses travaux, Sumita introduit également dans son modèle d'autres paramètres liés aux conditions de préparation des CPC. L'équation finale qu'il donne est de la forme :

$$\frac{1-V_c}{V_c} = \frac{3}{g^* R} \left\{ \left[ \gamma_c + \gamma_p - 2(\gamma_p \gamma_c)^{1/2} \right] \times \left( 1 - e^{-ct/\eta} \right) + K_0 e^{-ct/\eta} \right\} \quad (I.5)$$

Avec :  $V_c$ , la concentration volumique de charge à la percolation ;  $\gamma_c$  ( $\text{mN.m}^{-1}$ ), l'énergie de surface des particules de noir de carbone ;  $\gamma_p$  ( $\text{mN.m}^{-1}$ ), l'énergie de surface du polymère ;  $g^*$  ( $\text{mN.m}^{-1}$ ), l'énergie libre interfaciale ;  $K_0$  ( $\text{mN.m}^{-1}$ ), l'énergie interfaciale à  $t = 0$  (avant la phase de mélange) ;  $c$ , une constante tenant compte de la vitesse d'évolution de l'énergie interfaciale ;  $t$  (s), la durée de mélange des deux composants ;  $\eta$  (Pa.s), la viscosité de la matrice durant la préparation et  $R$  (m), le diamètre des particules.

Comme le décrivent les modèles présentés ci-dessus, la résistivité des CPC basés sur des charges carbonées ne dépend pas exclusivement du taux de charges. D'autres facteurs importants influent sur la valeur du volume de percolation :

- La nature des charges en terme de : taille, distribution des tailles, rapport de forme, type de structure, surface spécifique [49] ;
- Les interactions charge / charge ou charge / matrice, qui influent directement sur la « morphologie » de la dispersion [50,51] ;
- La présence ou non de phases dans la matrice qui ségrégent les charges [52] ;
- Les conditions de préparation du CPC [53] : température, viscosité [47] (voie solvant ou voie fondue), cisaillement (vitesse des vis).

### I.2.1.3 - Influence de la température

#### ◆ Comportement général des CPC

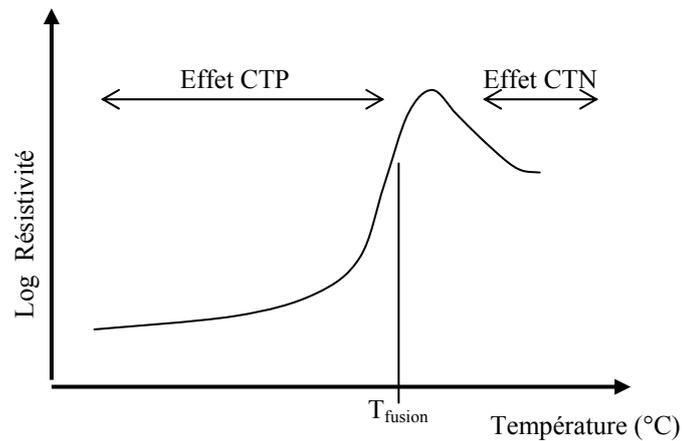
Lorsqu'un polymère est chargé de particules conductrices au-delà du seuil de percolation, sa conductivité électrique est dépendante des sollicitations mécaniques, thermiques, chimiques ou de tout autre phénomène pouvant modifier la distance inter-particulaire des charges.

L'augmentation (non linéaire) de la résistance électrique avec la température est appelée effet CTP (Coefficient de Température Positif). Pour les CPC, cet effet s'explique par l'addition de plusieurs phénomènes :

- Le coefficient de température des charges (négligeable) ;
- Le réarrangement des charges ;
- L'expansion volumique de la matrice (plus importante pour les polymères que pour les charges).

Les deux derniers points ont pour effet d'augmenter la distance inter-particulaire principalement au voisinage d'une transition de phase de la matrice (transition vitreuse, fusion...) [54]. L'augmentation de température réduit dans un premier temps la conduction ohmique (moins de contacts entre particules) au bénéfice de la conduction par effet tunnel. Dans un deuxième temps la conduction cesse totalement (switching). Il est à noter que le CTP est très influencé par la proximité du seuil de percolation (concentration de charges conductrices) et de la qualité des chemins de conduction (type de charge, interface...). L'effet CTP (représenté *Figure I.20*) est dépendant de tous les facteurs influant sur la percolation des charges. Il est donc difficile de décrire un modèle général des effets CTP (et CTN : Coefficient de Température Négatif) pour tous les CPC.

Au-delà de la température de fusion des CPC, apparaît la transition entre CTP et CTN. Ce phénomène est habituellement attribué à une agrégation des particules conductrices due à l'augmentation de la mobilité moléculaire qui favoriserait les interactions inter-particulaires. Ceci conduit à une diminution de résistivité.



**Figure I.20 :** Effet CTP et CTN dans les CPC

◆ Les théories de conduction

○ Conduction métallique

Les métaux n'ont qu'un type de porteurs de charges, les électrons. La conductivité des métaux est donnée de manière générale par l'équation :

$$\sigma = qn\mu \quad (I.6)$$

Avec :  $q$ , la charge d'un électron ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C) ;  $n$ , le nombre d'électron de valence par unité de volume ;  $\mu$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), la mobilité électronique. Le nombre d'électrons de valence ( $n$ ) est indépendant de la température. Par contre, l'augmentation de température fait décroître la mobilité du fait de l'augmentation de l'amplitude de l'agitation thermique des atomes. Ces mouvements aléatoires interfèrent avec le mouvement des électrons. En d'autres mots, la résistivité électrique augmente, presque linéairement et faiblement, avec la température. Le coefficient de dépendance de la résistivité électrique avec la température est communément appelé  $\alpha$  et est défini par :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = \alpha\Delta T \quad (I.7)$$

Où  $\Delta\rho/\rho$  est la variation de résistance électrique sur l'intervalle de température  $\Delta T$ .  $\alpha$  s'exprime en  $^{\circ}\text{C}^{-1}$  et vaut d'environ  $4.10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  pour la plupart des métaux purs. Pour le graphite, il est de  $5.10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  tandis que pour les semi-conducteurs purs, il est plus élevé, de l'ordre de  $6.10^{-2} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  [55].

○ Conduction par sauts (hopping)

Si les particules conductrices dans un composite granulaire du type métal-isolant ne sont pas en contact, une énergie d'activation est nécessaire pour produire une paire de charges (négative et positive) de sorte que celles-ci peuvent migrer de site en site. Le terme « hopping » se réfère au déplacement soudain d'un porteur de charge d'un site vers un autre voisin. Ce saut inclut généralement le passage d'une barrière de potentiel et une conduction par effet tunnel.

La dépendance en température de la conductivité dans les matériaux désordonnés peut être décrite par le modèle VRH (Variable Range Hopping). Ce mécanisme, proposé par Mott [56, 57], est une conduction par transport de charge assisté par les phonons. Les mouvements, dénommés hopping, des porteurs de charge se font soit d'un état énergétique vers un autre, soit d'un site vers un autre (site d'énergie égale). Si  $i$  et  $j$  sont respectivement l'état initial et final, le taux de transition  $\Gamma_{ij}$ , selon Mott est exprimé par :

$$\Gamma_{ij} = \nu_0 \exp(-2\alpha R_{ij}) \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right) \quad (I.8)$$

Avec  $\alpha$ , l'atténuation de la fonction d'onde ;  $R_{ij}$  (m), la distance de saut ;  $\Delta E_{ij}$  (J), la différence d'énergie entre les états ;  $k_B$ , la constante de Boltzmann ( $1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ) et  $\nu_0$ , une constante qui dépend de la force d'interaction entre le porteur de charge et les phonons. La description VRH peut être appliquée à différents porteurs de charge et bien sûr aux électrons.

Si l'interaction entre porteurs de charge est négligeable, la dépendance de la conductivité électrique avec la température s'exprime selon :

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma\right] \quad (I.9)$$

$\sigma_0$  est considéré comme une constante,  $T_0$  est la température caractéristique qui détermine l'activation thermique des sauts et  $\gamma$  est un exposant qui relate la dimensionnalité du phénomène de transport, avec :

$$\gamma = \frac{1}{(1+d)} \quad (I.10)$$

Où  $d$  vaut 1, 2 ou 3

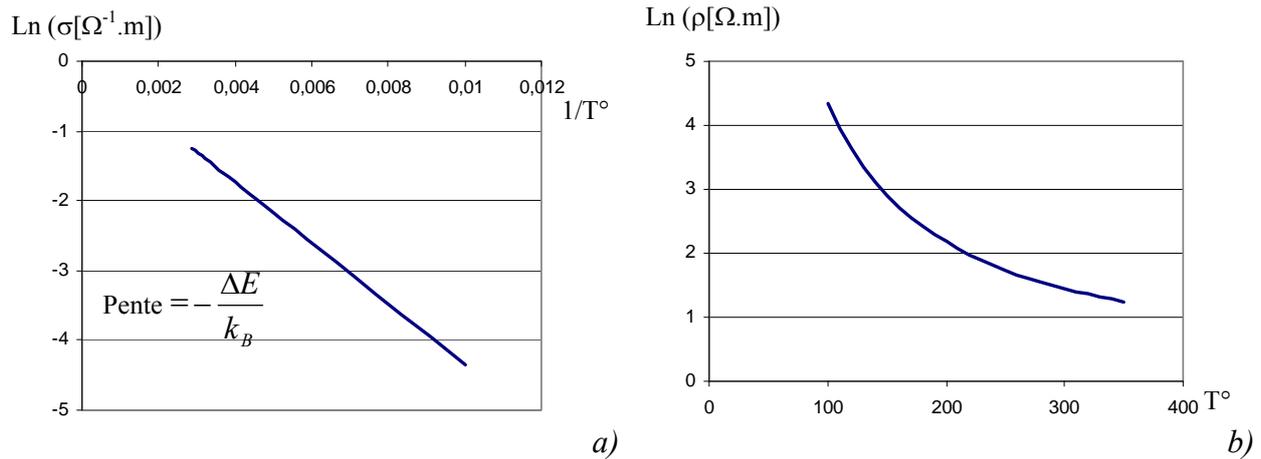
$T_0$  peut s'exprimer sous la forme d'une énergie d'activation selon :

$$T_0 = \frac{E_a}{k_B} \quad (I.11)$$

Un autre modèle proposé par Dyre [58, 59] et nommé « random free-energy barrier model » est également utilisé. Occasionnellement, le porteur de charge acquiert suffisamment d'énergie pour passer la barrière de potentiel et sauter vers un site voisin. La fréquence de saut entre un site  $i$  et un site  $j$  est exprimé selon :

$$\Gamma_{ij} = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (I.12)$$

Où  $\Delta E$  (eV) est la barrière énergétique à franchir ou énergie d'activation. Ce modèle permet d'exprimer  $\sigma(T)$  sous la forme de l'Equation I.9, l'exposant  $\gamma$  étant alors égal à 1. La dépendance de  $\sigma$  avec la température est alors une loi d'Arrhenius en  $1/T$  (Figure I.21). Pour un matériau semi-conducteur donné, la mesure de la conductivité électrique en fonction de la température donne accès à  $\Delta E$  et  $\sigma_0$ .



**Figure I.21** : Dépendance à la température (a) de la conductivité ou (b) de la résistivité électrique des semi-conducteurs

Pour résumer, la principale différence entre une conduction métallique et une conduction par « hopping » (cas similaire aux semi-conducteurs) est que la conductivité électrique du métal diminue avec la température tandis que celle des semi-conducteurs augmente. Pour déterminer le type de conduction d'un CPC, l'une des solutions consiste à connaître son comportement électrique en fonction de la température.

Pour un composite polyéthylène haute densité / noir de carbone (HDPE/CB, diamètre moyen des particules 28 nm), Yoon [51] trouve en appliquant le modèle « hopping » une pente de 0,358 correspondant à une énergie d'activation de 0,031 eV pour des mesures de conductivité effectuées entre 4 et 32 °C ( $\gamma = 1$ ). L'auteur justifie l'emploi d'un tel modèle par la présence probable, en surface des particules de noir de carbone, de groupes carboxyliques et hydroxyliques qui formeraient une « barrière » à la conduction classique même quand les particules semblent être en contact direct.

La valeur de l'exposant  $\gamma$ , sensé rendre compte de la dimensionnalité de la conduction, est très discutée. Peu d'études trouvent des valeurs entre 0,25 et 0,5, celles calculées sont souvent plus importantes. Mandal [60] détermine  $\gamma$  entre 0,65 et 0,78 selon le type de noir de carbone, pour un composite à matrice polystyrène faiblement chargé (<5 wt.-%), obtenu par voie solvant (xylène). Les températures d'activation calculées ( $T_0 = \Delta E/k_b$ ) sont de 19 et 27 K.

## I.2.2 - Propriétés mécaniques des CPC

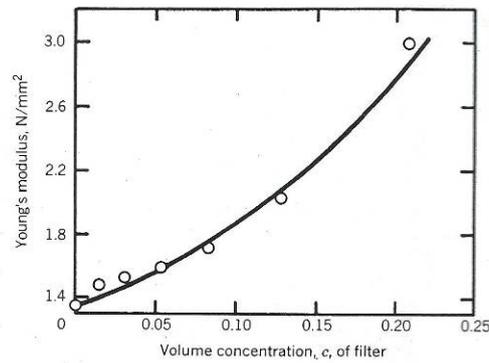
### I.2.2.1 - Généralités

Nous ne traiterons dans cette partie que de généralités sur le cas des composites à charges carbonées particulières.

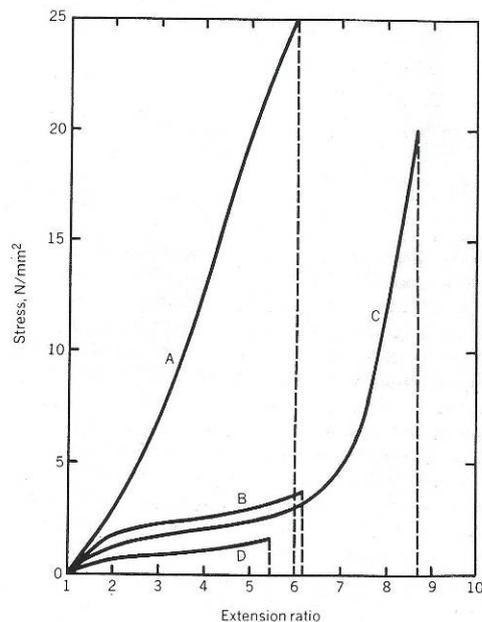
Dans le cas général, l'ajout d'une charge à une matrice polymère donne naissance à un « nouveau » matériau avec des propriétés mécaniques intermédiaires. Historiquement, les études sur les composites carbonés ont débuté par les caoutchoucs chargés. C'est dans ce contexte que les propriétés de renfort des noirs de carbone ont été mises en évidence : il y a augmentation du module d'Young (*Figure I.22*) et de la limite élastique avec l'introduction de charges. Les qualités des élastomères sont donc améliorées. Plusieurs facteurs liés aux charges influent sur ces propriétés renforçantes, dont [61] :

- Le taux de charge ;
- La surface spécifique ;
- La structure.

Ces deux derniers paramètres modifient très fortement les interactions charge / matrice et ont des répercussions directes sur le module élastique et l'allongement à la rupture. Une surface spécifique élevée du carbone offre plus de surface de contact avec le polymère et augmente l'adhésion. La structure de cette surface joue sur la qualité de l'adhésion (améliorée encore par la vulcanisation). Il est admis qu'un noir de carbone graphitisé (*Paragraphe II.1.2.1*) offrira de moins bonnes propriétés de renfort qu'un noir de carbone classique (*Figure I.23*).



**Figure I.22** : Module d'Young d'un élastomère en fonction du taux de charge en noir de carbone [62]



**Figure I.23** : Courbes contrainte-allongement typiques pour un élastomère contenant : A, du noir de carbone ; B, une charge inerte ; C, du noir de carbone graphitisé ; D sans charges [62]

Cet effet de renfort ne se retrouve pas forcément dans le cas des autres matrices polymères (non vulcanisées). Généralement, le module élastique augmente mais l'allongement à la rupture décroît de manière significative [65]. Là encore, la qualité du renfort est extrêmement liée à l'adhésion charge-matrice mais aussi à la qualité de la dispersion. Plus le composite (à matrice monophasée) est homogène, c'est-à-dire sans agglomération ni ségrégation de charges, meilleures sont les propriétés de renfort. Il est admis que la charge est un

« concentrateur de contraintes » et que son interface avec la matrice est un lieu préférentiel pour l'apparition et la croissance de fissures.

Concernant le calcul du module d'Young d'un composite selon son taux de charges, de nombreux modèles empiriques existent. Ils se limitent souvent aux faibles taux de charges. Nous pouvons citer en exemple le modèle de Guth et Simba valable pour les élastomères vulcanisés [63] :

$$E = E_0(1 + 2,5c + 14,1c^2) \quad (I.13)$$

Avec :  $E_0$  (MPa), le module de la matrice et  $c$ , la concentration de charges.

La diminution de l'élongation à la rupture, très généralement observée pour les CPC (essentiellement due à un effet d'interface), fait également l'objet de modélisations. Le modèle le plus connu est celui de Nielsen [64] :

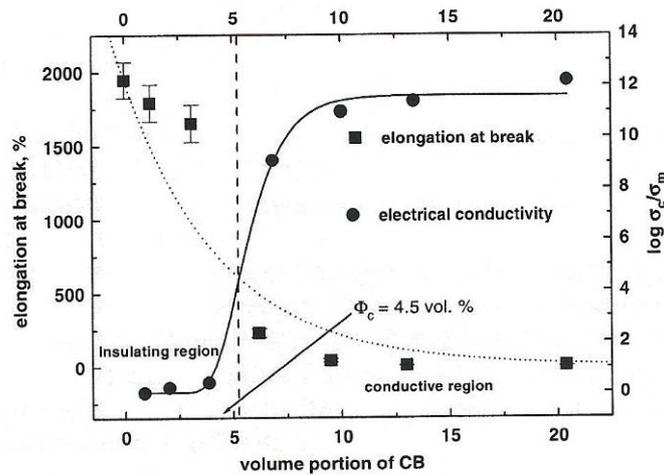
$$\frac{\varepsilon_{b,c}}{\varepsilon_{b,m}} = 1 - \phi_f^{1/3} \quad (I.14)$$

Avec :  $\varepsilon_{b,c}$ , l'allongement à la rupture du composite ;  $\varepsilon_{b,m}$ , l'allongement à la rupture de la matrice et  $\phi_f$ , la fraction volumique de charge.

Ce modèle est valide pour des particules sphériques et suppose une adhésion parfaite entre les phases. L'application est donc très restreinte et ce modèle est souvent remis en question du fait notamment de la géométrie complexe des charges.

### I.2.2.2 - Percolation mécanique

Un parallèle entre propriétés électriques et mécaniques est parfois recherché. Novak [65] a notamment étudié les propriétés électriques et mécaniques de composites à base de polyéthylène haute densité (PEHD) et noir de carbone (Vulcan XC-72R). Il a ainsi mis en évidence un lien entre l'allongement à la rupture et les propriétés électriques de CPC contenant des taux de noir de carbone variables (*Figure I.24*).



**Figure I.24** : Conductivité électrique (●) et allongement à la rupture (■) en fonction du taux de charges pour un composite PEHD/CB [65]

L'auteur explique le lien entre les deux grandeurs par la constitution d'un réseau tridimensionnel de charges formant un chemin traversant le matériau. Ce réseau (à partir de la concentration de percolation) permet d'une part le passage du courant et d'autre part constitue une chaîne tridimensionnelle « faible » d'où apparaissent et croissent les fissures provoquant la rupture du composite. Un modèle alternatif à celui de Nielsen est proposé [66] :

$$\varepsilon_{b,c} = \varepsilon_{b,m} \exp\left(-\frac{\phi_f}{\phi_c}\right) \quad (I.15)$$

Avec :  $\varepsilon_{b,c}$ , l'allongement à la rupture du composite ;  $\varepsilon_{b,m}$ , l'allongement à la rupture de la matrice ;  $\phi_f$ , la fraction volumique de charge et  $\phi_c$ , la concentration de percolation. Ce modèle est présenté Figure I.24 (trait en pointillés).

La coïncidence entre percolation mécanique et percolation électrique a été observée par Novak dans d'autres systèmes, notamment des polyuréthanes chargés avec des graphites ou des billes d'argent [67]. Dans ces cas, il est montré que le modèle correspondant à l'Equation I.15 rend mieux compte de la réalité que celui proposé auparavant par Nielsen.

### I.2.3 - Propriétés piezorésistives des CPC

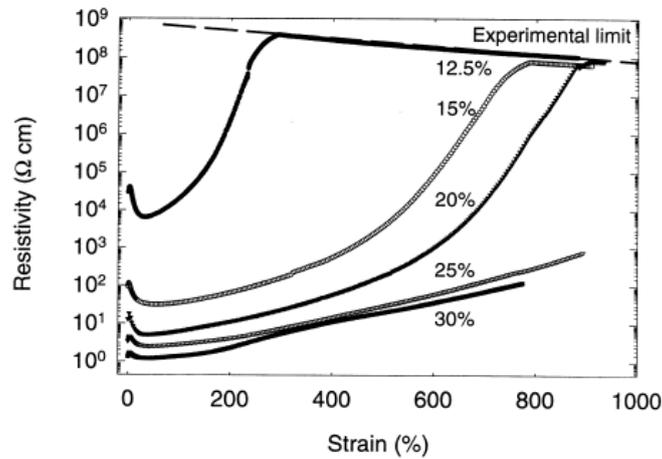
Un matériau piezorésistif voit varier sa résistance électrique avec la charge qui lui est appliquée. Ce changement de conduction électrique est, soit le fait d'un changement géométrique, soit le fait d'une variation de sa résistivité (caractéristique intrinsèque). Comme tout conducteur électrique, les CPC possèdent des propriétés piezorésistives qui ont été décrites par plusieurs auteurs recherchant le plus souvent un emploi potentiel de leur composite en tant que capteur. Les métaux et semi-conducteurs faisant de très bons capteurs pour de faibles allongements, la propriété recherchée chez les CPC est principalement un allongement élastique important. C'est pour cela que l'effet piezorésistif n'est étudié presque exclusivement que dans le cas des CPC à matrice élastomère (thermoplastique ou non).

Knite [68] a étudié la piézorésistivité d'un polyisoprène (caoutchouc synthétique) chargé au noir de carbone afin de l'utiliser en tant que capteur de contrainte/pression. Le composite est vulcanisé sous forme d'une plaque de 1 mm d'épaisseur puis découpé en éprouvettes pour la caractérisation électromécanique. Les contacts électriques sont assurés par le collage d'électrodes de cuivre. La sensibilité à l'allongement est maximale pour un taux de charges de 10 mp (mass part : fraction massique). Pour ce taux de noir de carbone, la résistance de l'échantillon augmente, non linéairement, de quatre ordres de grandeur pour un allongement de 40%. L'auteur explique cette très forte sensibilité par la proximité du seuil de percolation. La très haute élasticité du polyisoprène fait, qu'après déformation (jusqu'à 40%) l'échantillon reprend ses dimensions initiales. Les mesures de résistance pendant la déformation ne montrent qu'un très faible hystérésis.

Flandin [69] a traité le cas d'un éthylène-octène (EO) chargé avec différentes charges carbonées dont : Conductex 975U (diamètre des particules, 21 nm ; DBPA, 170 ; surface spécifique, 242 m<sup>2</sup>/g) et Printex 30 (diamètre des particules, 27 nm ; DBPA, 102 ; surface spécifique, 80 m<sup>2</sup>/g). L'EO est un thermoplastique possédant des propriétés mécaniques proches de celles d'un élastomère. La matrice et la charge sont malaxées à chaud puis pressées en plaques en vue de la caractérisation électromécanique.

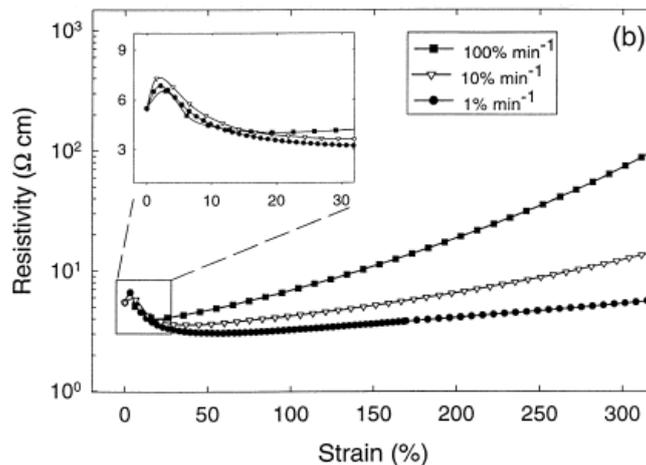
L'influence du taux de charges (Conductex 975U, de 12,5% à 30% en volume) sur les propriétés électromécaniques a été étudiée (*Figure I.25*). Comme pour l'étude citée précédemment, la sensibilité est maximale pour des taux de charges immédiatement au dessus du seuil de percolation (évalué à 12% en volume) et tous les composites possèdent un

comportement piézorésistif. Cependant, les faibles taux de charges présentent une résistivité initiale élevée.



**Figure I.25 :** Influence de la concentration de noir de carbone sur la résistivité électrique d'éprouvettes sous contrainte [70]

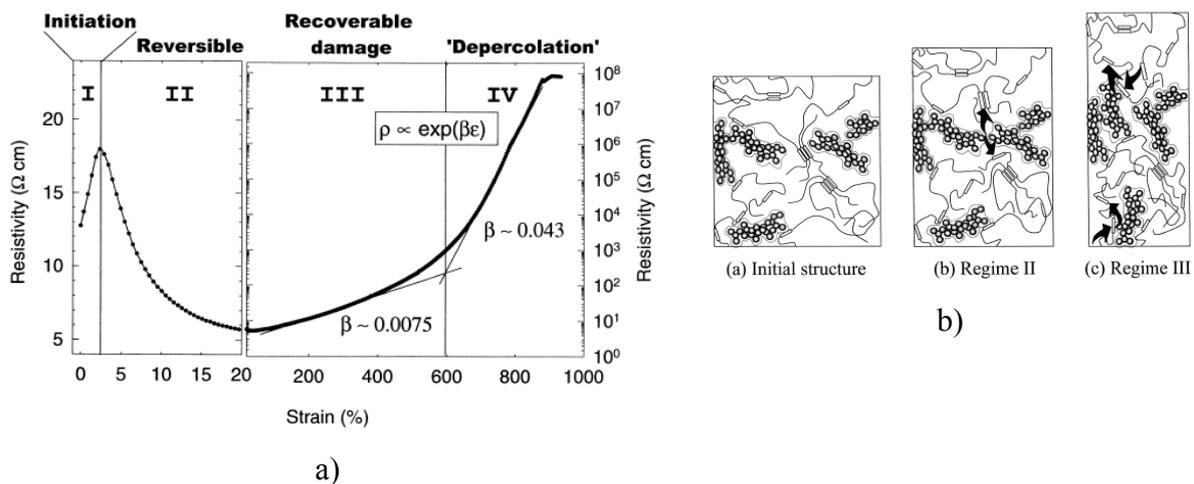
L'auteur fait un compromis en utilisant dans la suite de son étude un composite contenant 20% en volume de charges. La résistivité électrique ne dépend pas linéairement de l'allongement, la courbe présente une forme complexe présentée *Figure I.26*.



**Figure I.26 :** Résistivité électrique d'un composite (20 %vol CB) en fonction de l'allongement et de la vitesse de sollicitation [70]

Comme le montre la *Figure I.27*, l'auteur observe 4 régimes consécutifs lors de l'allongement. Le premier régime (I, allongement < 2,5%) est attribué à la rupture d'une partie du réseau conducteur et est considéré comme la phase d'initiation au deuxième régime (II, allongement compris entre 2,5% et 20%). Dans cette zone, l'auteur explique la baisse de résistivité par un réarrangement réversible des agrégats entre eux et des chaînes. Dans la troisième zone (III, allongement compris entre 20% et 600%), il y a rupture des jonctions rigides de l'éthylène-octène tandis que les chaînes souples permettent encore le réarrangement des agrégats. Dans le quatrième régime (IV, allongement > 600%) il y a rupture des agrégats et donc dé-percolation du réseau conducteur.

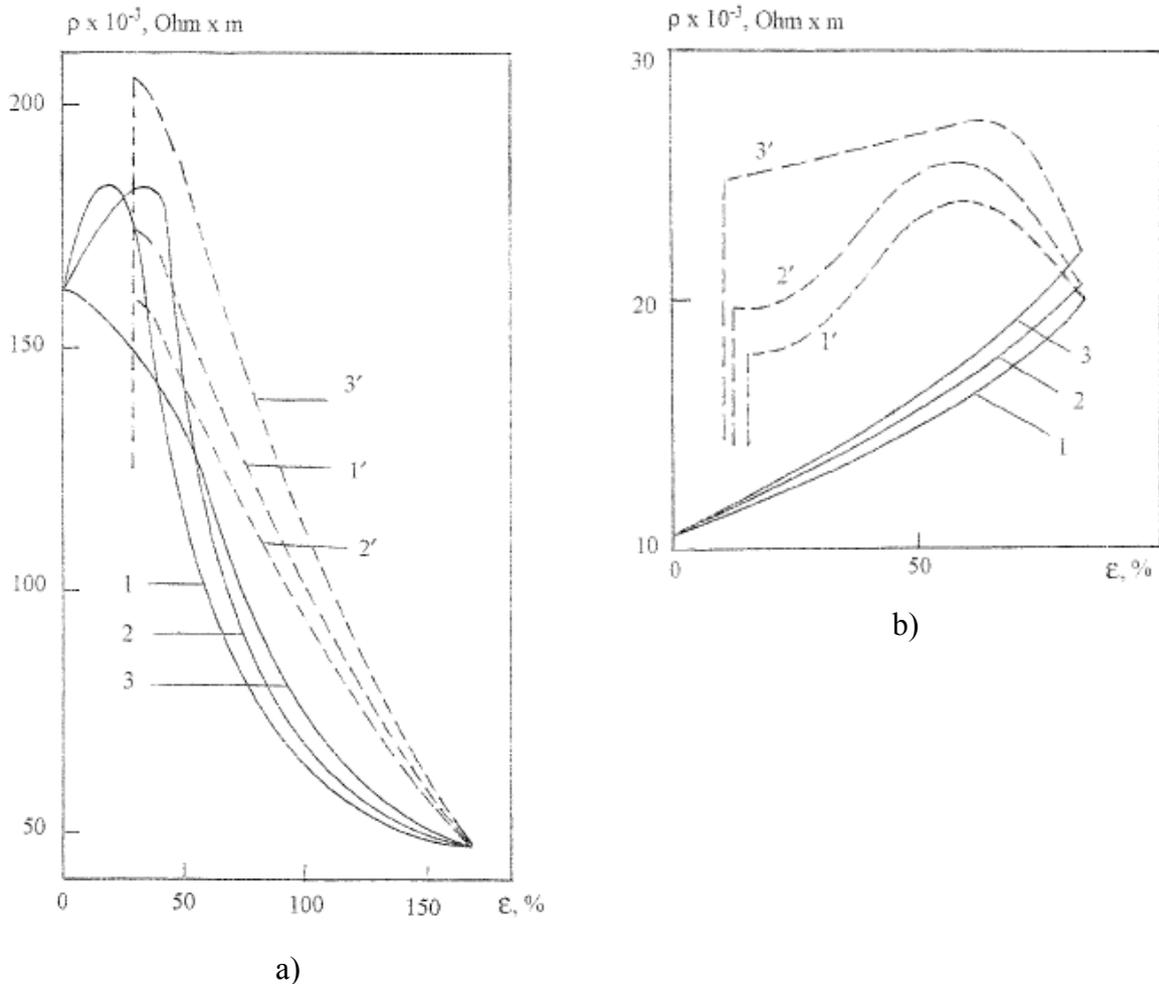
L'auteur explique plus globalement ce comportement par les fortes interactions entre la matrice et la charge d'une part et d'autre part le fait que le noir de carbone est hautement structuré.



**Figure I.27 :** (a) Modélisation et (b) représentation schématique du comportement électromécanique d'un composite contenant 20 vol.-% de noir de carbone [70]

Le même type de comportement a été observé par Aneli [71] qui a étudié des polysiloxanes vulcanisés chargés au noir de carbone. Pour des faibles concentrations de charges, mais au dessus de la percolation, le comportement électromécanique des éprouvettes (plaques) est singulier (*Figure I.28 a*). L'auteur explique cela par le fait que, lors de l'allongement d'un composite avec un faible taux de charges, il y a rétrécissement de la section et donc alignement/resserrement des chaînes polymériques. Ceci a pour effet de mettre des portions de chaînes constituées de particules de noir de carbone en contact. L'apparition de ces nouvelles chaînes conductrices provoque dans un premier temps une baisse de résistivité.

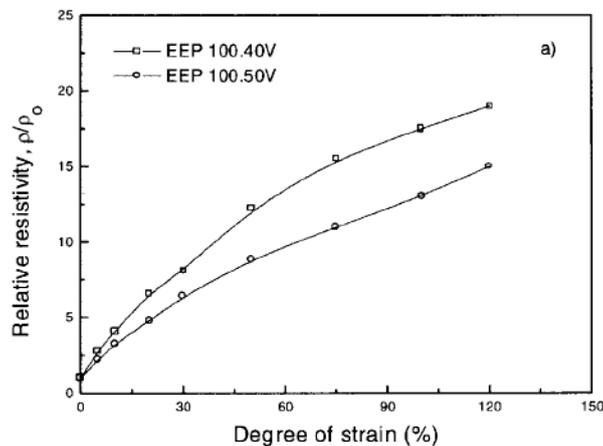
Dans un deuxième temps, la qualité des contacts entre les particules diminue et le réseau dépercolle. Là encore, cette propriété singulière est expliquée par les très fortes interactions, dues à la vulcanisation, entre la matrice et la charge. Par contre, pour des échantillons plus chargés (*Figure I.28 b*), le comportement est plus linéaire. Lors de l'allongement, la probabilité de former de nouveaux chemins conducteurs est faible. Dans ce cas, la dégradation des contacts électriques l'emporte sur la création de nouveaux chemins.



**Figure I.28** : Dépendance de la résistivité à l'allongement pour un composite contenant a) 40 mp et b) 60 mp. Taux de déformations : 1) 0,84 mm/s ; 2) 2,5 mm/s ; 3) 5 mm/s [71]

Das [72] a étudié le cas d'un ethyl-vinyl-acétate (EVA, Levaprene® 450, 45% VA) chargé avec du Vulcan® XC-72 (Cabot). Deux composites (28,6 wt.-% et 33,3 wt.-% de charges) obtenus par voie fondue sont préparés et testés électromécaniquement (*Figure I.29*). Il a été observé que la résistivité de l'échantillon augmente rapidement et presque linéairement avec

l'allongement. Jusqu'à 20 % d'allongement, le facteur de jauge (K) est d'environ 20. Ensuite, la sensibilité est plus faible : K est de l'ordre de 10. L'auteur explique là encore ces deux comportements par la compétition entre le rapprochement des chaînes (dû au rétrécissement de la section) et la dé-percolation du réseau conducteur.



**Figure 1.29 :** Effet de l'allongement sur la conductivité électrique de composites EVA contenant 28,6 wt.-% (40 mp) et 33,3wt.-% (50 mp) de noir de carbone.

#### I.2.4 - Conclusion, applications des CPC

Historiquement, les premières applications des CPC, dans les années 1950, sont la dissipation des charges électrostatiques (ESD) [73] et la protection contre les interférences électromagnétiques, que ce soit sous forme d'écran de protection (revêtement) ou en tant que liaison souple entre éléments d'autres natures (joints d'étanchéité conducteurs).

La sensibilité de la résistivité des CPC vis-à-vis de leur environnement permet de les utiliser pour d'autres applications dites « intelligentes ». Ce sont ces nouvelles applications qui font l'objet des recherches actuelles.

La dépendance de leur résistivité en fonction de la température trouve des applications en tant que capteur de température et éléments chauffants autorégulés [74].

Les CPC sont aussi de très bons capteurs de vapeur de solvant (dont humidité [75]) et font partie des capteurs composant les « nez artificiels » [76].

Nous avons vu dans ce chapitre que ces matériaux possèdent une très grande sensibilité aux contraintes mécaniques ce qui permet potentiellement de les utiliser en tant que capteur de force.

### **I.3 - Conclusion**

L'étude bibliographique nous a d'abord permis de passer en revue les familles de capteurs utilisées dans des applications textiles ou s'y rapprochant, puis de rappeler des notions importantes concernant les propriétés générales des composites polymères conducteurs.

Les capteurs à fibre optique sont les plus utilisés pour la mesure sur structures souples et très déformables, mais sont peu adaptés à notre cas du fait des rayons de courbures qu'impose la toile lorsqu'elle est pliée dans le sac à voile. Il en est de même pour les jauges métalliques classiques, même utilisées en montage « Omega ». Le domaine des « vêtements intelligents » ou plus généralement des « structures textiles intelligentes » semble apporter un début de réponse à notre problème avec l'utilisation de composites conducteurs électriques aux propriétés intéressantes.

Les CPC, dont nous avons parlé longuement dans la seconde partie de ce premier chapitre, semblent offrir des propriétés piézorésistives intéressantes. Etant à base de polymère, ils offrent un comportement mécanique en accord avec l'application visée. Ce comportement électromécanique est principalement lié aux propriétés de la matrice, de la charge et à leurs proportions respectives.

Dans les travaux pris en exemple, l'interface entre le capteur et la toile pose problème. Elle est soit quasiment inexistante (cas des fibres optiques tissées) soit créée par l'ajout de colle. L'étude de DeRossi apporte une réponse intéressante, l'interface est créée lors de la « synthèse » du capteur.

Les chapitres suivants de cette étude s'inspirent de ces constatations pour répondre au problème qui nous est posé.

## Références bibliographiques

- [1] Aerazur, "Notice descriptive et de fonctionnement du parachute dorsal", Document interne, 2004
- [2] Knacke T.W., "Parachute recovery systems, design manual", Para Publishing, Santa Barbara, California, Chapter 6-50, 1992
- [3] Heinrich H.G., Noreen R.A., "Stress measurements on inflated model parachutes", The AIAA 4<sup>th</sup> Aerodynamic Deceleration Systems Conference, Palm Springs, Calif., May 21-23, 1973
- [4] Heinrich H.G., Saari D.P., "Exploratory parachute canopy stress measurements during inflation and at steady state", The AIAA 5<sup>th</sup> Aerodynamic Deceleration Systems Conference, Albuquerque, N. Mex., Nov 17-19, 1975
- [5] Asch G., "Les capteurs en instrumentation industrielle", 5th Edition, Dunod, Paris, Chapitre 3.2, 2000
- [6] Garrard W.L., Konicke T.A., "Stress measurements in bias-constructed parachute canopies during inflation and steady state", The AIAA 7<sup>th</sup> Aerodynamic Decelerator and Balloon Technology Conference, San Diego, Calif., October 21-23, 1981
- [7] Garrard W.L., Konicke M.L., Wu K.S., Muramoto K.K., "Measured and calculated stress in a ribbon parachute canopy", The AIAA 8<sup>th</sup> Aerodynamic Decelerator and Balloon Technology Conference, Hyannis, MA, April 2-4, 1984
- [8] Render A.B., Bradley P.D., "The development of a parachute strain measurement technique", American Institute of Aeronautics and Astronautics, 86-2469, 194-201, 1986
- [9] El-Sherif M.A., "Smart composite with embedded sensors for in-situ monitoring and diagnostic systems", Mat. Tech., 9, 141-144, 1994
- [10] Radhakrishnan J., El-Sherif M.A., "Analysis on spatial intensity modulation for fiber-optic sensor application", J. Optical Fiber Technology, 2(1), 114-126, 1996
- [11] El-Sherif M.A., Fidanboyly K., El-Sherif D., Gafsi R., Yuan J., Richards K., Lee K., "A novel fiber optic system for measuring the dynamic structural behaviour of parachutes", Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 11, 2000
- [12] Yang D., Tao X., Zhang A., "Optical response of FBG sensors under deformations", Smart fibres, fabrics and clothing, Xiaoming Tao, Woodhead Publishing, Cambridge England, 2001
- [13] Radhakrishnan J., El-Sherif M.A., "Analysis on spatial intensity modulation for fiber-optic sensor applications", Optical Fiber Technology, 2, 114-126, 1996

- [14] El-Sherif M.A., "Integration of fibre optic sensors and sensing networks into textile structures", *Wearable electronics and photonics*, Woodhead publishing, X.M. Tao, Chapitre 6, 105-135, 2005
- [15] WACKER « ELASTOSIL® LR 3162 A, B », version 6.00 / 04-12-2006
- [16] Lorussi F., Scilingo E. P., Tesconi M., Tognetti A., DeRossi D., "Strain sensing fabrics for hand posture and gesture monitoring", *IEEE Transaction on Information Technology in Biomedicine*, 9(3) 372-381, 2005
- [17] Lorussi F., Rocchia W., Scilingo E. P., Tognetti A., DeRossi D., "Wearable, redundant fabric-based sensor arrays for reconstruction of body segment posture", *IEEE Sensors Journal*, 4(6), 807-818, 2004
- [18] Bartalesi R., Carbonaro N., Lorussi F., Tesconi M., Tognetti A., Zupone G., DeRossi D., "Smart textiles: Toward a wearable motion capture system", *Ninth International Symposium on the 3D analysis of Human Movement*, June 28-30, 2006, Valenciennes, France
- [19] Asch G., "Les capteurs en instrumentation industrielle", 5th Edition, Dunod, Paris, Chapitre 8.6, 2000
- [20] Wojkiewicz J.L., Fauveaux S., Miane J.L., "Electromagnetic shielding properties of polyaniline composites", *Synthetic Metals*, 135-136, 127-128, 2003
- [21] Mattes B.R., "Electronic textiles based on intrinsically conducting polymer fibre", *Workshop Regarding Smart Textiles*, June 25, 2004, Ghent, Belgium.
- [22] Kim B., Koncar V., Dufour C., "Electrical, morphological and electromechanical properties of conductive polymer fibers (yarns)", *Intelligent textiles and clothing*, Woodhead Publishing, H. R. Mattila, Chapter 16, 308-323, 2006
- [23] Kim B., "Création et réalisation de nouvelles fibres textiles conductrices", *Thèse de doctorat*, Université de Haute Alsace, 27 Avril 2005
- [24] Park S., Jayaraman S., "Smart clothes: reality or magic?", *School of Polymer, Textile & Fiber Engineering*, Atlanta, Georgia, USA, november, 24, 2004
- [25] Du W., Tao X.M., Tam H.Y., Choy C.L., "Fundamentals and application of optical fiber Bragg grating sensors to textile structural composites", *Composite Structures*, 42, 217-229, 1998
- [26] Ferdinand P., "Optical fibre sensors for the structural part life cycle monitoring", *Conférence OCEAN<sup>2</sup>*, Nantes, France, 5-6 Mai, 2004
- [27] Voet M., Reinhardt W., Ecke W., Jones J., "Geodetect: a new step for the use of fibre Bragg grating technology in soil engineering", *17th International Conference on Optical Fibre Sensors*, 214-217, mai 2005

- [28] Van Schoor M.C., Lengyel A., Muller G.J., Du Plessi A.J., "Method and device for measuring strain using shape memory alloy materials", United States Patent No.: US 6,550,341 B2, 2003
- [29] Callister W.D., "Materials science and engineering: an introduction", John Wiley & Sons, Inc. 3<sup>rd</sup> edition, 516, 1994
- [30] Flandin L., "Etude expérimentale et modélisation microstructurale de l'évolution des propriétés électriques d'un matériau composite en cours de déformation", Thèse de doctorat, 2 février 1998
- [31] Donnet J-B., Bansal R-C., Wang M-J., "Carbon black, Second edition", Chapter 3, 89-174, Marcel Dekker, New York, 1993
- [32] Stauffer D., "Introduction to percolation theory", Taylor, and Francis, London, 1985
- [33] Skotheim T. A., Elsenbaumer R. L., Reynolds J. R., Handbook of Conducting Polymers, 2nd Ed. Edited by Marcel Dekker, Inc. 467-530, 1998
- [34] Kirkpatrick S., "Percolation and conduction", Reviews of Modern Physics, 45(4), 574-588, 1973
- [35] Lux F., "Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials", Journal of Materials Science 28, 285-301, 1993
- [36] Mamunya Ye. P., Davydenko V. V., Pissis P., Lebedev E. V., "Electrical and thermal conductivity of polymers filled with meatl powders", European Polymer Journal, 38, 1887-1897, 2002
- [37] De Gennes P-G., "La percolation, un concept unificateur", La recherche, 72, 919, 1976
- [38] McCullough R. L., "Generalized combining rules for predicting transport properties of composite materials", Composites Science and Technology, 22, 3-21, 1985
- [39] Krupa I., Chodak I., "Physical properties of thermoplastic/graphite composites", Europ Polym J., 37, 2159-2168, 2001
- [40] Krupa I., Novak I., Chodak I., "Electrically and thermally conductive polyethylene/graphite composites and their mechanical properties", Synth. Met.,145, 245-252, 2004
- [41] McGeary R. K., "Mechanical packing of spherical particles", Journal of American Ceramic Society, 44, 513-522, 1961.
- [42] Zallen R., "The physics of amorphous solids", Wiley, New York, Chapter 4, 1983
- [43] Heaney M., "Measurement and interpretation of nonuniversal critical exponents in disordered conductor-insulator composites", Physical Review B, 52(17), 477-480, 1995

- [44] Mamunya E., Davidenko V., Lebedev E., "Effect of polymer-filler interface interactions on percolation conductivity of thermoplastics filled with carbon black", *Composite Interfaces*, 4(4), 169-176, 1997
- [45] Mamunya Ye., "Morphology and percolation conductivity of polymer blends containing carbon black", *J. Macromol. Sci. Phys. B38*, 615-622, 1990
- [46] Fowkes F., "Attractive forces at interfaces", *Journal of industrial and Engineering Chemistry*, 56(12), 40-52, 1964
- [47] Sumita M., Abe H., Kayaki H., Miyasaka K., "Effect of melt viscosity and surface tension of polymers on the percolation threshold of conductive-particle-filled polymeric composites", *J. Macromol. Sci. Phys. B25*, 171-184, 1986
- [48] Sumita M., Sakata K., Asai S., Miyasaka K., Nakagawa H., "Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black", *Polymer Bulletin* 25, 265-271, 1991
- [49] Flandin L., Chang A., Nazarenko A., Hiltner A., Bear E., "Effect of strain on the properties of an ethylene-octene elastomer with conductive carbon filler", *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 894-905, 2000
- [50] Miyasaka K., Watanabe K., Jojima E., Aida H., Sumita M., Ishikawa K., "Electrical conductivity of carbon-polymer composites as function of carbon content", *Journal of Materials Science*, 17, 1610-1616, 1982.
- [51] Yoon H., Kwon K., Nagata K., Takahashi K., "Changing the percolation threshold of a carbon black/polymer composite by a coupling treatment of the black", *Carbon*, 42, 1877-1879, 2004
- [52] Feller J-F., Linossier I., Levesque G., "Conductive Polymer Composites (CPCs): Comparison of electrical properties of Poly(ethylene-co-ethyl acrylate)-carbon black with poly(butylenes terephthalate)/poly(ethylene-co-ethyl acrylate)-carbon black", *Polymers for Advanced Technologies*, 13, 714-724, 2002
- [53] Das N., Chaki T., Khastgir D., "Effect of processing parameters, applied pressure and temperature on the electrical resistivity of rubber-based conductive composites", *Carbon*, 40, 807-816, 2002
- [54] Droval G., "Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs électrique et thermique", Thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud, Juin 2006
- [55] [http://library.thinkquest.org/10784/tempcoeffs\\_resistivity.html](http://library.thinkquest.org/10784/tempcoeffs_resistivity.html), Juin 2007
- [56] Mott N.F., "Transport in disordered materials", *Physical Review Letters*, 7, 31, 466-467, 1973
- [57] "Electronic and structural properties of amorphous semiconductors", Mott N.F., Chapitre 1, P. G. Le Comber and J. Mort Eds., Academic Press, London, 1973

- [58] Dyre J.C., "Studies of ac hopping conduction at low temperatures", *Physical Review B*, 49, 17, 11709-11720, 1994
- [59] Dyre J.C., Schroder T.B., "Hopping models and ac universality", *Physical Status Solidi B*, 230, 1, 5-13, 2002
- [60] Mandal P., Neumann A., Jansen A.G.M., Wyder P., "Temperature and magnetic-field dependence of the resistivity of carbon-black polymer composites", *Physical Review B*, 55, 1, 452-456, 1997
- [61] "Rubber compounding, chemistry and applications", Brendan Rodgers, Chapter 6: "Carbon black", Wampler W.A., Carlson T.F., Jones W.R., 2004
- [62] "Encyclopedia of polymer science and engineering", Volume 5, "Elasticity", Queslel J.P., Mark J.E., 2003
- [63] Wypych G. "Handbook of fillers", "Chapter 8: The effect of fillers on the mechanical properties of filled materials", 2<sup>nd</sup> Edition Toronto, 2000
- [64] Nielsen R. "Mechanical properties of polymers and composites 2", Marcel Dekker, New-York, 1974
- [65] Novak I., Krupa I., Janigova I., "Hybrid electro-conductive composites with improved toughness filled by carbon black", *Carbon*, 43, 841-848, 2005
- [66] Chodak I., Krupa I., "Percolation effect and mechanical behavior of carbon black filled polyethylene", *J Matter Sci Lett*, 18(18), 1457-1459, 1999
- [67] Novak I., Krupa I., Chodak I., "Investigation of the correlation between electrical conductivity and elongation at break in polyurethane-based adhesives", *Synthetic metals*, 131, 93-98, 2002
- [68] Knite M., Teteris V., Kiploka A., Kaupuzs J., "Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials", *Sensors and actuators A*, 110, 142-149, 2004
- [69] Flandin L., Chang A., Nazarenko S., Hiltner A., Baer., "Effect of strain on the properties of an ethylene-octene elastomer with conductive carbon fillers", *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 894-905, 2000
- [70] Flandin L., Hiltner A., Baer E., "Interrelationships between electrical and mechanical properties of a carbon-filled ethylene-octene elastomer", *Polymer* 42, 827-838, 2001
- [71] Aneli J.N., Zaikov G.E., Khananashvili L.M., "Effect of mechanical deformations on the structurization and electric conductivity of electric conducting polymer composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 601-621, 1999

[72] Das N.C., Chaki T.K., Khastgir D., "Effect of processing parameters, applied pressure and temperature on the electrical resistivity of rubber-based conductive composites", *Carbon*, 40, 807-816, 2002

[73] "Plastics additives and modifiers handbook", 615, 961, Edenbaum J. ed, New York, Van Nostrand Reinhold, 1992

[74] Feller J.F., Linossier I., Grohens Y., "Conductive polymer composites: comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties", *Materials Letters*, 57, 64-71, 2002

[75] Barkauskas J., "Investigation of conductometric humidity sensors", *Talanta*, 44, 1107-1112, 1997

[76] Yong Shin Kim, Seung-Chul Ha, Yoonseok Yang, Young Jun Kim, Seong Mok Cho, Heasik Yang, Youn Tae Kim, "Portable electronic nose system based on the carbon black-polymer composite sensor array", *Sensors and Actuators B*, 108, 285-291, 2005

Chapitre II :  
Les composites polymères conducteurs étudiés

## Chapitre II : Les composites polymères conducteurs étudiés

Ce deuxième chapitre est consacré à la réalisation d'un composite polymère conducteur (CPC) utilisable en tant que capteur piezorésistif adapté aux structures textiles. Nous passerons tout d'abord en revue les différents matériaux utilisés et les résultats des analyses les concernant. Dans un second temps, nous décrirons les méthodes adoptées pour la préparation des composites puis les techniques de caractérisation physico-chimiques employées. La troisième partie présente les résultats des analyses concernant les CPC. Ces investigations doivent aboutir à la préparation d'un composite aux propriétés en rapport avec l'application visée. Ce deuxième chapitre débouchera sur un mode opératoire en partie optimisé pour la réalisation d'un capteur d'allongement basé sur un CPC.

### II.1 - Les matériaux employés

L'objectif de cette section est de présenter les matériaux employés lors de cette étude. Dans un premier temps, nous décrivons la matrice polymère puis nous détaillons la charge conductrice employée.

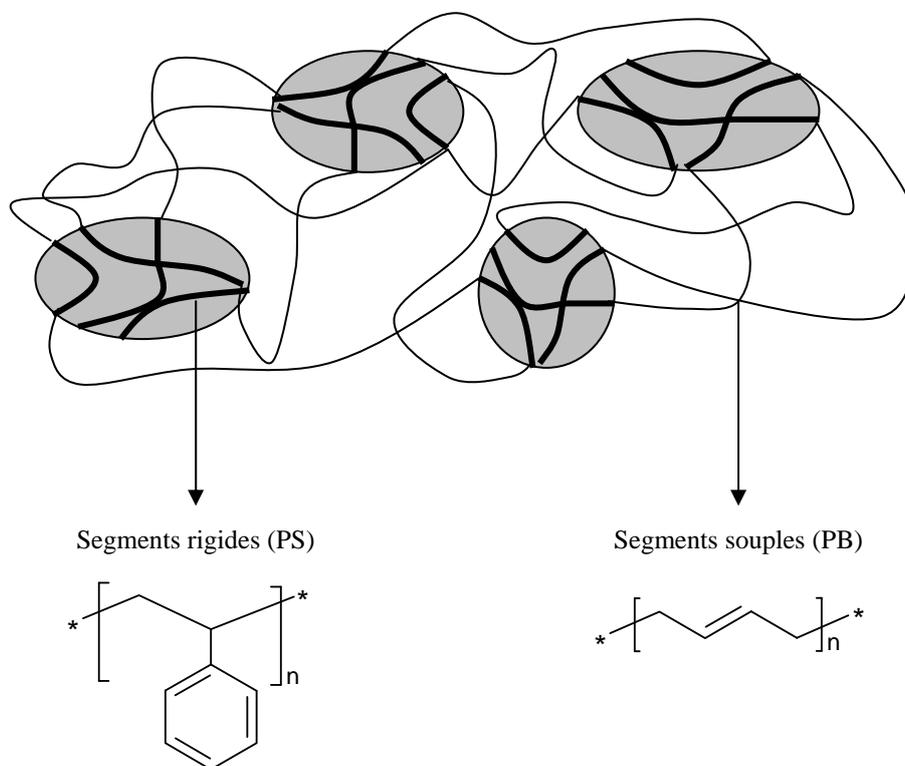
#### II.1.1 - La matrice polymère

##### II.1.1.1 - Généralités sur les élastomères thermoplastiques styréniques

Les styrène-butadiène-styrènes (SBS) sont des élastomères thermoplastiques (TPE) obtenus par copolymérisation de chaînes de polybutadiène (PB) souples reliées entre elles par des chaînes de polystyrène (PS) rigides, le plus souvent agglomérées. Ces chaînes rigides agissent comme des ponts de réticulation (*Figure II.1*). Le SBS est un copolymère tribloc A-B-A. C'est la forme copolymère séquencé du caoutchouc SBR (styrène-butadiène rubber), et ses propriétés sont dans l'ensemble identiques à celles de son « cousin » vulcanisable.

Les propriétés des produits commerciaux, varient fortement en fonction de :

- La morphologie des chaînes macromoléculaires (linéaires, branchées...);
- La longueur des segments ;
- Le rapport des segments rigides et souples.



**Figure II.1** : Schématisation de la structure d'un SBS

Nous savons d'une manière générale que le mélange de deux polymères immiscibles ou peu miscibles conduit à une « macroséparation » de phases donnant lieu à la co-existence des deux phases chacune riche en l'un des deux polymères de base. Dans le cas des copolymères blocs, la liaison chimique existant entre les différents blocs va limiter cette séparation de phase et conduire à des domaines de taille nanoscopique. On parle alors de microséparation de phases. Pour les copolymères blocs, les microdomaines s'organisent de manière régulière pour former des structures périodiques. Les morphologies les plus couramment obtenues sont présentées *Figure II.2*.

<b>Blue domains: A block</b>	
<b>Volume fraction of A block</b>	0-21%                      21-33%                      33-37%                      37-50%

*Figure II.2 : Effet de la composition du copolymère à blocs A-B sur la morphologie [1]*

Les « mélanges » (ou compounds) commerciaux contiennent généralement des additifs pour :

- Augmenter la stabilité, notamment vis-à-vis de la température et des UV ;
- Augmenter la stabilité au feu ;
- Permettre une éventuelle coloration ;
- Baisser les coûts.

Nous pouvons citer quelques propriétés générales des SBS [2] :

- L'absorption d'eau est très limitée, de l'ordre de 0,1% à 0,4% après 24 heures d'immersion à température ambiante.
- Les coefficients de dilatation sont de l'ordre de  $20 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  pour les produits peu chargés.
- La transition vitreuse, due à la phase élastomère, se situe aux alentours de  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### **II.1.1.2 - L'Evoprene® (Alphagary)**

L'Evoprene® est une classe de polymères commerciaux fabriqués par AlphaGary, basés sur le SBS (styrène-butadiène-styrène). Il est à l'origine produit pour des applications variées telles que des étanchéités extrudées pour portes-fenêtres, des butoirs, des passe-fil, des composants pour jouets...Le fabricant garantit que les *compounds* basés sur l'Evoprene® restent flexibles jusqu'à des températures très basses ( $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et peuvent être utilisés jusqu'à  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Parmi la large gamme de produits proposés nous avons choisi l'Evoprene® 007 en

raison notamment de ses bonnes propriétés élastiques. Le *Tableau II.1* donne les caractéristiques générales de ce produit [3].

**Tableau II.1** : Caractéristiques générales de l'Evoprene® 007

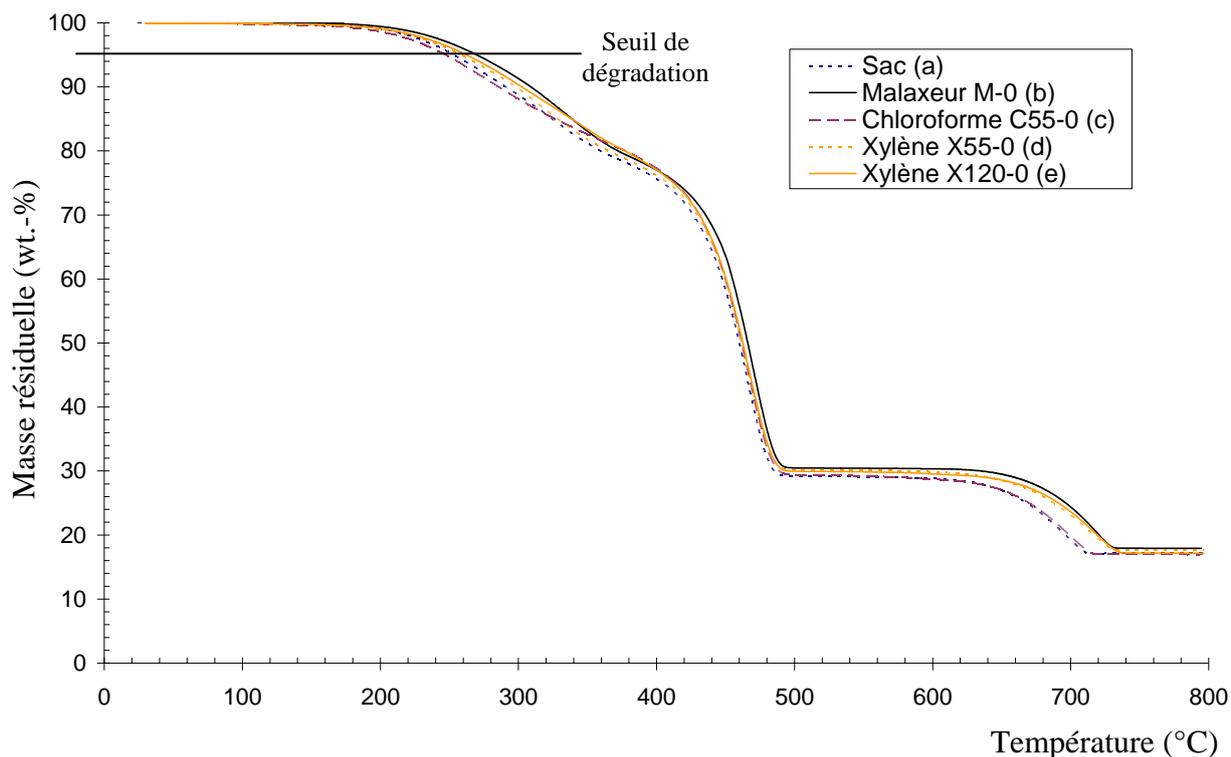
Nom	Dureté Shore A	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	Allongement à la rupture (%)	Module 100% (MPa)	Liaison avec
Evoprene® 007	72	1,16	670	2,3	PS

Cette partie reprend à la fois les résultats de la caractérisation de l'Evoprene® tel qu'il est fourni par le fabricant (noté « sac » sur les figures), mais aussi de l'Evoprene® 007 ayant subi différentes voies de mise en forme utilisées dans la suite de l'étude. Il s'agit donc des « composites » avec 0% de charge, référencés sous les noms C55-0, X55-0, X120-0 et M-0. La dénomination de tous les échantillons est présentée *Tableau II.3, Paragraphe II.2.1.1* et *Tableau II.5, Paragraphe II.2.1.2*. Les « composites » C55-0, X55-0 et X120-0 sont obtenus par voie solvant et le M-0 par mélange en voie fondue.

◆ Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette analyse est réalisée selon le mode opératoire décrit au *Paragraphe II.2.2.2*.

Les courbes de masse résiduelle en fonction de la température des échantillons C55-0, X55-0, X120-0, M-0, sont présentées *Figure II.3*. Ces courbes de référence sont utilisées pour calculer, d'après l'*Equation II.3*, les comportements thermogravimétriques théoriques des composites (*Paragraphe II.3.1.3*).



**Figure II.3:** Analyses thermogravimétriques (sous azote) de la matrice Evoprene® 007 après différentes mises en oeuvres

Ces courbes montrent que le mode de préparation n'a pas d'effet sur la dégradation du polymère. La température de dégradation (température pour laquelle 5% de la masse a été décomposée) est comprise entre 250 °C et 255 °C.

Le fait que la masse résiduelle n'atteint pas 0% à 800 °C est attribué à la présence d'une charge dans l'Evoprene® 007. A 550 °C, le résidu est compris entre 29,1% et 30,6% de la masse totale. A 800 °C, il est compris entre 17,0% et 17,6%. Cette charge serait dans une première forme stable entre 500 °C et 600 °C puis perd 43% de sa masse au delà de 700 °C. Le fabricant ne nous a pas donné d'information sur cette charge, cependant les SBS et autres polymères sont régulièrement chargés avec des produits peu coûteux et/ou apportant une meilleure résistance aux UV et au feu par exemple. Dans cette optique, le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) est un bon candidat. Nous verrons dans la suite de ce chapitre que la microscopie électronique et la microanalyse EDS confortent cette idée.

Le  $\text{CaCO}_3$  a une masse molaire de 100 g/mol et se décompose en  $\text{CaO}$  et  $\text{CO}_2$  (Equation II.1) qui ont respectivement des masses molaires de 56 g/mol et 44 g/mol. Le  $\text{CO}_2$  éliminé représente alors 44% de la masse du  $\text{CaCO}_3$  soit précisément la perte de masse, du résidu, mesurée entre 550 °C et 800 °C.

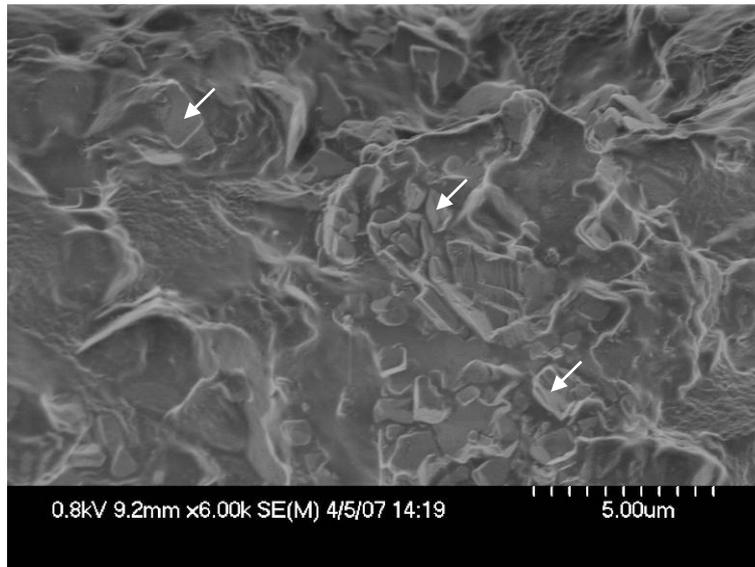


◆ Microscopie électronique à balayage et microanalyse EDS

L'appareil et la méthodologie utilisée ici sont décrits dans le *Paragraphe II.2.2.1*.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage sur l'Evoprene® (*Figure II.4*) nous permettent de dire que :

- Les zones de fracture sont « propres » et ne montrent pas, à cette échelle, la présence de phases polymériques différentes. La phase est continue.
- La charge présente une taille de particule comprise entre 0,5 et 3 micromètres et est répartie au sein de la matrice de manière homogène. Elle se présente sous forme de cristaux plutôt rhomboédriques.
- Il y a décohésion entre la charge et la matrice. Il n'y a pas d'interaction forte entre les deux constituants (charge non renforçante).



**Figure II.4** : Image MEB de l'Evoprene® 007 (des charges sont fléchées)

Nous avons effectué des analyses EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) sur le résidu de calcination à 600 °C de l'Evoprene®. Les résultats sont les suivants (pourcentage atomique) :

- 73 at.-% d'oxygène ;
- 25 at.-% de calcium ;
- 2 at.-% de silicium.

Cette quantification a été faite sans tenir compte de l'élément carbone. La présence de silicium est attribuée à un traitement possible de la surface de la charge. Dans cette analyse, nous retrouvons bien le ratio Ca/O (ici 25/73 soit 0,34) équivalent au ratio théorique de la formule  $\text{CaCO}_3$  : 1/3.

D'une manière générale, les carbonates de calcium sont des charges inertes qui n'ont que très peu d'influence sur les propriétés mécaniques des polymères. L'intérêt de leur utilisation est habituellement le coût, la coloration et la résistance aux rayonnements UV.

## II.1.2 - La charge : le noir de carbone

### II.1.2.1 - Généralités

Le terme « noir de carbone » fait référence à un groupe de produits industriels obtenus par décomposition thermique, ou combustion incomplète, d'hydrocarbures (liquides ou gazeux) sous conditions contrôlées. Historiquement, le noir de carbone a été produit et utilisé dans l'antiquité (Chine et Egypte) en tant que pigments pour les peintures murales [4]. De nos jours, les noirs de carbone sont principalement utilisés comme charges dans les industries de la plasturgie. Ils sont généralement classés en fonction de leur caractéristiques, à savoir : surface spécifique, taille de particule, structure, conductivité électrique et couleur.

Deux types de noir de carbone sont principalement produits, le « noir de fourneau » et le « noir thermique » [5] :

- Le noir de fourneau (le plus commun) est produit en injectant des huiles aromatiques lourdes dans un courant de gaz chaud. Les huiles sont pyrolysées dans cette vapeur et forment des fines particules de carbone. Le processus est contrôlé par la vaporisation d'eau dans le système. Les particules formées sont refroidies et collectées tandis que

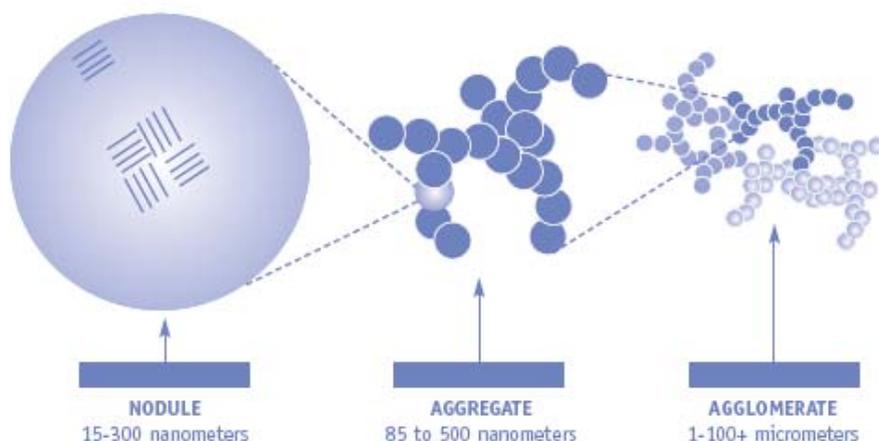
les gaz résiduels (monoxyde de carbone et hydrogène) peuvent servir de source d'énergie.

- Le noir thermique est synthétisé à base de gaz naturel (méthane) et d'huiles aromatiques lourdes. Le gaz est injecté dans un four, en l'absence d'air, où il se décompose en noir de carbone et hydrogène (réemployé pour chauffer le four). L'aérosol issu de ce traitement est trempé par de l'eau vaporisée puis collecté.

Après cette phase de synthèse, il est possible de traiter le noir de carbone pour le purifier ou l'adapter à l'utilisation finale.

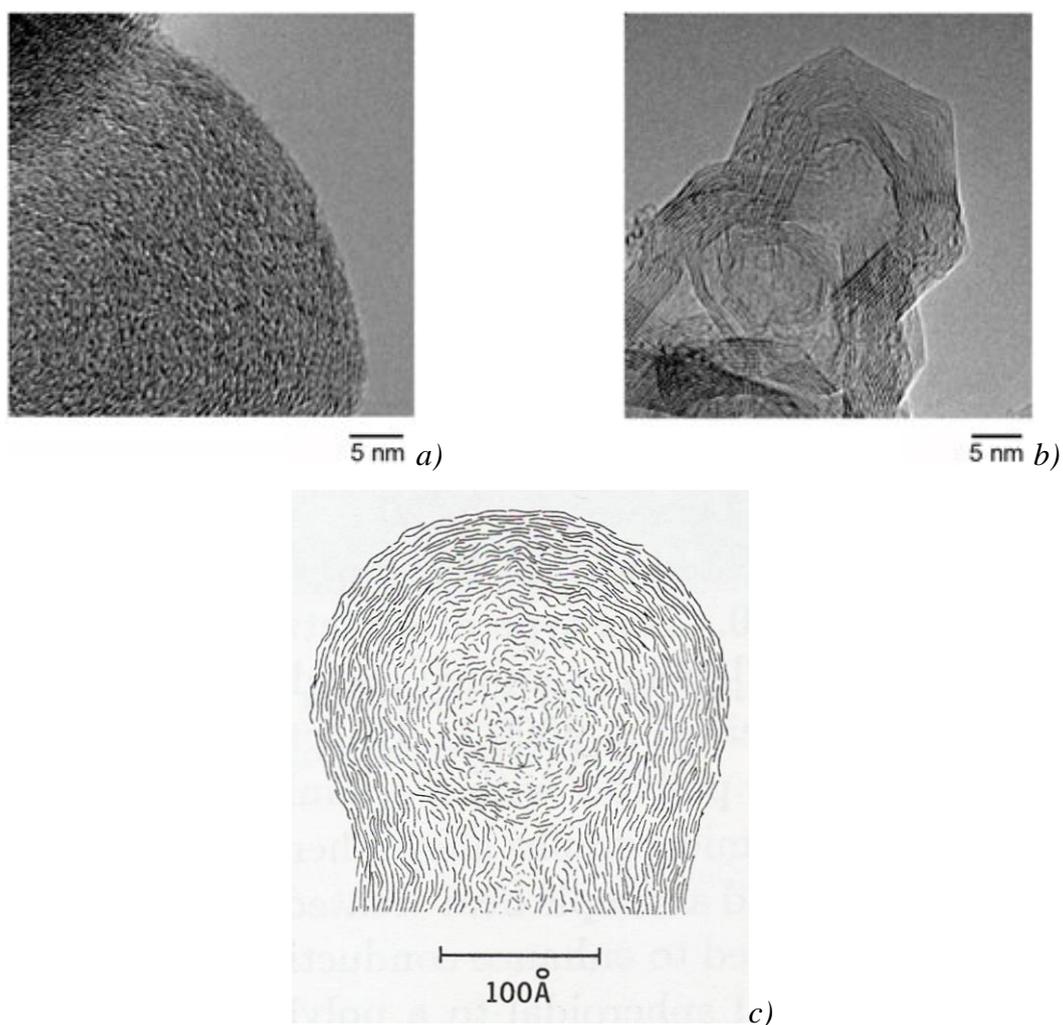
Il ne faut pas confondre le noir de carbone avec les suies ou les charbons qui résultent, eux, de manière générale, de la combustion incomplète de matériaux contenant du carbone (charbon, hydrocarbure, papier, caoutchouc, plastiques...). Les produits issus de ces combustions contiennent en effet une quantité importante de dichlorométhane, toluène et cendres diverses (jusqu'à 50%). Les noirs de carbone, de par leurs procédés de synthèse, sont plus purs, contenant au delà de 97% de carbone [5].

Du fait du mode de synthèse, la structure des noirs de carbone est complexe et assez mal caractérisée à cause de la très petite taille des particules. Durant la synthèse, des nodules sont produits. Ceux-ci coalescent à l'intérieur des fours en une structure plus importante (agrégat) considérée comme l'entité indivisible de base. Ces agrégats se lient par des forces électriques fortes pour former des agglomérats (*Figure II.5*).



**Figure II.5** : Structure d'un noir de carbone [5]

Structurellement, les nodules de noir de carbone ressemblent plus au graphite qu'au diamant. Ils possèdent une microstructure hexagonale dont les couches sont plus espacées que dans le graphite et n'ont aucune orientation verticale. De plus par traitement thermique (typiquement 2700 °C), il est possible de graphitiser le noir de carbone ce qui prouve que sa structure primaire n'est pas celle du graphite (*Figure II.6, a* et *b*). On parle alors de structure semi-graphitique [6]. Il est généralement admis que trois ou quatre couches hexagonales se combinent en cristallite ou en « paquet » et forment, en se joignant, les particules primaires (nodules) de noir de carbone (*Figure II.6, c*).



**Figure II.6 :** a) Photographie au microscope électronique en transmission d'une particule de noir de carbone ; b) Photographie MET d'une particule de noir de carbone après graphitisation ; c) Schématisation de la structure d'une particule [7]

Les utilisations des noirs de carbone sont nombreuses et variées. Dans le domaine des élastomères [8], ils servent de renfort (augmentation de la dureté) et améliorent le pouvoir abrasif des produits (notamment pneumatiques). Alliés à des polymères [9], ils les renforcent mécaniquement, leur confèrent une résistance aux ultraviolets, une bonne opacité et une excellente profondeur de noir. Ajoutés en quantité suffisante, ils apportent aux matériaux plastiques des propriétés antistatiques voire de conduction électrique. En dehors de la plasturgie le noir de carbone est utilisé en tant que pigment pour les systèmes d'impression par xérogaphie (imprimante laser et photocopieur) [10]. Il joue alors un rôle important dans le maintien d'un niveau de charge électrostatique convenable dans le toner.

La conductivité électrique des noirs de carbone est un paramètre mal connu du fait de la complexité des structures rencontrées. Le noir de carbone est considéré comme un semi-conducteur mais son gap (énergie entre la bande de valence et la bande de conduction) est faible ( $< 0,04$  eV contre  $1,12$  eV pour le silicium par exemple). Par contre, l'anisotropie du comportement électrique est importante et dépend principalement de l'orientation des plans graphitiques. Par exemple, la résistivité d'un cristal le long de l'axe  $a$  (dans le plan des feuillets) est de  $5 \times 10^{-5}$   $\Omega$ .cm tandis qu'elle est de  $1 \times 10^{-1}$   $\Omega$ .cm le long de l'axe  $c$  (perpendiculairement aux feuillets). A noter que la plupart des contacts entre particules se font le long de l'axe  $c$ .

Un grand nombre d'auteurs [11, 12] a étudié la conductivité électrique de poudre compactée de noir de carbone et/ou graphite. C'est en effet le seul moyen d'accéder à une valeur de conductivité de la charge seule. Nous ne reprendrons pas ici les nombreux résultats [7], mais de manière générale, la conductivité électrique des noirs de carbone augmente :

- Avec la pression appliquée ;
- Si la surface des particules est « propre » ;
- S'ils sont très « graphitisés » ;
- S'ils sont peu poreux.

Le noir de carbone fait l'objet d'études scientifiques poussées concernant ses effets sur la santé. Il est classé par l' "International Agency for research on Cancer" (IARC) dans le groupe « 2B cancérigène » (potentiellement cancérigène pour les humains) [13]. Des « preuves suffisantes » d'effets nocifs sur les poumons ont été relevées chez l'animal. Cependant, chez l'homme, aucune étude (portant sur les employés d'usines de production de

noir de carbone), n'a montré un quelconque lien entre l'exposition aux noirs de carbone et le cancer du poumon.

### II.1.2.2 - Le Printex® L6 (Degussa)

#### ◆ Caractéristiques données par le fabricant

L'unique charge que nous avons utilisée est le Printex® L6, fabriquée par Degussa GmbH. Ce noir de carbone (classé par Degussa comme un carbone amorphe [14]) est produit en fourneau et utilisé dans le domaine des enductions conductrices, des encres et des plastiques. Les principales données du fabricant relatives à ce produit sont présentées dans le *Tableau II.2*.

*Tableau II.2 : Caractéristiques du Printex® L6*

	Valeurs
Taille particules primaires (nm) [14]	18
Surface spécifique, BET ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) [14]	250
Absorption de DBP ( $\text{ml}.100\text{g}^{-1}$ ) [15]	122

Nous n'avons pas d'information sur la méthode de détermination de la taille des particules primaires utilisées par le fabricant. Généralement, les mesures sont faites par microscopie électronique (méthode directe) ou par méthode « colloïdale » (estimation par colorimétrie ou profondeur de noir d'une solution).

La surface spécifique est mesurée par BET (pour Brunauer, Emmett et Teller, inventeurs de la méthode de mesure en 1938). Le principe physique de la mesure est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Le volume de gaz adsorbé en monocouche à la surface des particules est mesuré, et, connaissant l'épaisseur d'une monocouche, il est possible de calculer la surface développée recouverte. La surface spécifique est un paramètre important car elle rend compte de la porosité ouverte des particules et donc de la surface d'interaction potentielle avec l'extérieur.

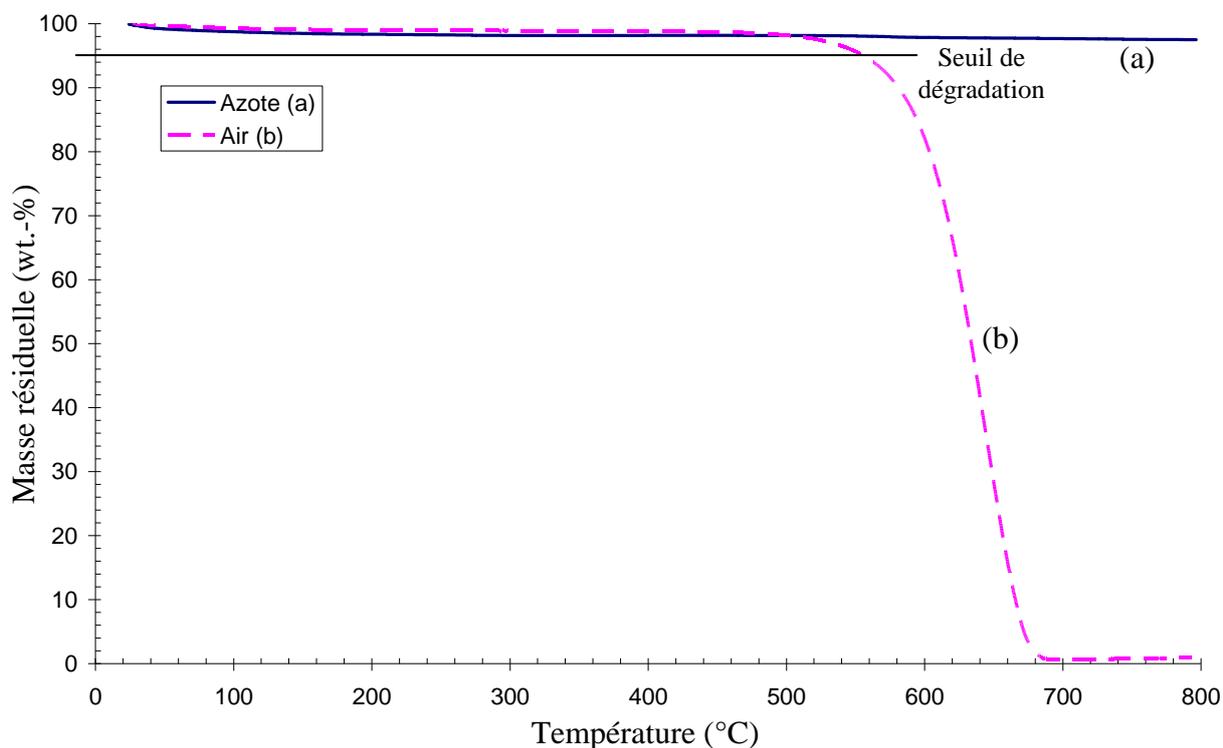
La valeur d'absorption de DBP (Dibutylphthalate) renseigne sur la structure des agrégats [16]. La capacité d'absorption d'un noir de carbone est liée à la forme des agrégats. Ceux qui sont très poreux et/ou ont une structure branchée seront capables d'absorber davantage de liquide (ici DBP) que les nodules primaires ou les noirs très agrégés (souvent à géométrie

sphérique). Les noirs de carbone ayant un taux d'absorption inférieur à  $90 \text{ ml.}100\text{g}^{-1}$  sont considérés comme ayant une « structure faible ».

◆ Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique sous air ( $50 \text{ mL/min}$ ) est présentée sur la *Figure II.7*. On mesure la masse résiduelle de l'échantillon en fonction de la température. La température de dégradation est mesurée à  $555 \text{ °C}$ . Compte tenu des incertitudes, la courbe nous indique que le produit est assez pur : à  $200 \text{ °C}$ , la perte de masse attribuée à la présence d'eau adsorbée et de solvant résiduel de la synthèse n'excède pas 1% et à  $750 \text{ °C}$ , après dégradation, le résidu est de 0,8%.

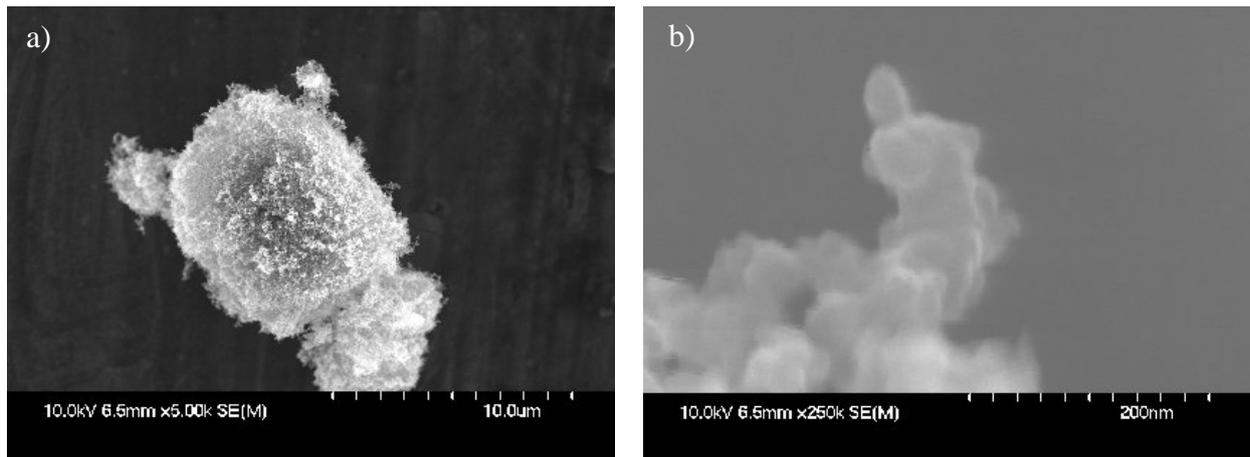
Le même type d'analyse a été effectué sous azote. Jusqu'à  $800 \text{ °C}$  (*Figure II.7*), aucune perte de masse significative n'a été relevée. Cette courbe de référence est utilisée pour calculer la courbe thermogravimétrique théorique du composite (*Paragraphe II.3.1.3*).



**Figure II.7 :** Analyses thermogravimétriques (a) sous azote et (b) sous air du Printex L6

◆ Microscopie électronique à balayage

La morphologie du Printex L6 a été étudiée au microscope électronique en balayage. La *Figure II.8* présente des clichés d'agglomérat et d'agrégat. La taille des nodules observées, 40 nm à 50 nm (*Figure II.8 b*) est supérieure à celle annoncée par le fabricant (une vingtaine de nanomètres). Bien sûr, nos mesures sont ponctuelles et ne sont pas représentatives de l'ensemble du lot.



*Figure II.8 : Images MEB (a) d'un agglomérat et (b) d'un agrégat de noir de carbone  
Printex L6*

La morphologie rencontrée est conforme à ce que l'on trouve dans la bibliographie. La porosité interparticulaire (et donc la surface spécifique) est très élevée.

## II.2 - Méthodes de préparation et de caractérisation

Cette section décrit en premier lieu les méthodes de préparation des composites utilisés lors de nos travaux. Dans un deuxième temps, nous passons en revue les différents procédés qui nous ont permis de les caractériser.

### II.2.1 - Préparation des composites

Deux modes de préparation ont été utilisés, l'un servant de « référence » (mélange en voie fondue), l'autre adapté à la réalisation de capteurs d'allongement sur tissu (mélange en voie

solvant). Cette partie décrit la réalisation des composites par ces deux voies ainsi que la préparation des diverses éprouvettes et échantillons servant aux caractérisations physico-chimiques.

### II.2.1.1 - Mélange en voie fondue

La voie fondue est la plus classique et la mieux connue pour la préparation de polymères chargés. En raison des taux de charges élevés que nous devons employer pour obtenir des composites qui soient bons conducteurs de l'électricité, nous avons choisi d'utiliser un procédé de mélange dont le temps de résidence est important : le malaxeur. La machine utilisée est un Haake Rheomix 600p piloté par le logiciel Polylab Monitor.

Avant l'opération de mélange, le noir de carbone est stocké en étuve à 80 °C pendant au moins 12h, afin de le sécher. Aucune précaution particulière n'est prise concernant l'Evoprene® 007. Pour toutes les compositions (voir *Tableau II.3*), les quantités de polymère et de charges sont pesées pour un total de 60,0g représentant un maximum de 90% du volume total de la chambre (60 cm<sup>3</sup>). Les conditions de mélange sont identiques pour tous les composites, la température est fixée à 180 °C et la vitesse des rotors à 40 tours par minute. Le polymère est tout d'abord introduit, puis quand le couple est stabilisé (environ 1 min), la charge est ajoutée peu à peu (en 30 secondes au maximum). La durée totale de mélange est de 15 min. Cette valeur est déterminée expérimentalement et correspond au temps au bout duquel le couple est stable, quel que soit le taux de charge. Passé ce délai, les rotors sont arrêtés et le corps du malaxeur est ouvert pour récupérer le composite ainsi formé. Celui-ci est refroidi à l'ambiante puis découpé en granulés d'environ 3 mm de diamètre.

Les différents échantillons préparés ainsi que leur dénomination sont présentés dans le *Tableau II.3*.

**Tableau II.3 : Dénomination des échantillons préparés par voie fondue**

Taux de charge (wt.-%)	0,0	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0
Nom de l'échantillon	M-0	M-5	M-7.5	M-10	M-12.5	M-15	M-20	M-25	M-30	M-35

Lors de la préparation, le couple mécanique appliqué et la température de la chambre sont enregistrés par l'ordinateur de contrôle.

### II.2.1.2 - Mélange en voie solvant

Il a été déterminé empiriquement que l'Evoprene® 007 est soluble dans le chloroforme (trichlorométhane,  $\text{CHCl}_3$ ) [17] et le xylène (diméthylbenzène, mélange d'isomères,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_3)_2$ ) [18] à des températures supérieures à 30 °C. Les propriétés de ces deux solvants sont données dans le *Tableau II.4*.

**Tableau II.4** : Principales données concernant les solvants employés

	Chloroforme	Xylène
Température d'ébullition (°C)	61,3	138,4
Masse volumique ( $\text{g/cm}^3$ )	1,49	0,86
Tension de surface ( $\text{mN/m}$ ; 20 °C) [19]	27,5	28,9 - 30,1
Paramètre de solubilité ( $\text{MPa}^{1/2}$ ; $(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ )	19,0 ; 9,3	18,0 ; 8,8

Comme pour la préparation en voie fondue, avant l'opération de mélange, le noir de carbone est étuvé et aucune précaution particulière n'est prise concernant l'Evoprene®.

L'Evoprene® et le noir de carbone sont pesés puis introduits dans une fiole en ratios variables (*Tableau II.5*) puis le solvant est ajouté à raison de 5 ml par gramme de composite (valeur fixée empiriquement). Un barreau aimanté permet une agitation pendant tout le temps de la préparation. La fiole est soit bouchée soit équipée d'une colonne de refroidissement à reflux. Ces deux systèmes permettent de conserver la quantité de solvant initialement introduite. La solution est chauffée à 55 °C ou 120 °C grâce à un bain d'huile thermorégulé ( $\pm 2$  °C) pendant 5 heures. Ce temps a été fixé suite aux résultats présentés au *Paragraphe III.1.2.2*.

Une fois le temps écoulé, la solution est versée dans un cristalliseur pour faire évaporer le solvant sous hotte à température ambiante. Pour 40g de CPC, la totalité du solvant est évaporée en 12h maximum dans le cas du chloroforme et en environ 36h pour le xylène.

Les différents échantillons préparés ainsi que leur dénomination sont présentés dans le *Tableau II.5*.

Les composites obtenus sont ensuite découpés en granulés d'environ 3 mm de diamètre. L'évaporation du xylène étant lente, il y a sédimentation d'une partie des charges. Cet effet est renforcé par la faible densité du xylène. Les granulés découpés sont inhomogènes et présentent un coté riche et un coté pauvre en charge. La famille des composites X120- sont les plus affectés par ce phénomène.

**Tableau II.5** : Dénomination des échantillons préparés par voie solvant :

Solvant	Chloroforme	Xylène	Xylène
Ratio solvant (ml/g)	5,0	5,0	5,0
Température (°C)	55	55	120
Temps (h)	5	5	5
Taux Printex L6 (%masse)	Dénomination des échantillons		
0,0	C55-0	X55-0	X120-0
10,0	C55-10	X55-10	X120-10
15,0	C55-15	X55-15	X120-15
25,0	C55-25	X55-25	X120-25
35,0	C55-35	X55-35	X120-35

La température de mélange pour les deux solvants est limitée par leurs températures d'ébullition (voir *Tableau II.4*).

## II.2.2 - Techniques de caractérisation

### II.2.2.1 - Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique utilisé est un MEB FEG (Field Emission Gun) Hitachi S-4700, appartenant au Centre Commun de Microscopie Electronique (CCME) de l'Université de Lille I. Ce microscope est couplé à une microanalyse EDS (Energy Dispersion Spectroscopy).

Pour l'étude des échantillons peu chargés en noir de carbone, il est nécessaire de les métalliser pour éviter l'accumulation de charges en surface qui perturberait le faisceau d'électron incident. Le composite est collé sur le porte échantillon grâce à une pâte de carbone colloïdal. Il est ensuite métallisé (couche de quelques nanomètres) soit au chrome soit au carbone, si une microanalyse doit être effectuée.

Pour l'étude en MEB FEG, les échantillons ont été cryofracturés à l'azote liquide, dans le but d'obtenir une vue « figée » du cœur de l'échantillon. Une découpe classique aurait en effet pu modifier la morphologie des composites.

### II.2.2.2 - Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées en utilisant un appareil TA 2050 Instruments à 10 °C/min sous flux d'azote avec un débit de 50 ml/min. Environ 12 mg de granulés sont placés dans un creuset en platine. Une première analyse des résultats nous permet de vérifier que les taux de charge réels des échantillons correspondent aux taux de charge introduits.

D'autre part, des courbes de différence de masse résiduelle seront aussi analysées. Elles correspondent à la différence entre les courbes expérimentales et théoriques :

$$\Delta(T) = M_{\text{exp}}(T) - M_{\text{th}}(T) \quad (\text{II.2})$$

Avec :  $M_{\text{exp}}(T)$ , la courbe thermogravimétrique expérimentale du mélange ;  $M_{\text{th}}(T)$ , la courbe thermogravimétrique théorique du mélange obtenue par combinaison linéaire pondérée (par leur concentration) des masses résiduelles expérimentales de la matrice et de la charge, suivant :

$$M_{\text{th}}(T) = x.M_{\text{CB}}(T) + (1-x).M_{\text{EVO}}(T) \quad (\text{II.3})$$

Avec  $M_{\text{CB}}(T)$ , la courbe thermogravimétrique du noir de carbone ;  $x$  (g/g), sa concentration massique et  $M_{\text{EVO}}(T)$ , la courbe thermogravimétrique de l'Evoprene® 007.

Les courbes de différence de masse permettent l'observation d'éventuelles interactions entre la charge et la matrice qui influeraient sur la stabilité thermique du composite.

### II.2.2.3 - Mesure de résistivité, courbes I-U

La caractéristique électrique (courbe Intensité-Tension) d'un matériau donne accès à sa conductivité électrique mais permet également de sonder sa microstructure. Dans le cas d'un matériau métallique massif, la relation entre tension appliquée et intensité mesurée est linéaire selon :

$$U = R \times I \quad (\text{II.4})$$

Avec,  $U$ , la tension imposée aux électrodes de mesure (V) et  $I$ , le courant traversant l'échantillon (A).

La mesure du courant traversant le conducteur aux bornes duquel une tension connue est appliquée permet de calculer la résistance électrique. On obtient la courbe I-U d'un conducteur en imposant une large gamme de tensions aux bornes du conducteur et en mesurant le courant. L'inverse de la pente de cette droite donne la résistance de l'échantillon. Un calcul simple permet de déterminer la résistivité en tenant compte des dimensions de l'éprouvette :

$$\rho = \frac{S \times R}{l} \quad (\text{II.5})$$

Avec :  $\rho$ , la résistivité de l'échantillon ( $\Omega \cdot \text{m}$ ) ;  $R$ , la résistance électrique mesurée ( $\Omega$ ) ;  $S$  et  $l$ , respectivement la section du conducteur ( $\text{m}^2$ ) et la distance (m) entre les électrodes de mesure.

Dans le cas des composites conducteurs, la caractéristique n'est pas toujours linéaire. La relation suivante est généralement proposée pour décrire la conduction électrique dans un caoutchouc chargé [20] :

$$I = AU^n \quad (\text{II.6})$$

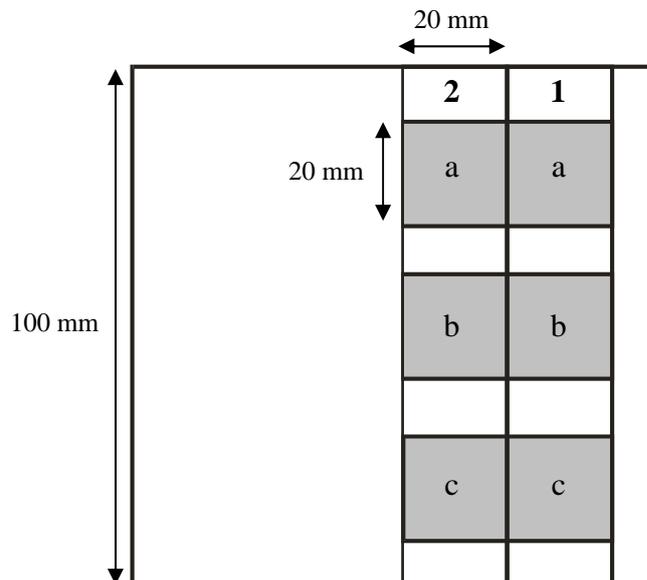
Avec  $A$  et  $n$ , deux constantes. La valeur de  $n$  semble plus dépendre des interactions particules / matrice et particules / particules que de la concentration en charge. Pour un même taux de charge et pour des matrices différentes,  $n$  varie de 1 à 3 suivant différents auteurs [21]. Cette relation est très souvent suffisante pour décrire la conduction des CPC.

La valeur de  $n$  est obtenue en appliquant une régression linéaire sur les données, reportées sur un graphique  $\log(I)$  en fonction de  $\log(U)$ .

Les composites issus des modes de préparation (voies fondue et solvant) sont sous forme de granulés et doivent être pressés pour pouvoir être testés électriquement. Le pressage s'effectue comme suit :

- Les granulés sont placés dans le moule (volume intérieur 100 mm x 100 mm x 1 mm), lui-même placé dans la presse à 200 °C pendant 5 min, pour fondre la matière ;
- Le moule renfermant la matière fondue est pressé pendant 5 minutes à 70 bar ;
- Le refroidissement, de 200 °C jusqu'à 40 °C, se fait par circulation d'eau dans les plateaux de la presse.

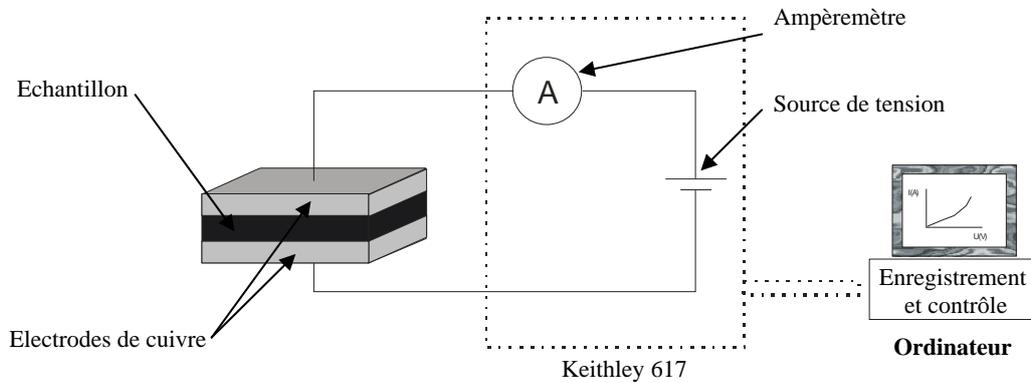
Des plaques obtenues, nous découpons deux éprouvettes de 20 mm x 100 mm (numérotées 1 et 2 sur la *Figure II.9*) sur lesquelles les mesures sont effectuées en trois endroits (notés  $a$ ,  $b$  et  $c$ ). L'épaisseur varie en fonction du taux de charge à cause du retrait. Elle est mesurée au pied à coulisse (erreur au cinquantième de millimètre) pour chaque éprouvette.



**Figure II.9 :** Dimensions et positions des éprouvettes servant aux mesures électriques

Pour la mesure Intensité-Tension (I-U), les zones  $a$ ,  $b$  et  $c$  des éprouvettes 1 et 2 sont placées entre deux lames de cuivre ayant comme surface en regard 19 mm x 20 mm (*Figure II.10*). Une masse de 300 g est placée sur le tout et assure un bon maintien et contact.

La mesure automatisée s'effectue grâce à un Keithley 617 piloté par ordinateur via un programme fonctionnant sous LabView. Le pas de mesure est fixée à 0,05 Volt sur la plage -50 / +50 Volt. Cet appareil ne permet pas de mesurer des intensités supérieures à 3,7 mA (en valeur absolue).

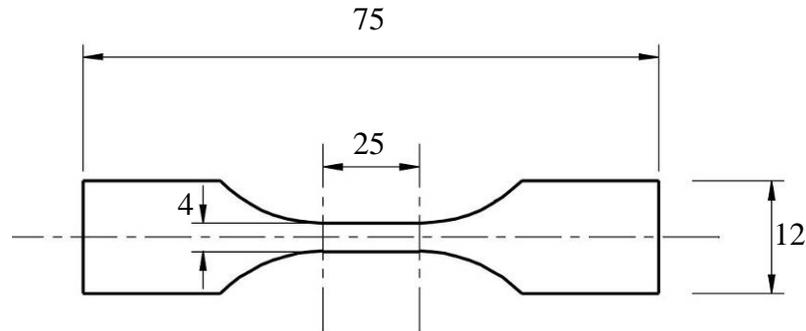


**Figure II.10** : Schéma de principe de l'enregistrement de courbe I-U sur CPC

La résistivité du composite est prise comme la moyenne des six mesures 1a, 1b, 1c, 2a, 2b et 2c. Concernant les caractéristiques I-U (présentées *Paragraphe II.3.2.1*) et la détermination du paramètre  $n$  (*Equation II.6*) seule la mesure de la zone 2b est prise en compte. Il s'avère que les valeurs mesurées à cet emplacement sont les plus représentatives. Cela est certainement dû au fait que, comme le montre la *Figure II.9*, cet emplacement se trouve pratiquement au centre de la plaque.

#### II.2.2.4 - Traction

Des plaques sont d'abord obtenues par pressage à partir des granulés de la même façon que pour la mesure électrique précédente. Des éprouvettes en forme d'haltères sont découpées grâce à un emporte pièce dont les dimensions sont présentées *Figure II.11*. L'épaisseur varie en fonction du taux de charge et elle est mesurée au pied à coulisse pour chaque éprouvette.



**Figure II.11** : Dimensions des éprouvettes testées (en mm)

Les essais mécaniques sont réalisés sur un banc de traction MTS 2/M. Pour tous les essais sur composite, la vitesse de traction est de 100 mm/min.

### II.3 - Résultats de la caractérisation des CPC

Cette section présente les résultats de caractérisation des composites préparés. Nous y exposerons d'abord leurs propriétés physico-chimiques puis électromécaniques.

#### II.3.1 - Propriétés physico-chimiques des composites polymères conducteurs

##### II.3.1.1 - Taux de charge volumique

L'application de modèles nécessite le plus souvent d'exprimer les taux de charge en pourcentage volumique et non massique. La bibliographie est assez pauvre concernant la densité réelle des noirs de carbone. Nous savons simplement, à la vue de la structure des particules (*Paragraphe II.1.2.1*) que la masse volumique est inférieure à celle du graphite, comprise entre  $2,09 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $2,23 \text{ g.cm}^{-3}$  [22]. L'« International Carbon Black Association » (ICBA) indique des valeurs comprises entre  $1,7 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $1,9 \text{ g.cm}^{-3}$  [23]. Quelques travaux ont été réalisés avec un produit similaire au Printex L6, le Vulcan® XC72. Pour ce produit, les valeurs de densité généralement utilisées dans la littérature sont variables, de  $1,82 \text{ g.cm}^{-3}$  dans une matrice polyéthylène haute densité [24] à  $1,92 \text{ g.cm}^{-3}$  pour le produit sans association avec une matrice [25].

La densité du Printex® L6 n'étant pas connue, nous avons calculé par pesée hydrostatique les masses volumiques des différents composites préparés. Des échantillons dédiés à cette mesure sont pressés (50 bars, 5 minutes) dans un moule de dimensions 3,5 cm × 3,5 cm × 0,4 cm.

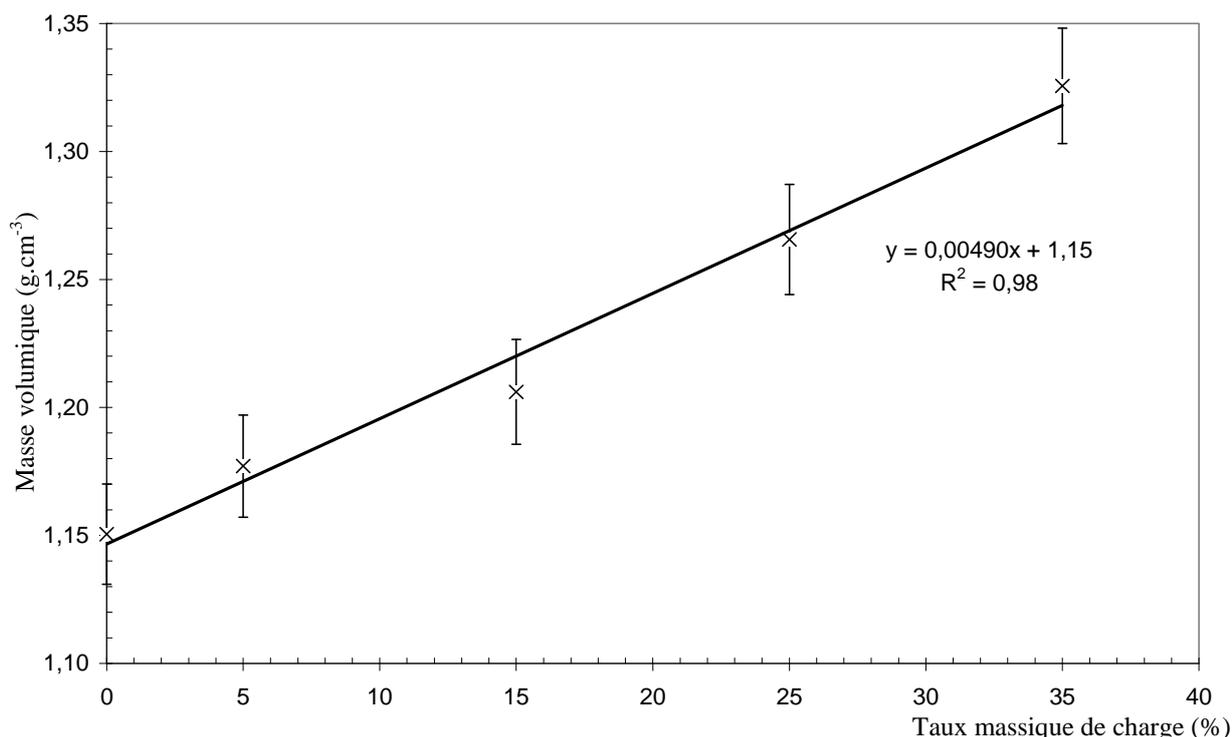
L'hypothèse de base est que les échantillons sont non poreux et qu'ils ne renferment pas de bulles. La masse volumique du solide ( $\mu$ ) s'exprime selon :

$$\mu = \mu_{eau} \cdot \frac{m_1}{(m_2 + m_1 - m_3)} \quad (\text{II.7})$$

Avec  $\mu_{eau}$  ( $g \cdot cm^{-3}$ ), la masse volumique de l'eau ;  $m_1$  (g), la masse de l'échantillon sec ;  $m_2$  (g), la masse du système de pesée vide dans l'eau et  $m_3$  (g) la masse de l'échantillon et du système de pesée dans l'eau.

Il est à noter que le liquide ne doit pas être solvant de la matrice et doit avoir une densité inférieure à celle du composite. Dans notre cas, l'eau est parfaitement adaptée. Avant les mesures, sa pureté est vérifiée par une mesure de tension de surface.

Les pesées sont réalisées grâce à une balance suspendue 3S (GBX Instrument). La mesure sur cinq échantillons obtenus par voie fondue permet d'exprimer la masse volumique apparente en fonction du taux massique de charge (*Figure II.12*).



**Figure II.12 :** Densité des composites en fonction du taux massique de Printex® L6

Compte tenu des incertitudes, la dépendance de la masse volumique envers le taux de charge est linéaire. La mesure effectuée sur l'échantillon non chargé valide notre mode opératoire, la masse volumique calculée est en effet de  $1,15 \text{ g.cm}^{-3}$  alors que le fabricant indique  $1,16 \text{ g.cm}^{-3}$  sur la fiche technique de l'Evoprene® 007. L'extrapolation vers un taux massique de charge de 100% nous donne la densité du Printex® L6 soit  $1,64 \pm 0,06 \text{ g.cm}^{-3}$ . Cette valeur est plutôt faible par rapport aux quelques valeurs de produits similaires disponibles dans la littérature. Nous rappelons cependant que cette mesure ne donne que la masse volumique apparente du Printex® L6 dispersé dans une matrice Evoprene® 007. Elle confirme également la difficulté de la matrice à enrober efficacement les particules. Il est très probable, comme l'ont déjà montré certains auteurs [26, 27], que des micro-bulles d'air soient présentes aux interfaces.

Ce calcul de densité permet de dresser le tableau de conversion taux massique / taux volumique de charge (Tableau II.6).

**Tableau II.6** : Correspondance taux de charge massique / volumique

Taux massique de charge (wt.-%)	Taux volumique de charge (vol.-%)
0,0	0,0
5,0	3,6
7,5	5,4
10,0	7,3
12,5	9,2
15,0	11,1
20,0	15,0
25,0	19,1
30,0	23,3
35,0	27,6

### II.3.1.2 - Vérification des taux de charge

L'analyse thermogravimétrique des composites permet de vérifier les taux de charge effectivement introduits. Nous avons analysé ponctuellement certains des composites préparés. Pour chaque composite, la valeur du résidu à 750 °C est relevée. Ce résidu est constitué du carbonate de calcium initialement présent (17,8 wt.-% de l'Evoprene®) et du noir de carbone introduit. Le rapport masse de CaCO<sub>3</sub> / masse de la matrice est constant et vaut 0,216. Connaissant, à 750 °C, le pourcentage de polymère dégradé, nous pouvons calculer la part de CaCO<sub>3</sub> (et donc de noir de carbone) présent dans le résidu. Le taux de noir de carbone est finalement corrigé puisque l'analyse thermogravimétrique du noir de carbone pur montre qu'à 750 °C, il y a une perte de masse de 2,4%.

Les pourcentages de noir de carbone mesurés en ATG sont présentés *Tableau II.7*.

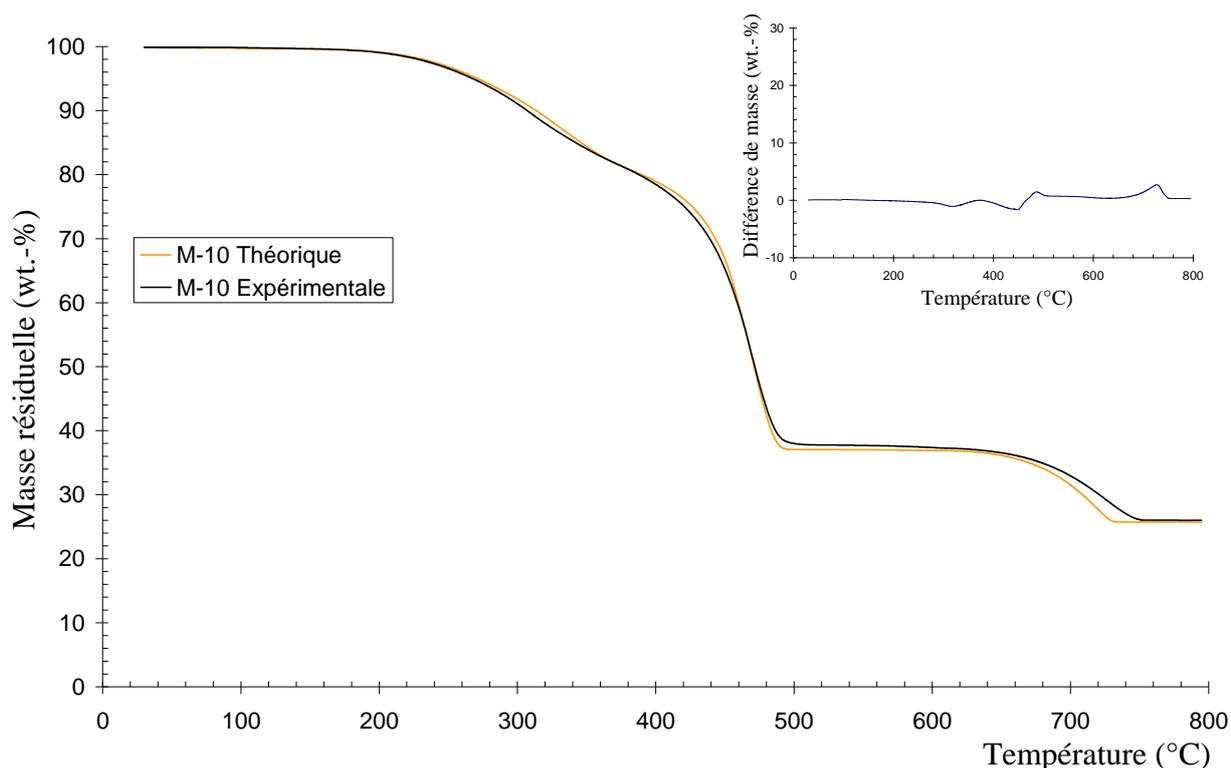
*Tableau II.7 : Vérification des taux de charge des composites*

Références des échantillons	Taux de noir de carbone visés (wt.-%)	Taux de noir de carbone mesurés (wt.-%)	Ecart absolu
M-5	5,0	5,15	0,15
M-7.5	7,5	8,25	0,75
M-10	10,0	10,23	0,23
M-12.5	12,5	13,03	0,53
M-15	15,0	16,13	1,13
M-20	20,0	20,78	0,78
M-25	25,0	26,19	1,19
M-30	30,0	31,53	1,53
M-35	35,0	36,57	1,57
C55-10	10,0	10,27	0,27
C55-15	15,0	15,24	0,24
C55-25	25,0	24,37	-0,63
C55-35	35,0	35,61	0,61
X55-10	10,0	10,53	0,53
X55-15	15,0	14,75	-0,25
X55-25	25,0	25,24	0,24
X55-35	35,0	34,40	-0,60
X120-10	10,0	11,09	1,09
X120-15	15,0	15,27	0,27
X120-25	25,0	27,47	2,47
X120-35	35,0	33,83	-1,17

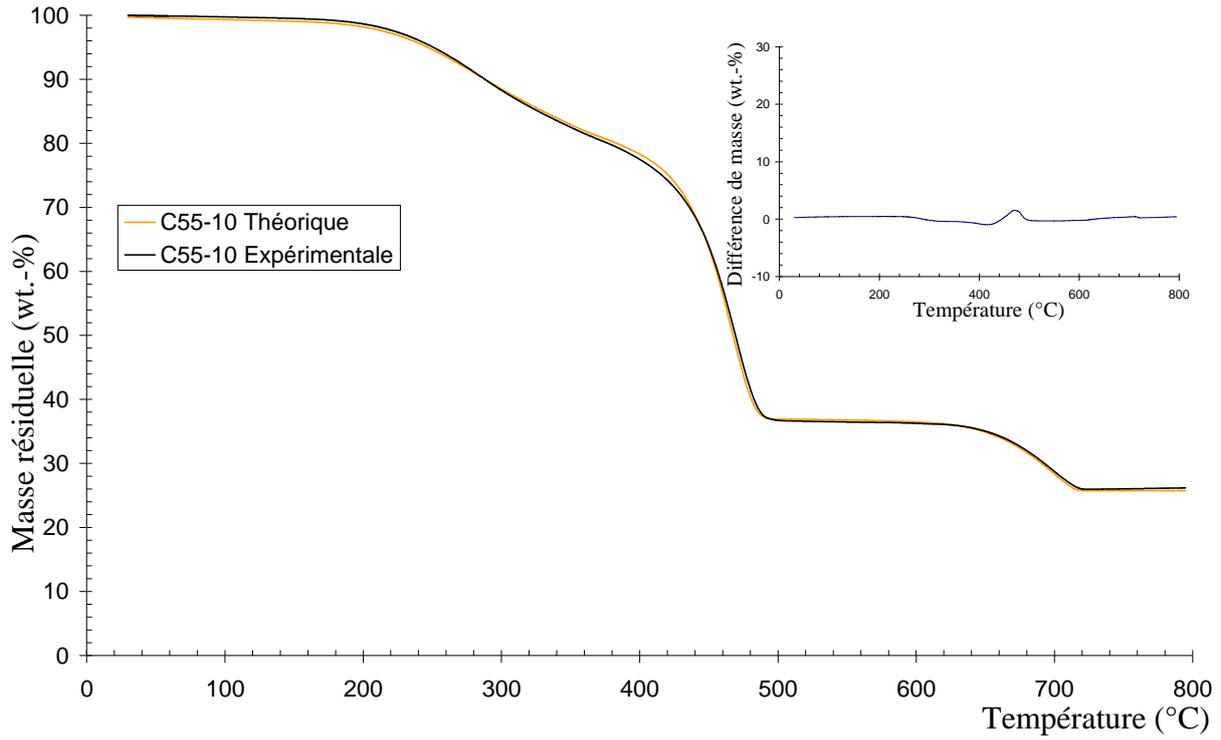
Les taux mesurés sont fidèles à l'objectif visé, l'écart le plus important étant de 2,47 points pour l'échantillon X120-25. Cette dérive est attribuée à l'inhomogénéité des composites préparés par voie xylène. Les résultats obtenus étant satisfaisants, nous ferons, dans la suite de cette étude, toujours l'hypothèse que les taux introduits sont justes et correspondent aux taux réels.

### II.3.1.3 - Différences de masses (ATG)

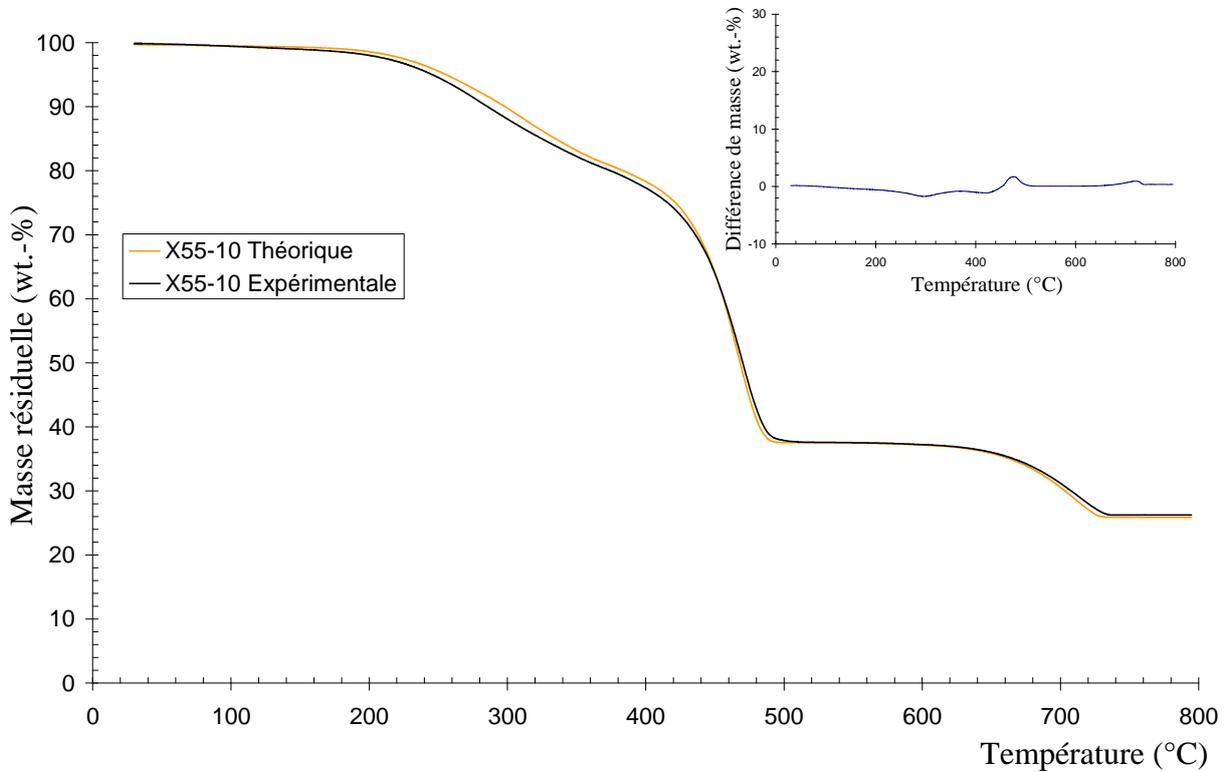
Les qualités mécaniques et électriques dépendent des interactions entre la charge et la matrice des composites. Une des méthodes d'investigation permettant de juger de ces interactions repose sur la comparaison des courbes thermogravimétriques théoriques et réelles. Comme précisé dans le *Paragraphe II.2.2.2*, le comportement thermique théorique est obtenu par additions pondérées (par la concentration) des courbes thermogravimétriques du noir de carbone et de l'Evoprene®. Les courbes théoriques et réelles des composites contenant 10 wt.-% de charge (M-10, C55-10, X55-10 et X120-10), ainsi que leurs différences sont présentées *Figure II.13*, *Figure II.14*, *Figure II.15* et *Figure II.16*.



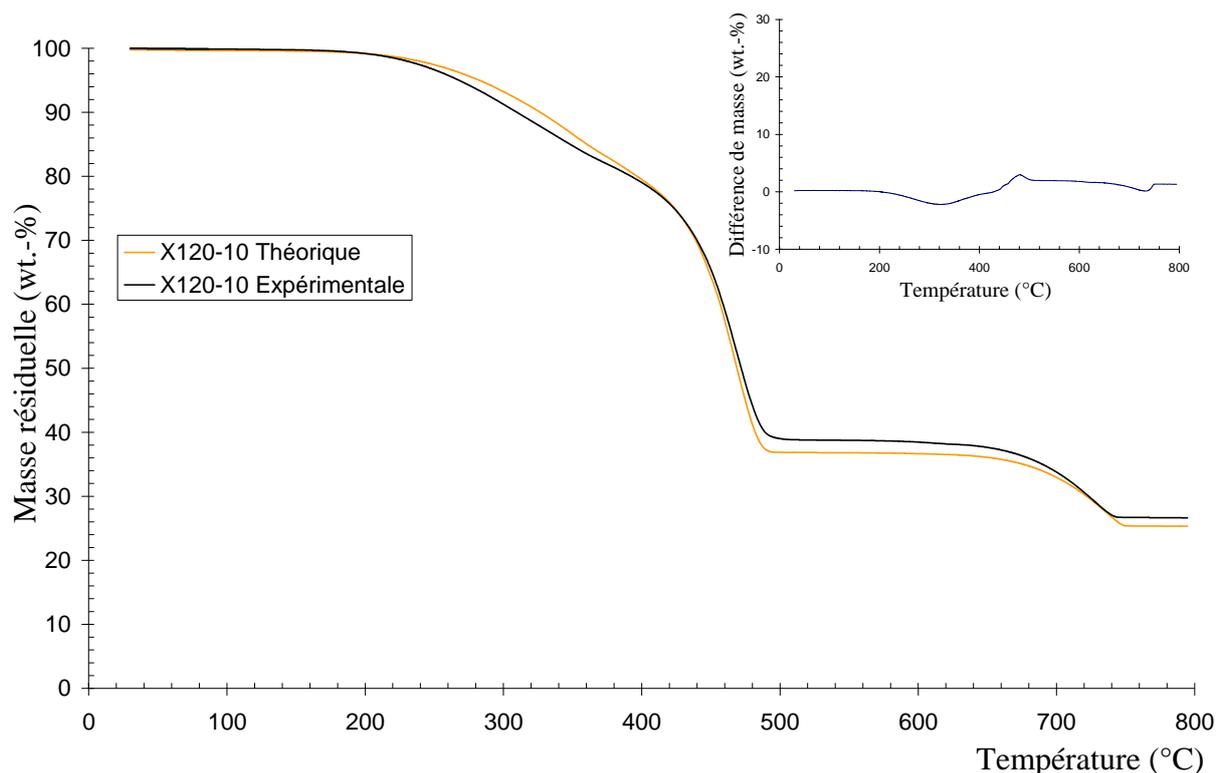
**Figure II.13 :** Courbes thermogravimétriques expérimentale et théorique (et leur différence) du composite M-10



**Figure II.14 :** Courbes thermogravimétriques expérimentale et théorique (et leur différence) du composite C55-10



**Figure II.15 :** Courbes thermogravimétriques expérimentale et théorique (et leur différence) du composite X55-10

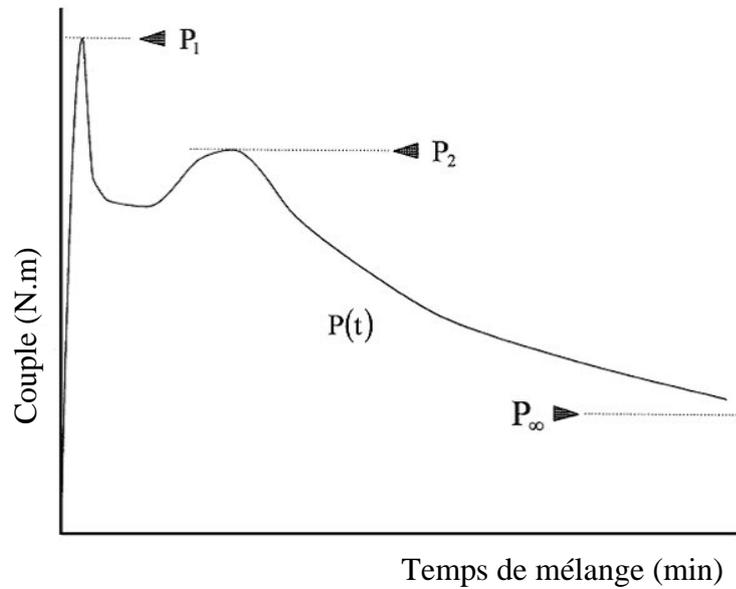


**Figure II.16 :** Courbes thermogravimétriques expérimentale et théorique (et leur différence) du composite X120-10

Pour toutes les figures présentées ici, les courbes théoriques et réelles sont parfaitement superposées. Pour toutes les autres compositions (figures non présentées ici), les résultats sont similaires, aucune différence de masse significative ( $> 5$  points) n'est observée entre les courbes théoriques et pratiques. Ce résultat tend à prouver qu'aucune interaction forte, *i.e.* capable de stabiliser thermiquement le composite, n'existe entre la charge introduite et la matrice.

#### II.3.1.4 - Propriétés rhéologiques des composites préparés par voie fondue

La bonne dispersion de la charge dans la matrice peut être évaluée par la mesure du couple pendant le processus de mélange. Il est admis que le couple imposé par le malaxeur après l'introduction de matière diminue selon une loi de puissance [29]. Si une charge est ajoutée, deux pics et deux décroissances (en loi de puissance) sont alors visibles sur la courbe couple imposé en fonction du temps (*Figure II.17*).



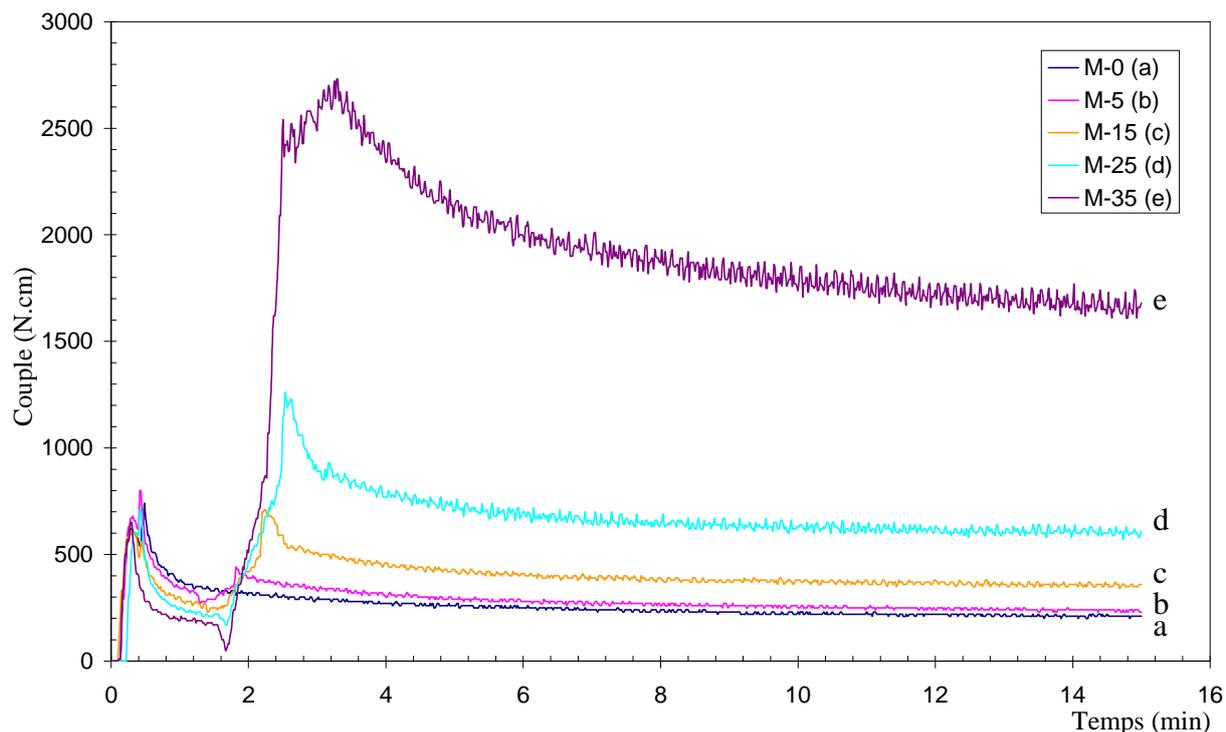
**Figure II.17 :** Comportement typique du couple d'un malaxeur en fonction du temps de mélange [28]

La loi de puissance [29] qui décrit le phénomène s'exprime alors comme :

$$\ln \left[ \frac{P(t) - P_\infty}{P_2 - P_\infty} \right] = -kt \quad (\text{II.8})$$

Avec  $P(t)$ ,  $P_2$  et  $P_\infty$  (N.m), les valeurs du couple au temps  $t$ , au second pic et après un temps de mélange infini.  $k$  est une constante proportionnelle à la vitesse de dispersion (rupture des agglomérats).

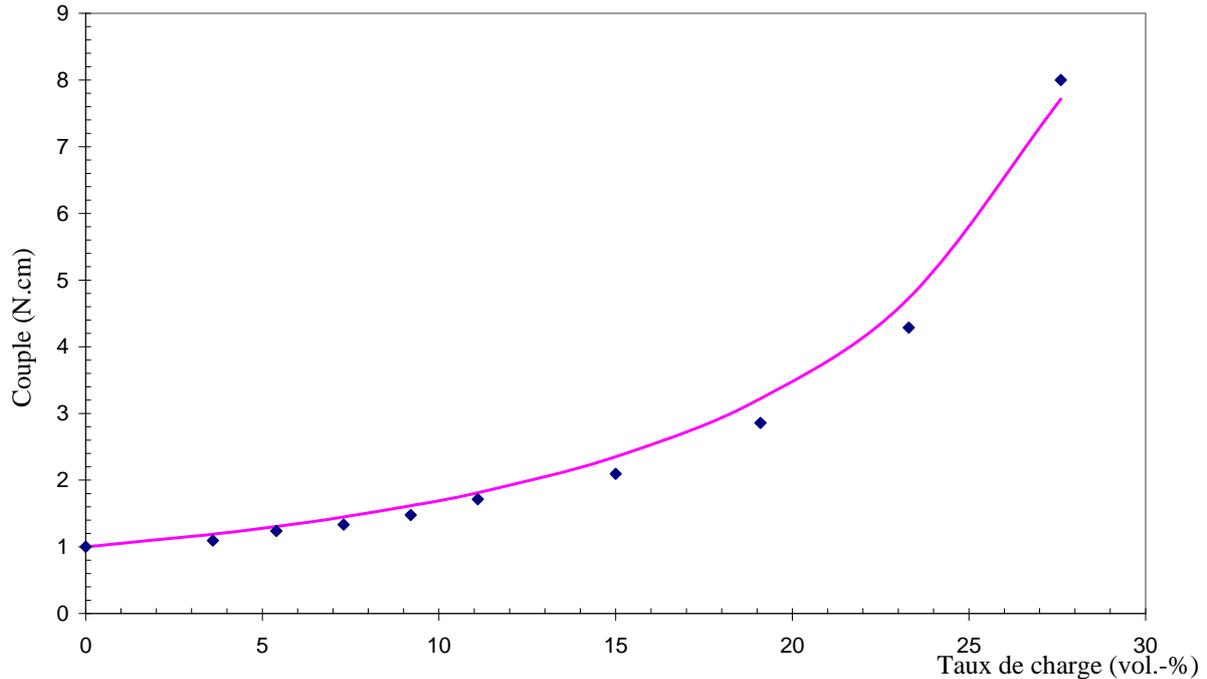
Pour tous les taux de charge étudiés, les courbes obtenues ont un comportement typique. La *Figure II.18* montre en exemple l'enregistrement du couple pour la matrice seule et pour des composites contenant des taux de charge massiques de 5%, 15%, 25% et 35%.



**Figure II.18 :** Couple mécanique du malaxeur en fonction du temps pour des taux de charge variables

Nous identifions aisément les pics dus à l'introduction de la matrice (vers 0,5 min) puis de la charge (vers 2,5 min). Pour toutes les courbes (même celles non présentées ici), le couple est stable au bout de 15 minutes. Les courbes M-15 et M-25 montrent clairement, après l'introduction de la charge, une baisse importante du couple due à la rupture des agglomérats. Ce phénomène se produit pour tous les taux de charge mais est visuellement plus marqué pour les taux de charge compris entre 15% et 25%. Le temps nécessaire à cette rupture augmente avec le taux de charge mais est difficilement mesurable du fait de la durée nécessaire à l'introduction du volume, parfois important, de charge, notamment pour les échantillons avec un taux de charge supérieur à 25%.

Après cette première phase, la diminution du couple est beaucoup plus modérée et il finit par se stabiliser. Le couple stable (à 15 minutes de mélange) est présenté en fonction du taux de charge sur la *Figure II.19*.



**Figure II.19 :** Couple mécanique du malaxeur (à 15 minutes de mélange) en fonction du taux de charge volumique, données expérimentales (points) et modèle (ligne)

Jusqu'à un taux de 11,1 vol.-% (15 wt.-%), l'ajout de charge n'augmente que modérément le couple par rapport à celui nécessaire au mélange de la matrice seule. Au delà de 15 vol.-% (20 wt.-%) de charge, le couple à appliquer augmente très fortement avec le taux de charge et finit par être multiplié par 8 par rapport à la valeur initiale. Comme dans le cas des mesures de viscosité, ce comportement est attribué à l'augmentation de la surface d'interface entre la matrice et les charges.

Si nous considérons que le couple appliqué est proportionnel à la viscosité du composite, il est possible de modéliser ce comportement grâce à un modèle inspiré de celui de Maron et Pierce. Il a déjà été testé avec succès dans le cas du noir de carbone [30] et permet de quantifier l'évolution de la viscosité en fonction de la quantité volumique de charge. Il se présente sous la forme suivante :

$$\frac{M}{M_m} \propto \frac{1}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^2} \quad (\text{II.9})$$

Avec  $M$  et  $M_m$  (N.m), respectivement le couple du composite et de la matrice et  $\phi$ , le taux volumique de charge.  $\phi_m$  représente une fraction volumique maximum au-delà de laquelle les interactions entre les charges et la matrice ne sont plus optimales (inclusions de vides possibles). Le tracé du modèle est visible sur la *Figure II.19*,  $\phi_m$  est alors égal à 0,43. Cette fraction volumique est en lien avec le rapport de forme  $L/l$  des agrégats de noir de carbone [30]. La relation entre ces deux paramètres est exprimée dans le *Tableau II.8*.

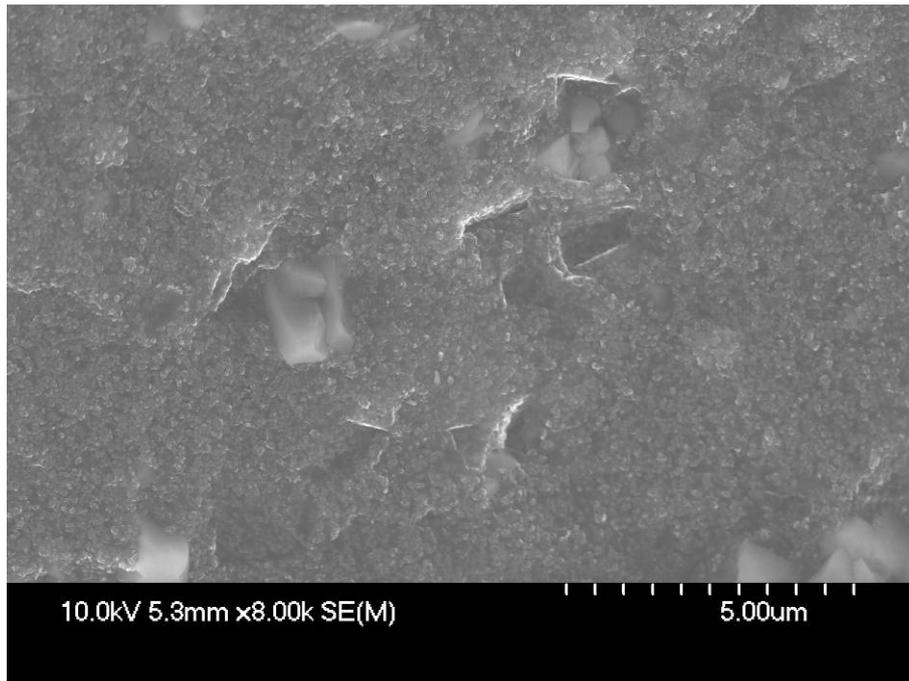
**Tableau II.8** : Relation entre  $\phi_m$  et  $L/l$  [30]

$L/l$	$\phi_m$
30	0,173
16	0,303
8	0,476

Dans le cas qui nous intéresse, la valeur du rapport de forme serait faible (légèrement au dessus de 8), ce qui indiquerait que le procédé de mise en forme détruit en partie les agrégats qui, au final, auraient une forme peu ramifiée. Le malaxage en voie fondue est donc apte à disperser convenablement le Printex® L6 dans la matrice Evoprene® 007.

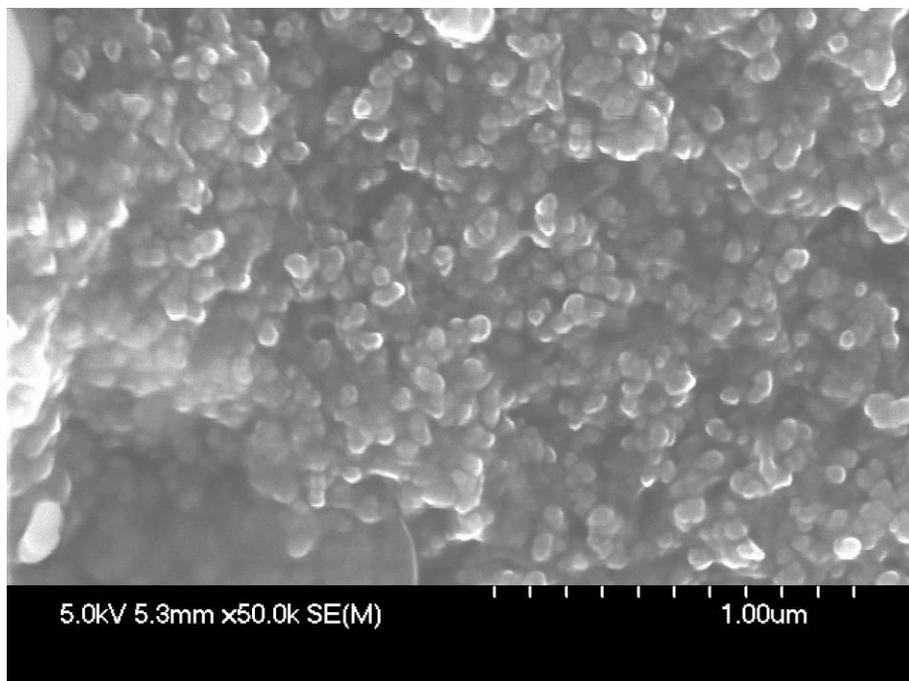
### II.3.1.5 - Microscopie électronique à balayage

Nous n'avons pas vu de différences de morphologie lors de l'analyse en MEB des composites M-25, C55-25, X55-25 et X120-25. Ils ont une morphologie particulière. La *Figure II.20* concerne le composite C55-25 et montre la présence de la charge de  $\text{CaCO}_3$  « primaire » (taille de particule de 1 à 3 micromètres) déjà visible sur le produit non chargé au noir de carbone (*Figure II.4*). En plus de cette charge, sont visibles les agrégats de noir de carbone en structure « grappe ». Ce faciès remplace celui de la rupture franche visible sur le polymère commercial sans carbone. Ces agrégats ont une taille et une répartition uniforme sur la surface.

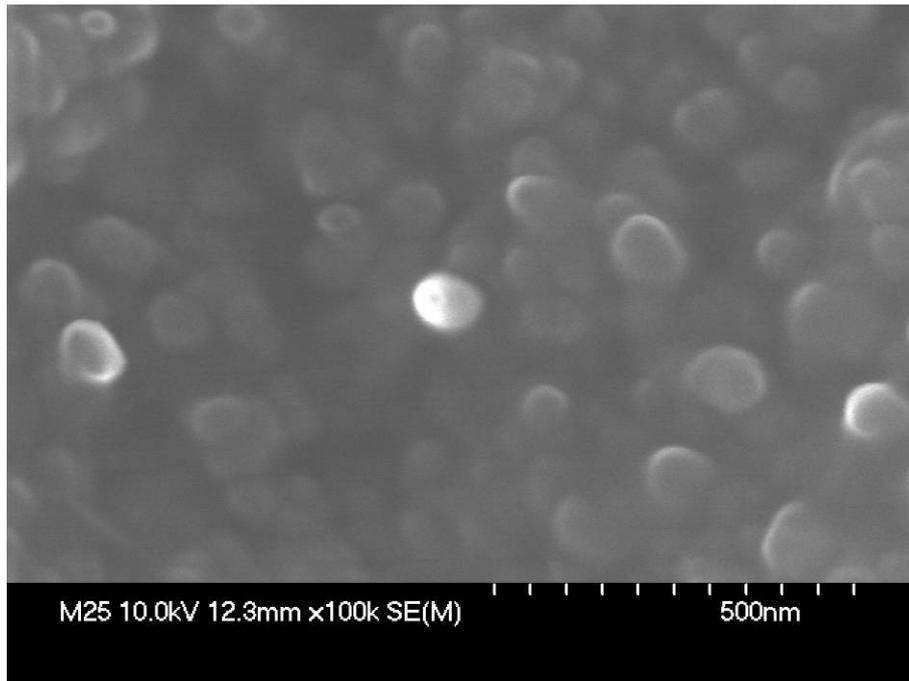


*Figure II.20 : Image MEB de la structure du composite C55-25*

Sur les *Figure II.21* et *Figure II.22*, nous pouvons estimer que la taille des « particules » se situe entre 50 nm et 100 nm. Les nodules qui affleurent des agrégats de noir de carbone semblent « enduits » de polymère, ce qui leur donne un aspect lisse.



*Figure II.21 : Image MEB du composite C55-25, vue des agrégats de noir de carbone*



*Figure II.22 : Image MEB du composite M-25, vue des agrégats de noir de carbone*

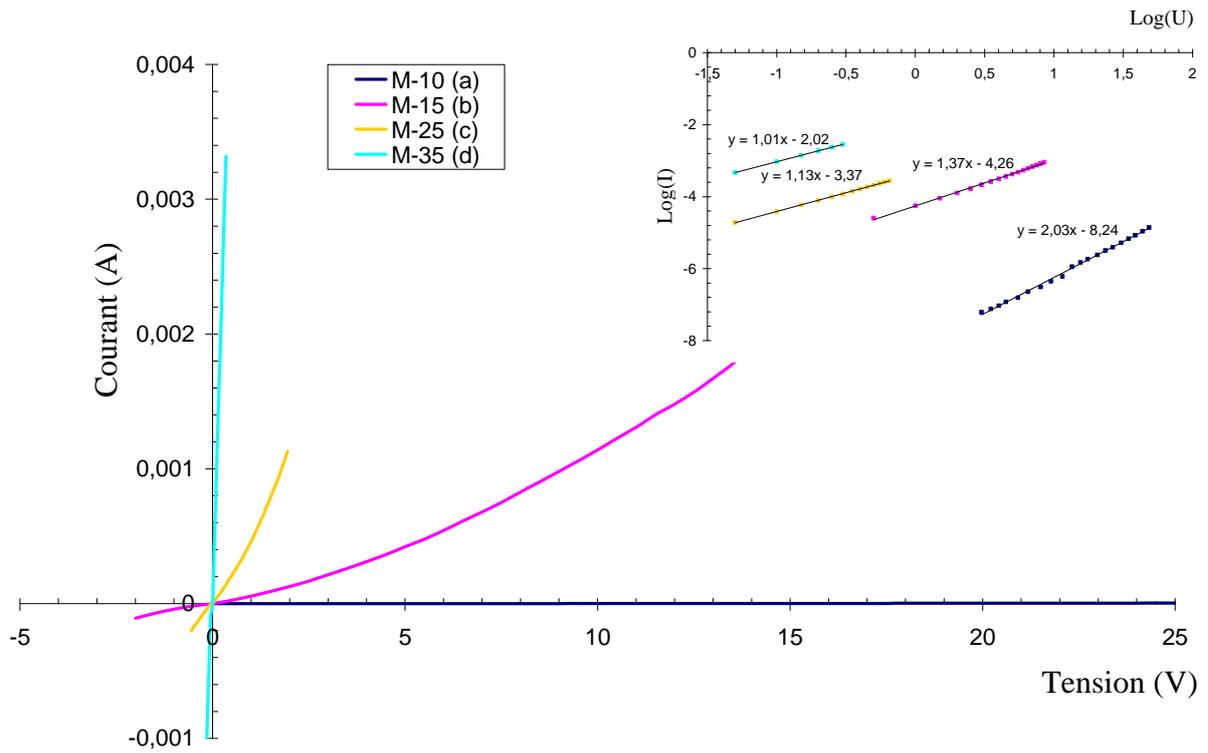
Tous les composites préparés, que ce soit par voie fondue ou par voie solvant ont une morphologie homogène. Les gros agglomérats semblent rompus et les particules résultantes semblent être parfaitement recouvertes de la matrice polymère.

## II.3.2 - Propriétés électromécaniques des composites

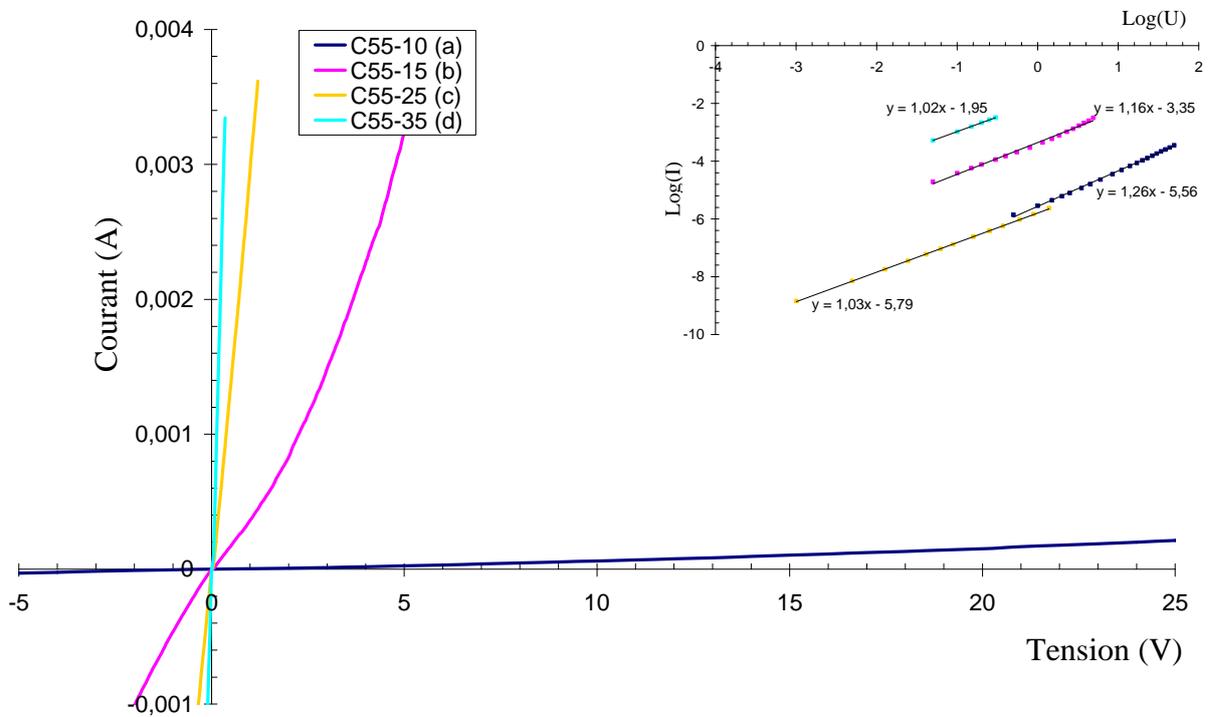
### II.3.2.1 - Propriétés électriques

#### ◆ Conduction électrique

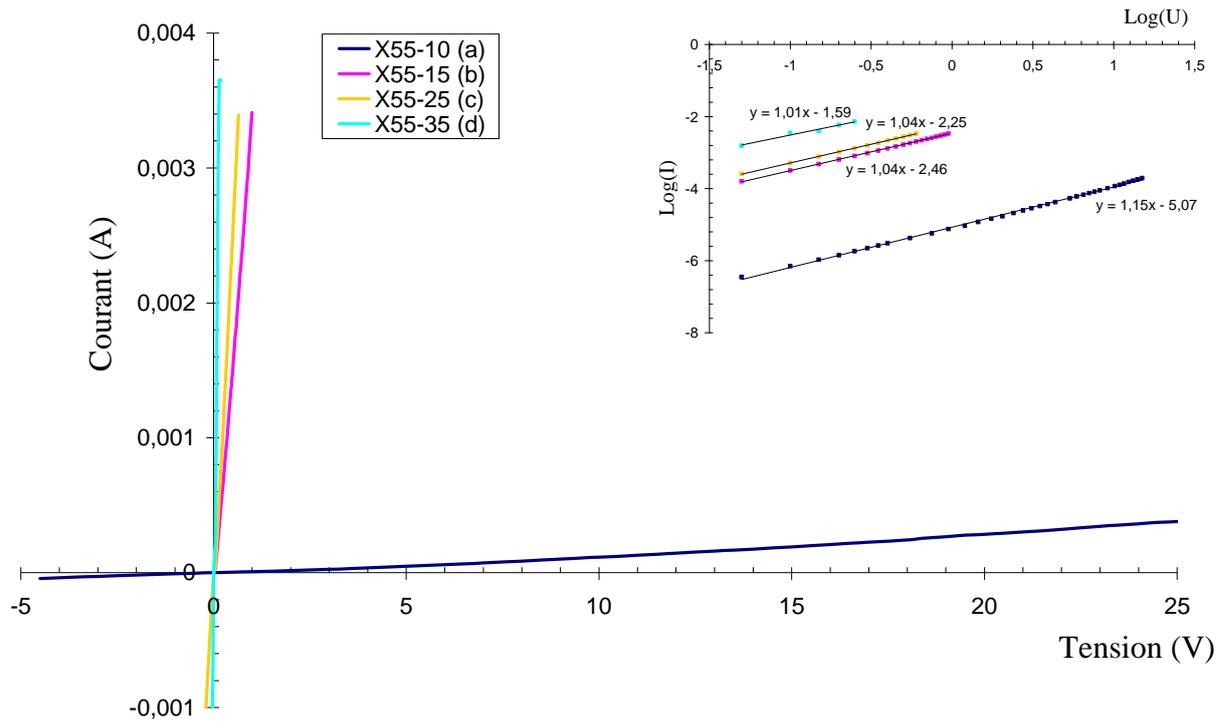
Les caractéristiques I-U des composites (taux de charge différents) sont présentées *Figure II.23*, *Figure II.24*, *Figure II.25* et *Figure II.26*. La détermination de l'exposant  $n$ , qui traduit le caractère non-ohmique de la conduction, se fait en traçant la courbe  $\log(I)$  en fonction de  $\log(U)$ . Ces courbes sont présentées en encart dans les figures.



**Figure II.23 :** Caractéristiques électriques (courbe I-U et Log(I)-Log(U)) des composites :  
 (a) M-10 ( $n=2,03$ ), (b) M-15 ( $n=1,37$ ), (c) M-25 ( $n=1,13$ ), (d) M-35 ( $n=1,01$ )

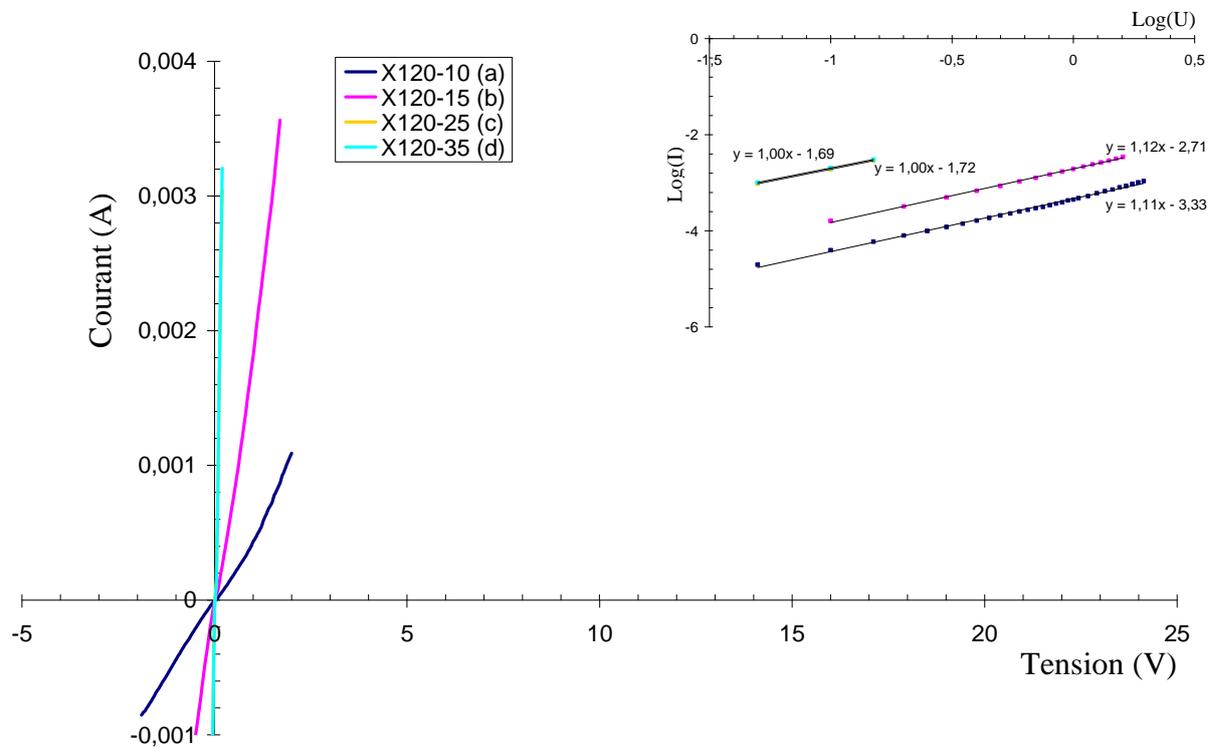


**Figure II.24 :** Caractéristiques électriques (courbe I-U et Log(I)-Log(U)) des composites :  
 (a) C55-10 ( $n=1,26$ ), (b) C55-15 ( $n=1,16$ ), (c) C55-25 ( $n=1,03$ ), (d) C55-35 ( $n=1,02$ )



**Figure II.25 :** Caractéristiques électriques (courbe I-U et Log(I)-Log(U)) des composites :

(a) X55-10 ( $n=1,15$ ), (b) X55-15 ( $n=1,04$ ), (c) X55-25 ( $n=1,04$ ), (d) X55-35 ( $n=1,01$ )



**Figure II.26 :** Caractéristiques électriques (courbe I-U et Log(I)-Log(U)) des composites :

(a) X120-10 ( $n=1,12$ ), (b) X120-15 ( $n=1,11$ ), (c) X120-25 ( $n=1,00$ ), (d) X120-35 ( $n=1,00$ )

La forme de certaines courbes montre bien la non linéarité de la conduction. Le comportement électrique des composites est non métallique. Les valeurs de  $n$ , définies par l'Equation II.6 et mesurées par régression linéaire sont reportées dans le *Tableau II.9*:

**Tableau II.9** : Valeurs de  $n$  des composites M-, C55-, X55- et X12-

% massique de charge	M-	C55-	X55-	X120-
0	o	o	o	o
5	o	-	-	-
7,5	o	-	-	-
10	2,03	1,26	1,15	1,11
12,5	1,87	-	-	-
15	1,37	1,16	1,04	1,12
20	1,34	-	-	-
25	1,13	1,03	1,04	1,00
30	1,03	-	-	-
35	1,01	1,02	1,01	1,00

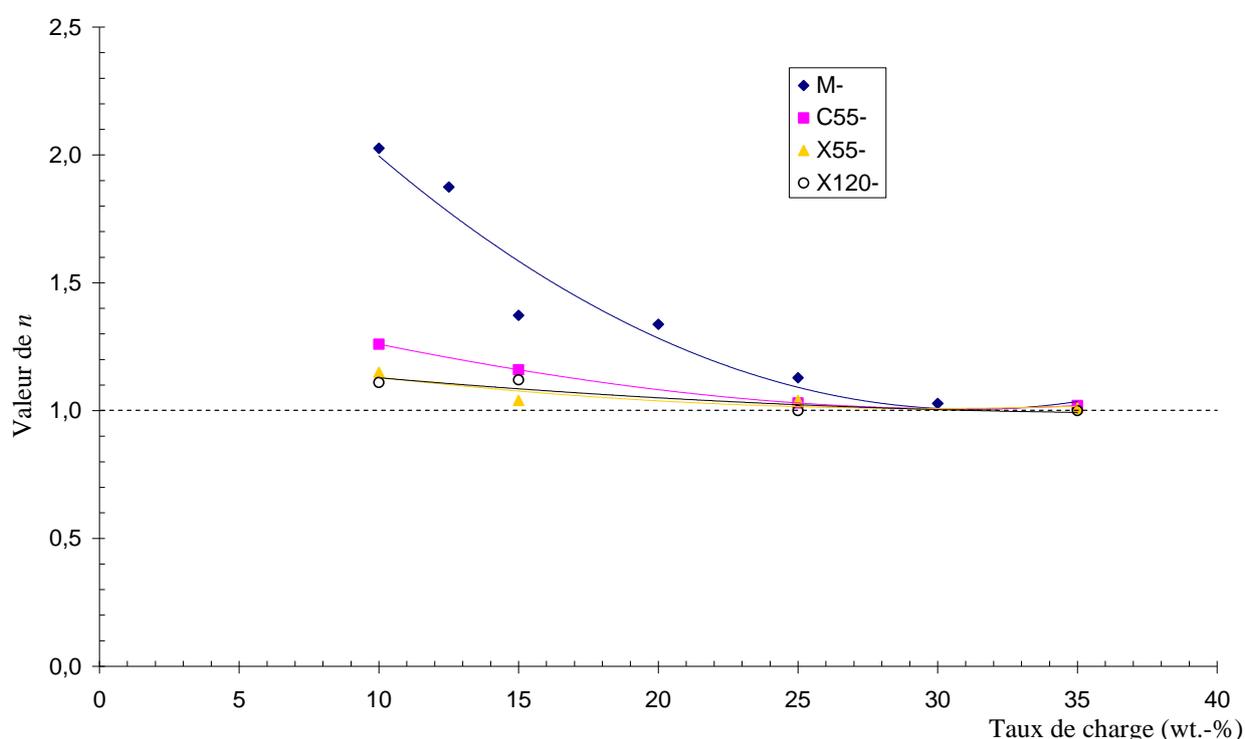
- : pas d'échantillon

o : pas de mesure possible

Pour l'ensemble de nos composites, les valeurs de  $n$  varient de 1,0 à 2,03. La valeur de 1, correspondant à une conduction parfaitement ohmique, n'est atteinte que dans le cas des échantillons préparés en voie « xylène 120 °C » et pour des taux de charge supérieurs à 25 wt.-%. Le fait de n'atteindre cette valeur que dans le cas d'échantillons très chargés peut être en partie attribué au noir de carbone qui est considéré comme un semi conducteur (très proche d'un métal, *Paragraphe II.1.2.1*). Dans des études où les auteurs emploient des billes de verre recouvertes d'argent, la valeur de 1 est atteinte même pour de faibles taux de charge [31].

Pour un même mode de préparation,  $n$  a une valeur assez élevée pour les faibles taux de charge, puis diminue avec l'augmentation de la concentration de noir de carbone. Nos mesures montrent un lien entre la concentration en noir de carbone et la valeur de  $n$ . Le composite obtenu en voie solvant illustre bien cette dépendance (*Figure II.27*). De nombreux

auteurs dont Sodolski [20] n'ont pourtant trouvé aucune relation entre ces paramètres.  $n$  étant sensé décrire le caractère semi conducteur du comportement électrique du composite dans sa globalité, le nombre et la qualité des chemins de conduction influent directement sur sa valeur. Par conséquent, le passage du courant à travers un composite peu chargé nécessitera un grand nombre de sauts (hopping) qui donneront au composite un comportement global de semi conducteur. Un échantillon plus chargé ne provoquera qu'un nombre limité de sauts électroniques, la majorité de la conduction se faisant entre les particules de noir de carbone en contact direct (conduction quasiment ohmique).



**Figure II.27 :** Valeur de l'exposant  $n$  en fonction du taux de charge des composites obtenus par voie fondue ( $M$ ), et voie solvant ( $C$  et  $X$ )

Pour une même concentration de charge,  $n$  dépend du mode de préparation. Cela se rapproche de l'idée générale que la valeur de  $n$  est liée à la nature et à la morphologie des charges. Nous ne discuterons pas sur l'aspect « nature » puisque nous n'utilisons qu'un seul type de charge. Seuls les solvants peuvent éventuellement affecter la surface des particules et modifier leurs interactions avec la matrice.

Par contre, la morphologie des agrégats et/ou des agglomérats entre sans aucun doute en compte. Les « voies xylène » posent des problèmes en terme d'homogénéité du fait de la sédimentation des charges lors de l'évaporation du solvant. La présence de ces zones riches en

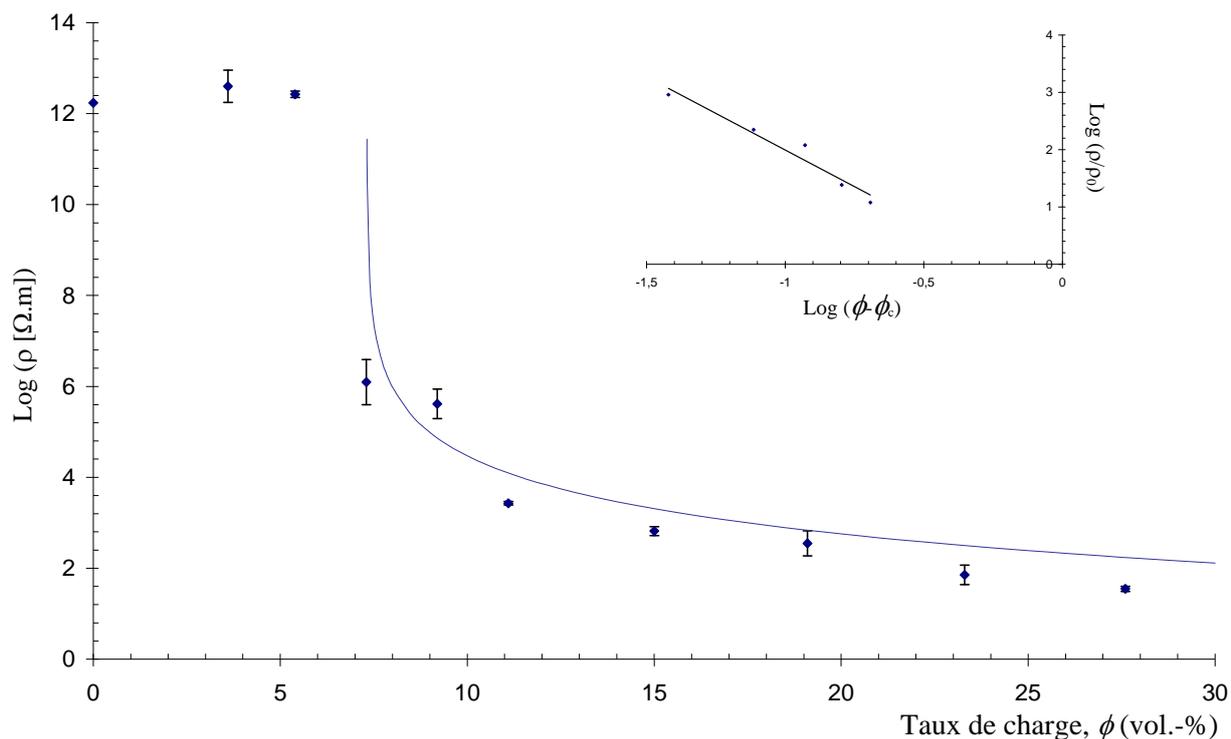
charges conductrices modifie le mode et la qualité de la conduction dans l'échantillon. En effet, si le noir de carbone est réparti de façon inhomogène et forme des agglomérats, le nombre de sauts (hopping) nécessaire à la conduction sera plus faible que dans le cas d'une répartition plus aléatoire. Il en résulte une valeur de  $n$  proche de 1. Les résultats obtenus dans la partie suivante, consacrée à la percolation, vont dans ce sens. Les analyses en microscopie électronique en balayage, présentées *Paragraphe II.3.1.5*, n'avaient pas permis de tirer de conclusion.

Pour une application piezorésistive des CPC, il est souhaitable d'avoir un comportement électrique ohmique ( $n$  proche ou égal à 1), afin que le système de mesure électronique reste le plus simple et le plus fiable possible. Dans ce cas, les seuls composites qui conviennent sont ceux chargés au dessus de 30 wt.-% pour la voie fondue et au dessus de 25 wt.-% pour les voies solvant.

◆ Etude du phénomène de percolation électrique

Le phénomène de percolation électrique (*Paragraphe I.2.1.1*) est visible sur les courbes de résistivité électrique en fonction du taux de charge. Pour chaque système, nous avons étudié cette dépendance. Ces mesures permettent d'obtenir les paramètres (seuil et exposant critique) de la loi de percolation (*Paragraphe I.2.1.2, Equation I.1*).

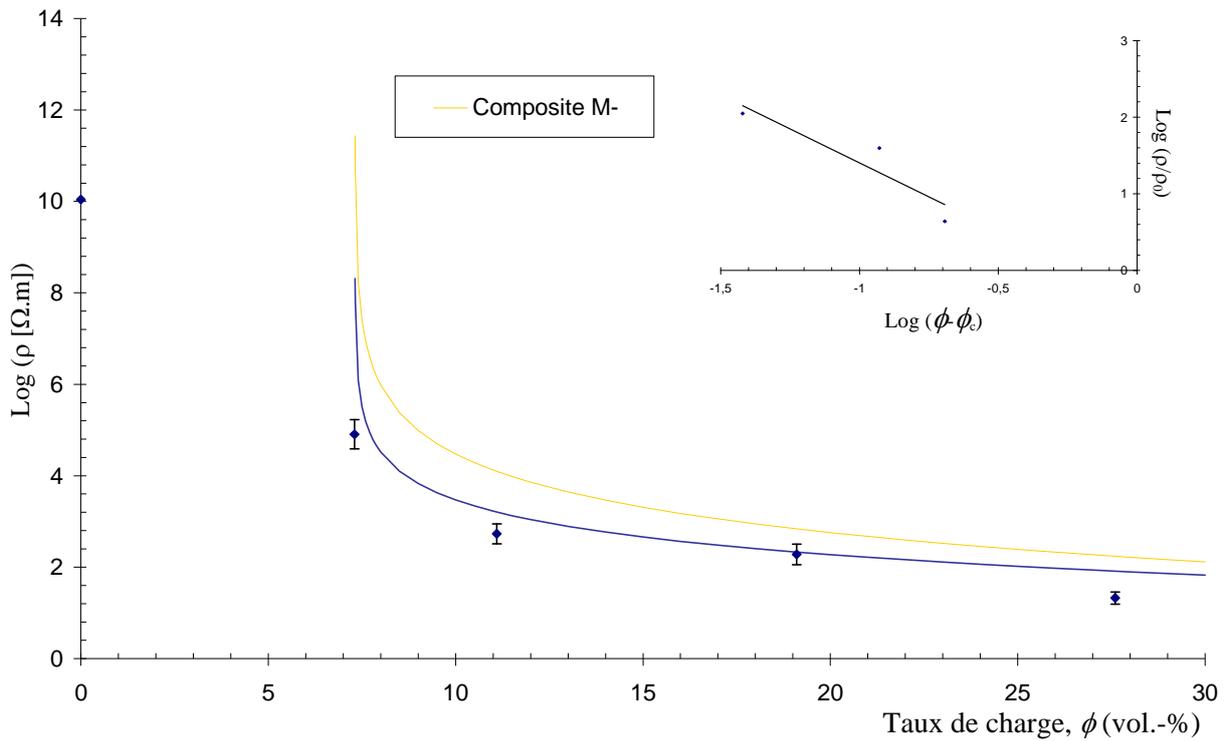
La *Figure II.28* présente les résultats des mesures électriques effectuées sur le composite obtenu par voie fondue, qui servira de référence.



**Figure II.28 :** Courbe de percolation du composite M-

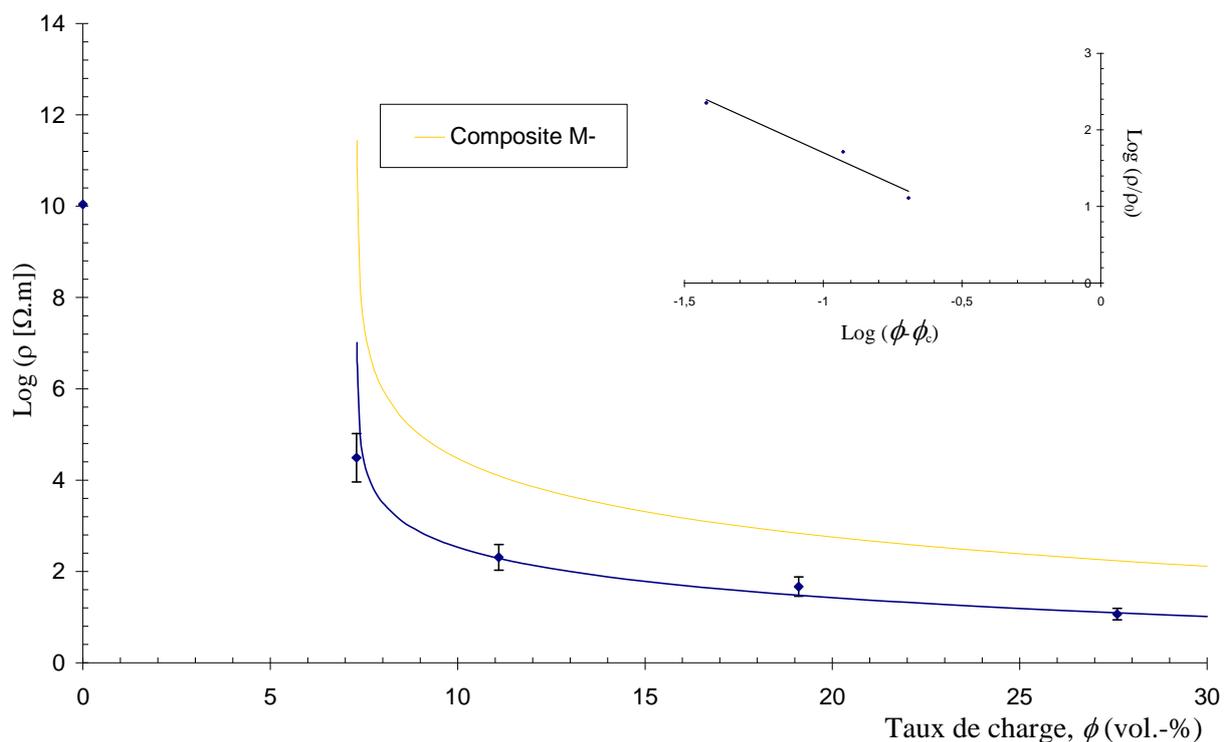
Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type de la série de mesures. Le seuil de percolation de ce système est situé à 7,31 vol.-% et est conforme à ce que l'on peut trouver dans la littérature pour des particules du même type [32, 33]. L'exposant critique calculé est de 2,55 (cf. régression linéaire des données reportées sur le graphique  $\text{Log}(\rho/\rho_0) - \text{Log}(\phi - \phi_c)$ ). Cette valeur est, là aussi, proche de ce que l'on trouve dans la bibliographie pour une conduction en trois dimensions pour des particules ayant un rapport de forme élevé.

La courbe issue du modèle (ligne pleine de la *Figure II.28*) est reprise, pour comparaison, sur les figures présentant les résultats concernant les autres composites.



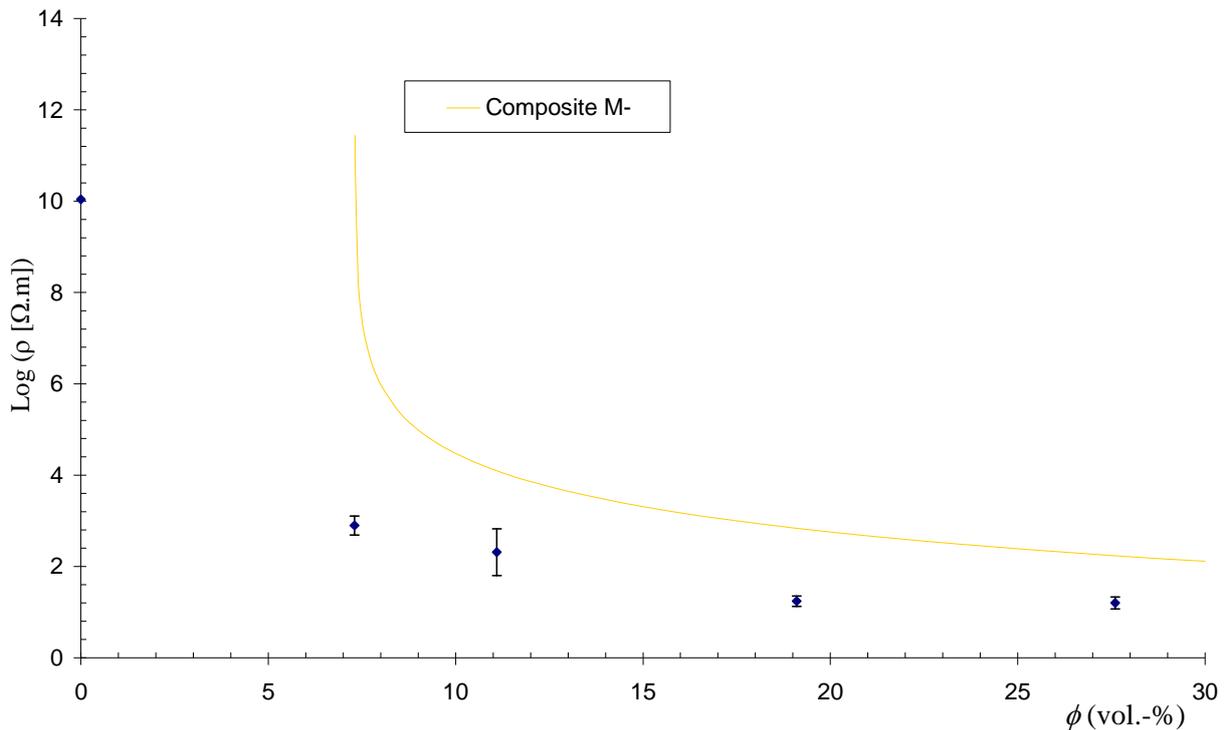
**Figure II.29** : Courbe de percolation du composite C55-

Le composite C55- (*Figure II.29*) présente un volume de percolation ( $\phi_c$ ) estimé à une valeur légèrement inférieure à 7,3 vol.-%. Le nombre de points de mesure n'est pas suffisant pour pouvoir conclure plus précisément. La *Figure II.29* montre que le volume de percolation ne diffère pas énormément de celui trouvé pour le composite obtenu par voie fondue. L'exposant critique mesuré est de 1,78, soit une valeur beaucoup plus faible que pour le composite référence. La courbe qui modélise les données se trouve légèrement en dessous de la courbe référence. Le composite C55- présente, de manière générale, une résistivité électrique plus faible que le composite référence.



**Figure II.30 :** Courbe de percolation du composite X55-

Le composite X55- (*Figure II.30*) présente un volume de percolation conforme aux deux premiers cas, avec une valeur inférieure à 7,3 vol.-%. Là encore le nombre de mesures n'est pas suffisant pour conclure plus précisément. L'exposant critique ( $t = 1,64$ ) est presque équivalent à celui déterminé pour le composite C55-. De manière globale, la différence de résistivité entre ce composite et celui de référence est plus marquée.



**Figure II.31** : Courbe de percolation du composite X120-

Pour le composite X120- (Figure II.31), les données expérimentales ne permettent pas de déterminer le volume de percolation et l'exposant critique. Nous pouvons penser qu'ici, le seuil de percolation se situe autour de 5 vol.-%. De façon globale, le composite X120- a une conductivité électrique plus élevée que tous les systèmes précédents. Cette différence est plus nette pour les composites à faible taux de charge.

Les données issues des modélisations et calculées avec la loi de percolation (Paragraphe I.2.1.2, Equation I.1) sont récapitulées dans le Tableau II.10.

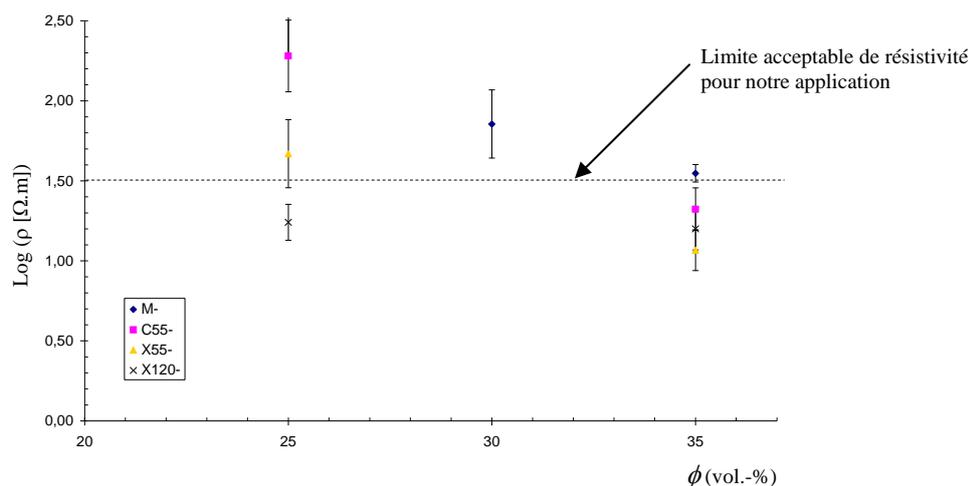
**Tableau II.10** : Coefficient de la loi de percolation

	$\rho_0$ ( $\Omega.m$ )	$\phi_c$ (vol.-%)	$t$
M-	2,95	7,31	2,55
C55-	4,81	$\leq 7,3$	1,78
X55-	0,903	$\leq 7,3$	1,64

Les valeurs des volumes de percolation sont, comme dans la très grande majorité des études, inférieures au seuil théorique de 16 vol.-% (*Paragraphe 1.2.1.2*) Elles se situent dans la moyenne des valeurs trouvées dans la littérature. Néanmoins, nous savons que la matrice polymère contient initialement une charge minérale, le  $\text{CaCO}_3$ . Cette charge constitue, comme dans le cas des cristaux dans les polymères semi-cristallins, un volume d'exclusion pour le noir de carbone. La densité du carbonate de calcium rhomboédrique est de  $2,71 \text{ g.cm}^3$  [34] et l'Evoprene® en contient 30 wt.-%. Donc seul 87 vol.-% du volume de l'Evoprene® est potentiellement accessible au noir de carbone. Il est alors possible de déterminer un volume de percolation corrigé ( $\phi_c^*$ ) correspondant au rapport entre le noir de carbone et le polymère seul, en ne tenant pas compte du volume occupé par la charge initiale.  $\phi_c^*$  est ici de 8,4 vol.-%.

L'exposant critique  $t$  reflète la dimensionnalité du système. Lorsque le réseau conducteur qu'on considère formé de particules, quasi sphériques et réparties aléatoirement, est tridimensionnel,  $t$  prend des valeurs proches de 2. Expérimentalement, on trouve dans la littérature, pour les noirs de carbone, des valeurs entre 2 et 3 [32]. Nous faisons le même constat pour le composite obtenu en voie fondue. Le fait que la valeur de  $t$  descende autour de 1,7 pour les composites obtenus en voie solvant est difficilement explicable. Pour les systèmes obtenus par voie solvant, il y a très probablement agglomération et ségrégation du noir de carbone dues à l'évaporation lente du solvant. Cela formerait des chemins de conduction plus performants et ayant une géométrie 2D (« plan conducteur »). Cela se traduit expérimentalement par une baisse du seuil de percolation par rapport au composite référence, et par un exposant critique qui se situe entre 1,33 (conduction parfaitement 2D) et 2.

Pour une application utilisant l'effet piezorésistif, il est nécessaire d'avoir un composite ayant une résistivité électrique assez basse. Nous pouvons fixer arbitrairement la valeur plafond de résistivité à  $30 \text{ } \Omega.\text{m}$  ( $1,5 \log(\Omega.\text{m})$ ). Dans ce cas, seuls les composites contenant au moins 35 wt.-% (27 vol.-%) sont utilisables, de même que le X120-25 (*Figure II.32*).



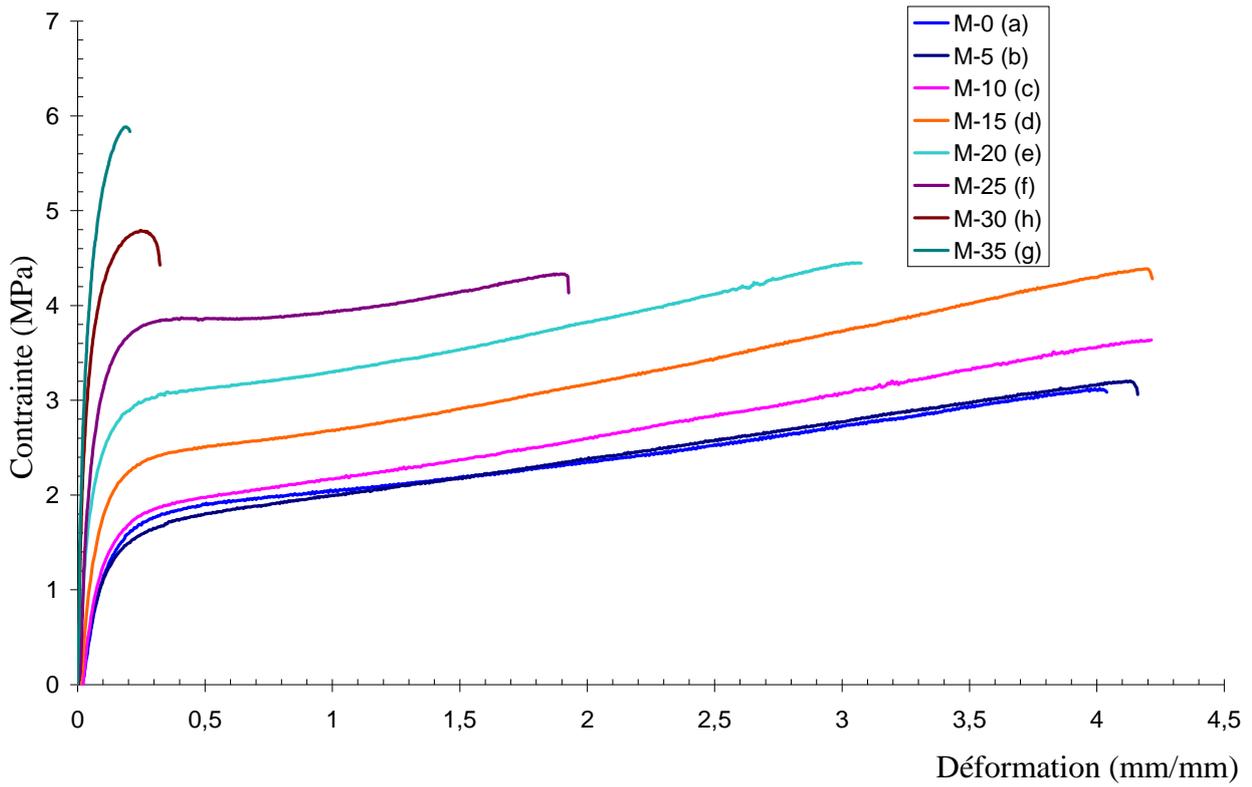
**Figure II.32** : Résistivité des composites aux taux de charge élevés

### II.3.2.2 - Propriétés mécaniques

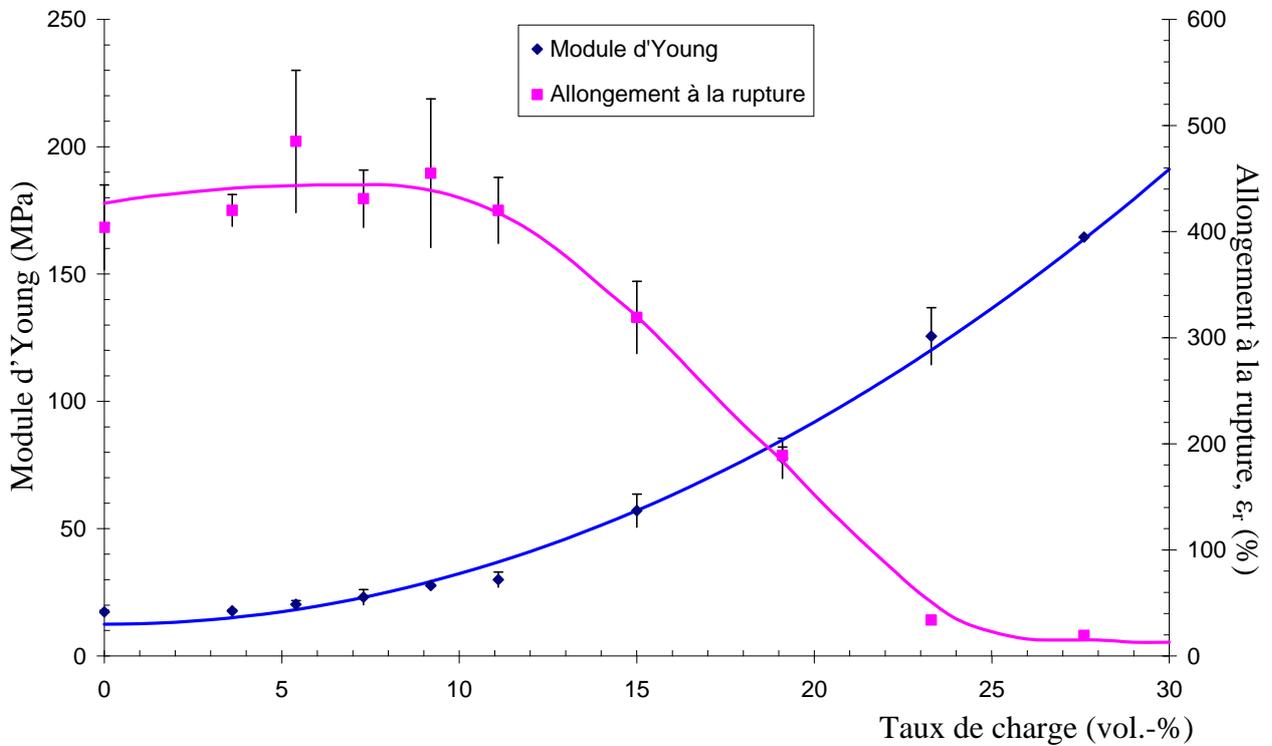
La *Figure II.33* présente les courbes du composite M- avec différents taux de charge. L'allure générale des courbes de traction des composites est classique. Nous voyons clairement, pour les taux de charge inférieurs à 15 wt.-%, que le noir de carbone, ne renforce pas la matrice. Il se comporte en fait comme une charge inerte. Les analyses des essais mécaniques sur les composites permettent d'extraire deux paramètres principaux : le module d'Young (E) et l'allongement à la rupture ( $\epsilon_r$ ). La *Figure II.34* présente la dépendance de ces deux paramètres avec le taux de charge pour le composite référence (M-). Jusqu'à 15 wt.-%, le module et l'allongement à la rupture sont quasiment invariables. Ceci tend encore à prouver que les interactions matrice-charges ne sont pas très fortes. Au-delà de 15 wt.-% le comportement est celui d'un matériau fragile. L'allongement à la rupture chute très fortement puis se stabilise pour les composites fortement chargés (taux de charge supérieur à 23 vol.-%). Le module d'Young augmente de façon plus monotone avec le taux de charge.

Les courbes de tendance issues de ces données sont reportées par la suite sur les courbes de résultats du module d'Young et de l'allongement à la rupture en fonction du taux de charge pour les autres composites.

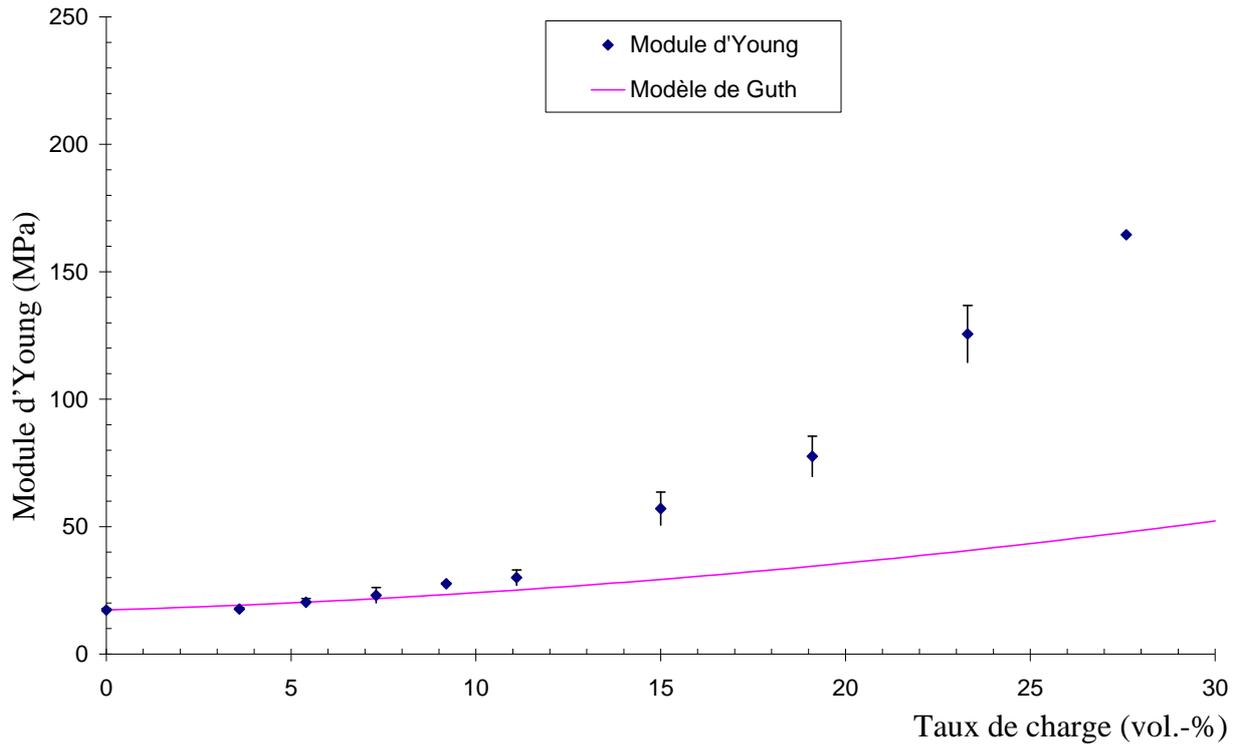
Les tendances de ces résultats sont conformes au comportement mécanique général des CPC présenté dans notre étude bibliographique. La *Figure II.35* confronte nos résultats expérimentaux avec le modèle de prédiction du module d'Young en fonction de la fraction de charge proposé par Guth et Simba [35]. Comme il est généralement admis, celui-ci est valable pour les faibles concentrations. Dans notre cas le modèle s'écarte des mesures pour des taux de charge supérieurs à 11 vol.-%.



**Figure II.33 :** Courbe de traction (contrainte-déformation) des composites obtenus par voie fondue (taux de charge variable)

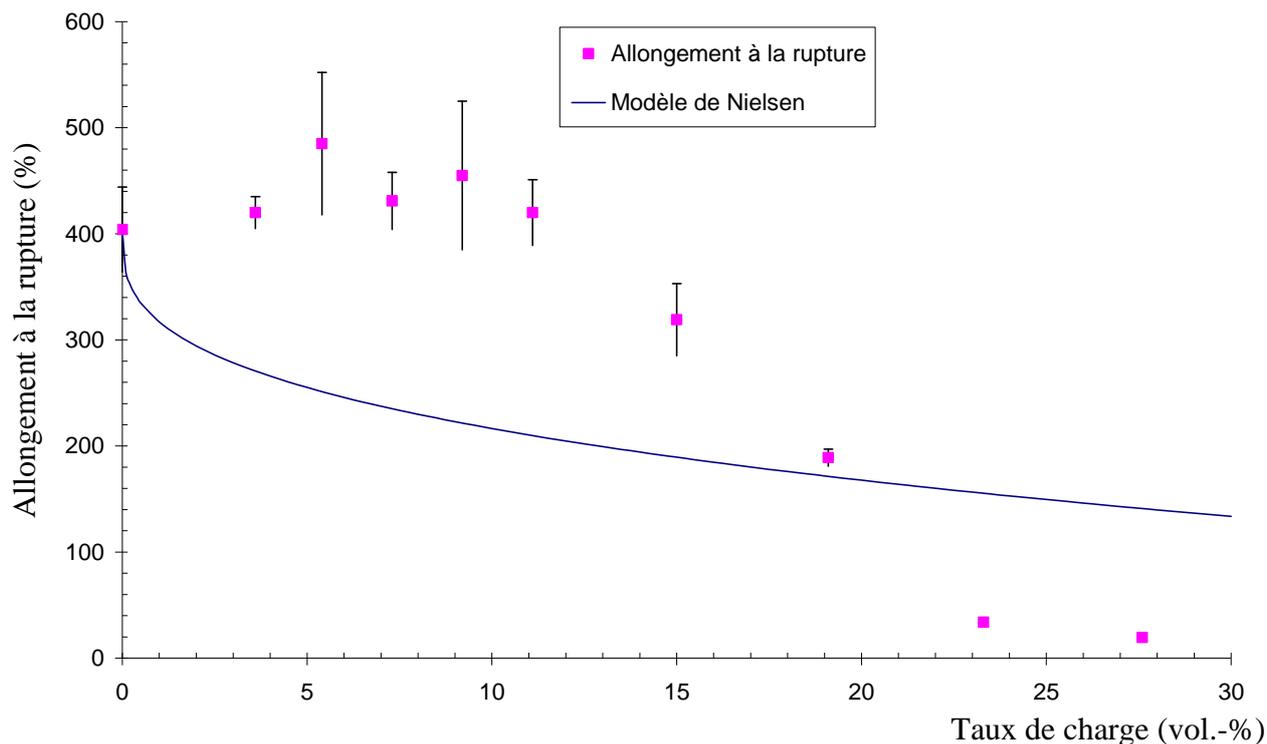


**Figure II.34 :** Module d'Young et Allongement à la rupture en fonction du taux de charge des composites M-



**Figure II.35 :** *Module d'Young des composites M- en fonction du taux de charge, confrontation avec le modèle proposé par Guth*

Le modèle de prévision du comportement de l'allongement à la rupture proposé par Nielsen [36] (*Paragraphe I.2.2.2*) est confronté à nos résultats sur la *Figure II.36*. Pour notre système, l'équation proposée ne rend pas compte de la réalité. Il est vrai que ce modèle, très discuté, a une application extrêmement restreinte et ne serait valable que dans le cas idéal de particules sphériques réparties aléatoirement et en adhésion parfaite avec la matrice.



**Figure II.36 :** Allongement à la rupture des composites M- en fonction du taux de charge, confrontation avec le modèle proposé par Nielsen

Quelques auteurs dont Novak [37] trouvent un lien entre le volume de percolation électrique et le comportement de l'allongement à la rupture. Dans notre cas, la concentration de percolation du système M- est estimée à 7,3 vol.-% (Paragraphe II.3.2.1). Il faut ajouter, au volume occupé par les charges conductrices, celui occupé par le carbonate de calcium qui vaut 13 vol.-% du volume de l'Evoprene® (30 wt.-%, Paragraphe II.1.1.2). L'addition de ces deux valeurs donne un volume total occupé par les charges de  $7,3 + (92,7 \times 0,13)$  soit environ 19 vol.-%. La courbe d'allongement à la rupture en fonction du taux de charge montre un point d'inflexion assimilé au volume de « percolation mécanique », si elle existe, vers 17,5 vol.-%. Le lien entre ces deux paramètres n'est donc pas forcément évident pour notre système. L'emploi de deux charges de différente nature peut peut-être expliquer cette différence. En effet, dans notre cas, les interactions charge / charge et charge / matrice sont beaucoup plus complexes que dans le cas d'une mono charge.

Les Figure II.37, Figure II.38 et Figure II.39 présentent la dépendance du module d'Young et de l'allongement à la rupture envers le taux de charge pour les composites C55-, X55- et X120- respectivement. Les traits pleins sont les mesures effectuées sur le composite références M-.

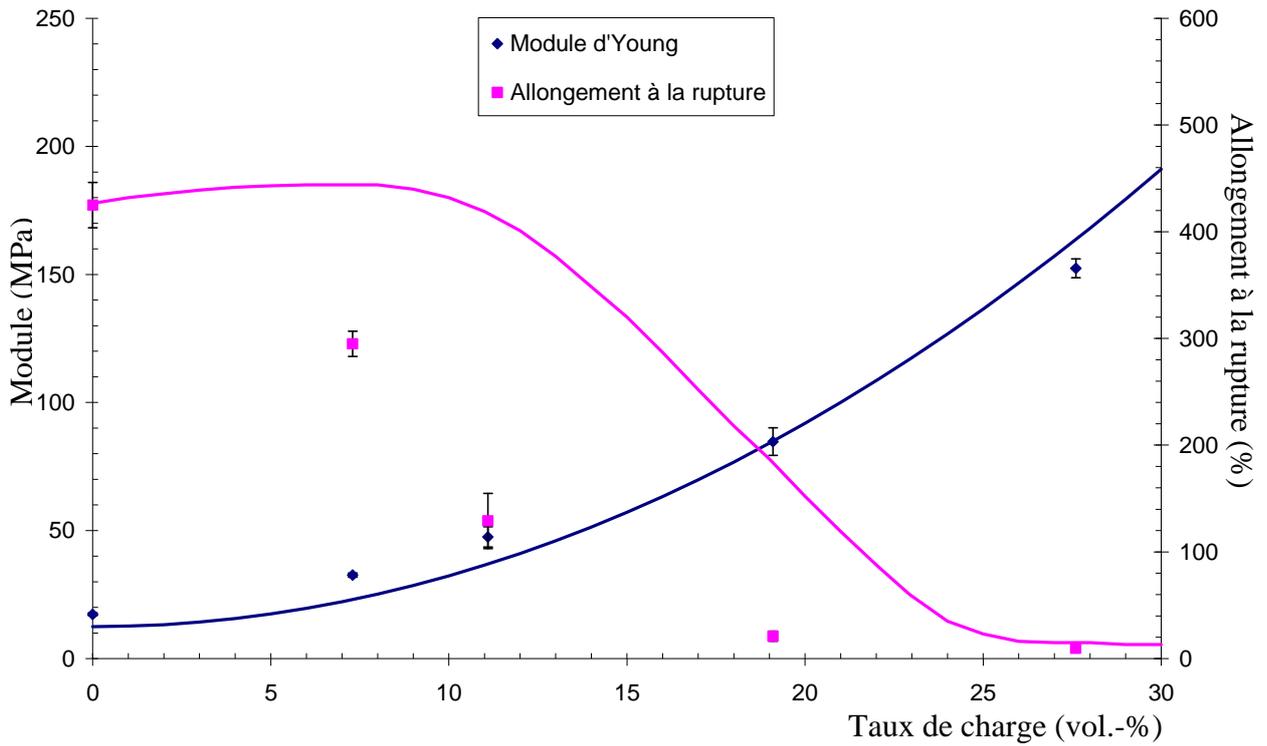


Figure II.37 : Module d'Young et Allongement à la rupture en fonction du taux de charge des composites C55-

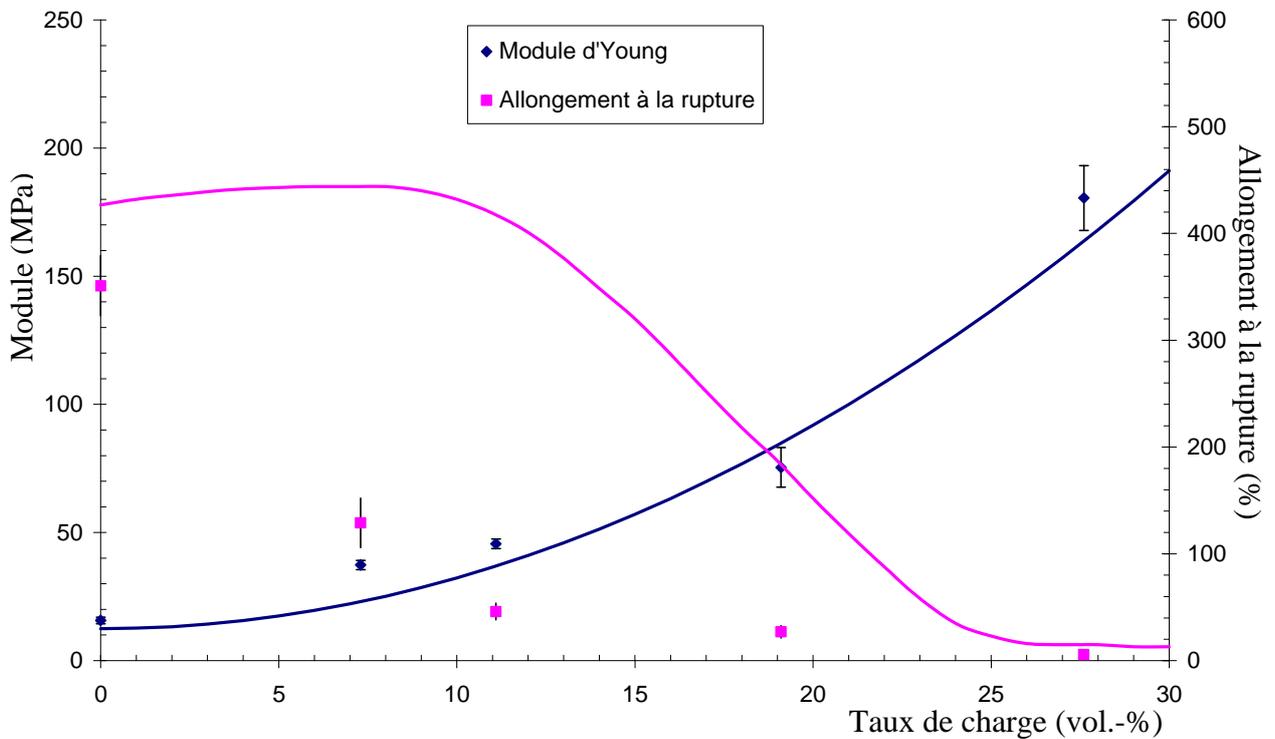
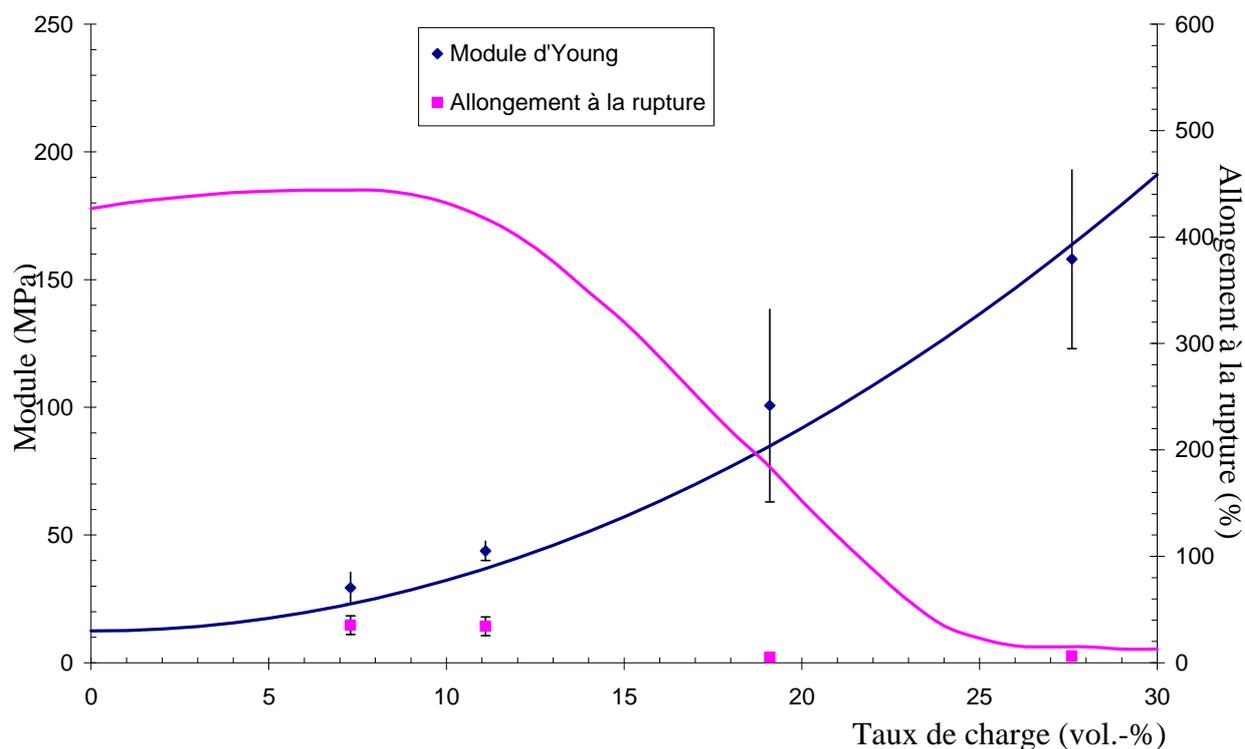


Figure II.38 : Module d'Young et Allongement à la rupture en fonction du taux de charge des composites X55-



**Figure II.39 :** Module d'Young et Allongement à la rupture en fonction du taux de charge des composites X120-

Par rapport au composite référence (M-, courbes en trait plein), pour tous les composites, nous n'observons pas de différences significatives dans l'évolution du module d'Young qui augmente avec le taux de charge. Par contre, les modes de préparation des composites influent significativement et de manière négative sur l'allongement à la rupture. Même dans le cas des faibles taux de charge, l'allongement à la rupture est beaucoup plus faible que pour le composite référence.

Cette diminution est attribuée à l'agglomération des charges provoquée par le mode de préparation, en voie solvant, des composites. Cette agglomération s'opère lors de la phase d'évaporation du solvant. Cette phase est relativement longue à cause de la quantité importante de solvant qui rend la solution très fluide. De ce fait, les particules de carbonate de calcium (présentes initialement dans l'Evoprene®) et de noir de carbone ont une forte tendance à sédimenter. Après évaporation, les plaques de composites obtenues (1 mm à 2 mm d'épaisseur) sont très fortement inhomogènes. La découpe en granulés de petite taille et le pressage ne permettent pas de remédier à ce problème. Le composite malaxé n'est, par définition, pas affecté par ce problème. Les résultats issus des essais de traction sur les

composites obtenus par voie solvant ne reflètent pas les vraies propriétés des systèmes. Nous pouvons simplement baser nos conclusions sur les résultats concernant le composite malaxé. Pour conserver de bonnes propriétés mécaniques (semblables à l'Evoprene® seul), il faudrait se limiter à l'ajout de 11 vol.-% de noir de carbone (soit environ 25 vol.-% de charge au total, carbonate de calcium compris). Au-delà de cette valeur, l'allongement à la rupture chute de manière importante. Cette valeur seuil est relativement haute mais des résultats similaires ont été trouvés par Flandin [38] dans des systèmes dont la matrice est comparable à la nôtre (élastomère thermoplastique). Des seuils élevés sont trouvés, que la charge soit un noir de carbone hautement structuré ou une charge carbonée plus simple. Pour d'autres systèmes contenant des charges carbonées non fibreuses, Novak [37] (noir de carbone, matrice HDPE) observe un épaulement de la courbe à une valeur plus basse : 5 vol.-%. Dans le cas de graphite (matrice HDPE ou polyuréthane [39]), il n'a pas observé de palier mais une baisse quasi monotone, correspondant au modèle présenté *Figure II.36*. La matrice polymère semble donc avoir une importance prépondérante par rapport à la charge, dans le comportement de l'allongement à la rupture lors de l'ajout de charges carbonées.

## II.4 - Conclusion

Cette seconde partie avait pour but d'optimiser un composite et sa préparation en vue de réaliser un capteur piezorésistif adapté au textile. La préparation d'un tel capteur nécessite, par commodité, une mise en oeuvre par voie solvant. Trois modes de préparation ont été testés et comparés à la voie fondue (référence). Les mesures électriques effectuées, montrent que seuls les composites ayant un haut taux de charge (supérieur à 27 vol.-%) possèdent d'une part une conduction de type ohmique, et d'autre part une conductivité acceptable pour l'application visée.

Les essais mécaniques sur les composites obtenus par voie solvant ne sont pas très concluants. Le mode de préparation (évaporation du solvant en condition ambiante) ne convient pas à la préparation de composite massif. Les propriétés mesurées ne correspondent pas aux propriétés effectives qu'aurait le matériau en induction d'un tissu puisque l'épaisseur sera faible et donc l'évaporation rapide. Néanmoins, les propriétés mécaniques du composite obtenu par voie fondue sont bonnes jusqu'à un taux de charge de 10 vol.-%. Au-delà de cette valeur, l'allongement à la rupture est particulièrement affecté et chute fortement.

Compte tenu de ces résultats, nous avons choisi d'utiliser une solution contenant 35 wt.-% (27,6 vol.-%) pour réaliser des enductions piezorésistives sur tissu. La voie chloroforme nous semble la plus intéressante du fait de la plus grande densité et volatilité du solvant, ce qui minimiserait le phénomène de sédimentation. De plus, les composites obtenus à partir de ce solvant ont de manière générale de meilleures propriétés électro-mécaniques. Le mode de préparation ne semble pas avoir d'influence significative sur d'éventuelles interactions entre la charge et la matrice.

Pour la préparation du « CPC capteur », la température de mélange sera de 55 °C soit quelques degrés en dessous de la température d'ébullition du solvant choisi. Des essais complémentaires, présentés dans le chapitre suivant permettront d'affiner le mode opératoire et notamment d'optimiser le temps de mélange de la solution.

## Références bibliographiques

- [1] Park C., Yoon J., Thomas E.L., “Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns”, *Polymer* 44, 6725-6760, 2003
- [2] “Elastomères thermoplastiques (TPE)”, Biron M., “Techniques de l’ingénieur”, AM 3 400
- [3] AlphaGary, “Evoprene® general purpose”, Avril 2004
- [4] Donnet J-B., Bansal R-C., Wang M-J., ”Carbon black, Second edition”, Chapter 1, 1-66, Marcel Dekker, New York, 1993
- [5] International Carbon Black Association (ICBA), “Carbon black user’s guide, safety, health, & environmental information”, International Carbon Black Association, June 2004
- [6] Pritchard G., “Plastics additives”, Chapman & Hall, London, 153-161, 1998
- [7] Donnet J-B., Bansal R-C., Wang M-J., ”Carbon black, Second edition”, Chapter 3, 89-174, Marcel Dekker, New York, 1993
- [8] Donnet J-B., Bansal R-C., Wang M-J., ”Carbon black, Second edition”, Chapter 9, 289-356, Marcel Dekker, New York, 1993
- [9] Donnet J-B., Bansal R-C., Wang M-J., ”Carbon black, Second edition”, Chapter 12, 389-408, Marcel Dekker, New York, 1993
- [10] Donnet J-B., Bansal R-C., Wang M-J., ”Carbon black, Second edition”, Chapter 13, 409-422, Marcel Dekker, New York, 1993
- [11] Nelson J.R., Wissing W.K., “Morphology of electrically conductive grades of carbon black”, *Carbon*, 24, 2, 115-121, 1986
- [12] Donnet J-B., Bansal R-C., Wang M-J., ”Carbon black, Second edition”, Chapter 8, 271-288, Marcel Dekker, New York, 1993
- [13] International Agency for Research on Cancer, vol. 65, vol. 93, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/crthgr02b.php>, mars 2007
- [14] Degussa GmbH, <http://www.degussa-fp.com/fp/en/gesch/pigmentru/default.htm?Product=5296>, mars 2007
- [15] Degussa GmbH, certificat d’analyse 383346, Printex L6 Poudre, Juillet 2004
- [16] Degussa GmbH, <http://www.degussa-fp.com/fp/en/anwendungen/druckfarben/>, mars 2007
- [17] “Trichlorométhane”, INRS, Fiche toxicologique N°82

- [18] “Xylènes”, INRS, Fiche toxicologique N°77
- [19] [www.surface-tension.de](http://www.surface-tension.de), mars 2007
- [20] Sodolski H., Zielinski R., Slupkowski T., Jachym B., “The current-voltage characteristics of polyester polymer-carbon black compositions”, *Physical Status Solidi A*, 32, 603, 1975
- [21] Kwan S.H., Shin F.G., Tsui L.Y., “Direct current electrical conductivity of silver-thermosetting polyester composites”, *Journal of Materials Science*, 15, 2978-2984, 1980
- [22] [www.webmineral.com/data/graphite.shtml](http://www.webmineral.com/data/graphite.shtml), mars 2007
- [23] International Carbon Black Association (ICBA), “Carbon black user’s guide, safety, health, & environmental information”, International Carbon Black Association, June 2004
- [24] Droval G., “Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs électrique et thermique”, Thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud, 2006
- [25] Thongruang W., Maurice Balik C., Spontak R.J., “volume exclusion effect in polyethylene blends filled with carbon black, graphite or carbon fiber », *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 40, 10, 1013-1023, 2002
- [26] Marr D.W.M., Wartenberg M., Schwartz M., Agamalian M.M., Wignall G.D., “Void morphology in polyethylene / carbon black composites”, *Macromolecules*, 30, 2120-2124, 1997
- [27] Oakey J. Marr D.W.M., Schwartz K.B., Wartenberg M., “An integrated AFM and SAN approach toward understanding void formation in conductives composite materials”, *Macromolecules*, 33, 5198-5203, 2000
- [28] Leblanc J.L., “Rubber-filler interaction and rheological properties in filled compounds”, *Progress in Polymer Science*, 27, 627-687, 2002
- [29] Cotten G.R., “Mixing of carbon black with rubber I. Measurement of dispersion rate by changes in mixing torque”, *Rubber Chemistry and Technology*, 57, 118-133, 1984
- [30] Fox L.P., “Carbon black-polymer composites”, Sichel, E K Edition, Marcel Dekker, New York, Chapitre 6, 1982
- [31] Agoudjil B., “Etude des propriétés thermophysiques et électriques de matériaux hétérogènes”, Thèse de doctorat, Université de Paris XII Val de Marne, 2006
- [32] Balberg I., “A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black-polymer composites”, *Carbon*, 40, 139-143, 2002
- [33] Achour M.E., El Malhi M., Miane J.L., Carmona, F., “Electric properties of carbon black-epoxy resin composites at microwave frequencies”, *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 2009-2013, 1996

- [34] Solvay Precipitated Calcium Carbonate,  
[http://www.solvaypcc.com/safety\\_environment/0,0,1000029-\\_EN,00.html](http://www.solvaypcc.com/safety_environment/0,0,1000029-_EN,00.html), Septembre 2007
- [35] Wypych G. “Handbook of fillers”, “Chapter 8: The effect of fillers on the mechanical properties of filled materials”, 2<sup>nd</sup> Edition Toronto, 2000
- [36] Nielsen R. “Mechanical properties of polymers and composites 2”, Marcel Dekker, New-York, 1974
- [37] Novak I., Krupa I., Janigova I., “Hybrid electro-conductive composites with improved toughness filled by carbon black”, Carbon, 43, 841-848, 2005
- [38] Flandin L., Chang A., Nazarenko S., Hiltner A., Baer., “Effect of strain on the properties of an ethylene-octene elastomer with conductive carbon fillers”, Journal of Applied Polymer Science, 76, 894-905, 2000
- [39] Novak I., Krupa I., Chodak I., “Investigation of the correlation between electrical conductivity and elongation at break in polyurethane-based adhesives”, Synthetic Metals, 131, 93-98, 2002

Chapitre III :  
Etude du système capteur / voileure

## Chapitre III : Etude du système capteur / voileure

Nous avons vu dans le premier chapitre que la mesure d'effort (ou d'allongement) au sein de la voile de parachute a déjà fait l'objet de quelques études. Celles-ci ont été à la fois enrichissantes et incomplètes (car peu nombreuses). Elles ont toutes consisté à tester en soufflerie des modèles réduits de parachutes. Une des contraintes majeures de cette étude est de travailler avec de vrais parachutes, ce qui implique notamment de respecter leur cycle d'utilisation.

Nous avons défini, au cours des chapitres précédents, que l'utilisation du caractère piezorésistif des composites polymères conducteurs (CPC) était l'une des voies les plus prometteuses pour la confection de capteurs adaptés à nos contraintes. Dans le deuxième chapitre nous nous sommes attachés à définir quel était, pour nous, le meilleur composite à utiliser du point de vue de la composition et de la méthode de mélange.

Ce troisième chapitre est, quant à lui consacré à la description des matériaux et du mode opératoire pour l'intégration d'un capteur CPC au sein du tissu de voileure d'un parachute. Nous y présentons également les méthodes de caractérisation employées tel que l'étalonnage électromécanique des capteurs. L'étude de l'influence des conditions climatiques (température et hygrométrie) sur le comportement électrique des capteurs sera également présentée.

### III.1 - Matériaux employés

#### III.1.1 - Support utilisé (toile de voileure)

Le tissu qui constitue la coupole du parachute (*Paragraphe I.1*) est en Polyamide 6.6 Haute Ténacité (PA6.6HT) tissé en armure toile avec les 17<sup>ème</sup> fils doublés. Les caractéristiques générales de ce tissu sont reportées *Tableau III.1*. Le sens chaîne correspond à la direction de fabrication du tissu par la machine de tissage ; la trame lui est perpendiculaire.

**Tableau III.1** : Caractéristiques générales du tissu constitutif de la voileure [1]

Masse surfacique ( $\text{g.m}^{-2}$ )	42 ± 2	
Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	45	
Masse linéique du fil ( $\text{g.km}^{-1}$ ou Tex) <sup>a</sup>	3,3	
	Chaîne	Trame
Densité de fil ( $\text{cm}^{-1}$ )	52	61
Module d'Young (MPa)	930	200
« Module II » (MPa) <sup>b</sup>	980	480
Elongation à la rupture (%)	24	46
Contrainte à la rupture (MPa)	163	128

a : Le fil qui constitue le tissu est le même pour les deux sens chaîne et trame

b : La courbe contrainte-déformation présente, dans sa partie plastique, une zone linéaire (Paragraphe III.3)

Nous avons récapitulé ci-après (Tableau III.2) d'autres données générales concernant le polyamide 6.6. [2]. Une analyse du tissu par calorimétrie à balayage différentiel (DSC) a permis de déterminer la température de fusion et le taux de cristallinité.

**Tableau III.2** : Caractéristiques du PA6.6

Masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) <sup>a</sup>	1,14
Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>b</sup>	260
Taux de cristallinité (%) <sup>b</sup>	43
Vitesse de propagation du son, sens longitudinal ( $\text{m.s}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	2620
Résistivité électrique ( $\Omega.\text{m}$ ) <sup>a</sup>	$3 \times 10^{11}$

a : [2]

b : DSC

Le relevé des dimensions de quelques parachutes ayant subi un nombre de sauts allant de 6 à 105 ont été effectués [3]. Ces mesures montrent qu'entre un parachute neuf et un parachute en fin de vie, les dimensions augmentent au maximum de 1%. Des essais de vieillissement en traction tendent à montrer que 80 à 100 tractions de 5% à 7% d'allongement sont nécessaires pour recréer cet allongement plastique résiduel. En moyenne, la voileure subit donc lors du saut un allongement n'excédant pas 10%. Bien sûr, ceci est une vue macroscopique des choses puisque certains sauts provoquent des déchirures résultant d'un allongement nettement supérieur à cette valeur.

### III.1.2 - Le CPC utilisé

#### III.1.2.1 - Composition

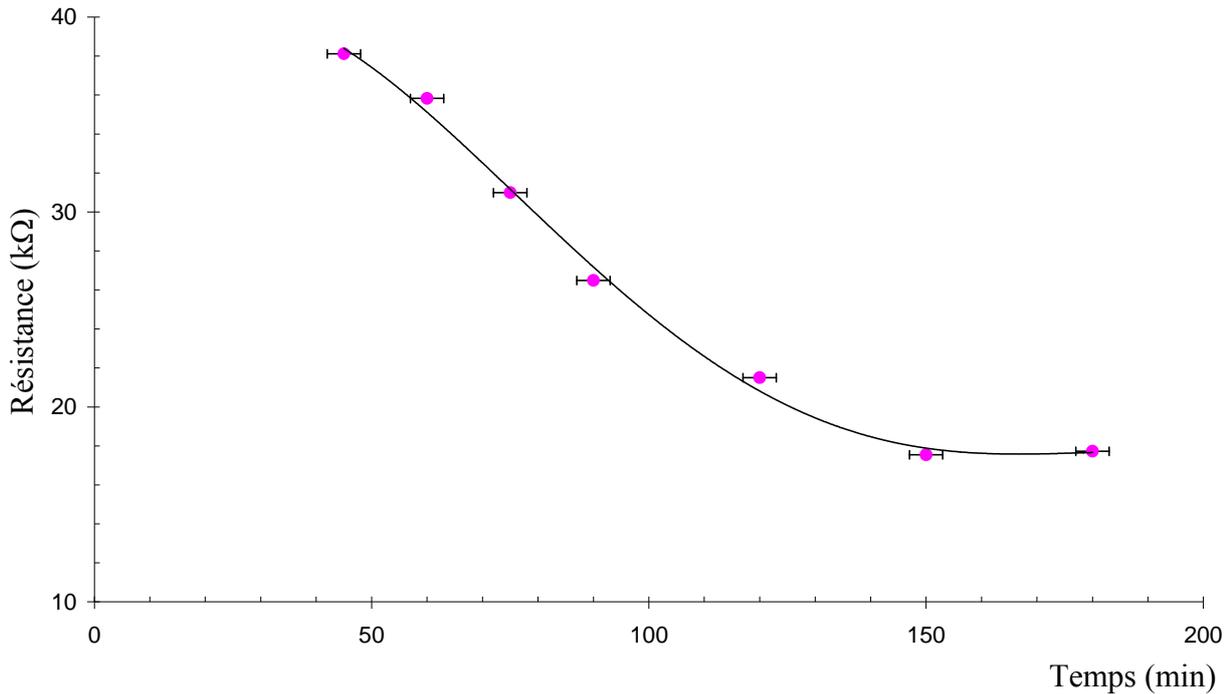
Les résultats exposés au cours du deuxième chapitre nous ont permis de déterminer une composition optimale pour former un CPC par voie solvant. Ce CPC doit avoir de bonnes propriétés électriques (conduction quasiment ohmique et résistivité relativement faible) et des propriétés mécaniques correctes. Il est pour cela nécessaire d'utiliser un taux de noir de carbone élevé (35 wt.%). De plus, l'analyse des mesures électromécaniques a montré que la « voie xylène » posait problème en terme d'homogénéité du composite. Nous avons donc choisi d'utiliser le chloroforme comme solvant.

La composition retenue pour la confection de notre capteur piezorésistif est donc : un mélange en voie solvant chloroforme (5 mL par gramme de CPC) de 35 wt.% (27,6 vol.-%) de noir de carbone Printex® L6 et de 65 wt.% (72,4 vol.-%) d'Evoprene® 007. Il s'agit du composite appelé C55-35.

#### III.1.2.2 - Conditions de préparation

Les conditions de préparation sont similaires à celles décrites dans le *Paragraphe II.2.1.2*. L'Evoprene® 007 et le noir de carbone préalablement séché sont pesés puis introduits dans une fiole. Nous y ajoutons le chloroforme et un barreau aimanté. La fiole est bouchée et chauffée à 55 °C, température inférieure à la température d'ébullition du chloroforme à 61 °C, grâce à un bain d'huile thermostaté. Une agitation est maintenue tout au long de la préparation.

Le temps de mélange est empiriquement fixé à 5h. Visuellement et pour le ratio de solvant utilisé, le polymère est entièrement dissous en 60 min. Une résistivité optimale est cependant obtenue pour des temps de mélange beaucoup plus longs, au delà de 3h. Pour étudier l'influence du temps de mélange sur la conduction, nous avons procédé à un test simple. Une solution est préparée suivant le mode opératoire ci-dessus et, à intervalles réguliers, un fil de polyamide est enduit avec ce bain. Après séchage, sa résistance électrique est mesurée. Les résultats obtenus sont présentés *Figure III.1*.



**Figure III.1** : Résistance électrique d'un fil enduit en fonction du temps de mélange de la solution [4]

Au delà de 150 min, la résistance électrique se stabilise. Un examen visuel permet également de se rendre compte qu'après ce délai, la solution est plus « lisse » et forme une enduction très homogène. Cela est attribué à une solubilisation totale du polymère qui incorpore les particules de noir de carbone. Une légère augmentation de la viscosité, attribuée au déploiement des chaînes est également remarquée. Elle permet, lors de l'enduction, de déposer plus de matière et donc d'augmenter la conduction électrique.

### III.1.3 - Connexions électriques

L'emploi de capteurs nécessite par nature qu'ils soient reliés à un ensemble de dispositifs permettant l'alimentation et la mesure électrique. Un des points critiques de l'étude consiste à relier les capteurs aux conditionneurs. D'autre part, tous les éléments placés sur des panneaux de tissu (3 m<sup>2</sup> au maximum) sont soumis à des accélérations, tensions et frottements importants. Il est donc impératif que ces systèmes soient les plus légers possibles afin de limiter l'inertie. Le parachute est un assemblage cousu de panneaux. Les coutures, renforcées par un ruban, constituent des zones où les allongements sont très limités. Il est donc judicieux

de placer tous les éléments encombrants (plus particulièrement le conditionneur) soit sur une couture, soit au croisement de deux coutures. De cette façon, la distance maximale entre le capteur placé au centre des plus grands panneaux et une couture n'excède pas 1m.

Pour relier électriquement le capteur au conditionneur, trois classes de produits existent :

- Les fils électriques « classiques » ;
- Les fils textiles métalliques ;
- Les fils textiles composites.

Il existe deux types de fils électriques dits « classiques » en cuivre : les mono et les multi filaments. La connexion au capteur nécessite obligatoirement un conducteur multi filament. Pour des raisons technologiques, les fabricants ne proposent pas de fils ayant un diamètre de mono filament inférieur à 40  $\mu\text{m}$ , ces fils restent donc « rigides ». Ils sont toujours recouverts d'une gaine isolante utile de masse non négligeable. Un câble typique, comme le 44A0111 proposé par Tyco Raychem [5], contient 19 fils de 130  $\mu\text{m}$  et présente une masse linéique de 3,0  $\text{g.m}^{-1}$ .

Les fils « textiles » métalliques sont en inox (généralement 316L) et sont principalement utilisés pour des applications antistatiques et dans le domaine des pneumatiques. Les fils multifilaments sont constitués d'un grand nombre de monofilaments (typiquement 500) de 12  $\mu\text{m}$ . Ils ont une conduction électrique supérieure mais sont moins souples que les fils en fibres discontinues. Par exemple, le fil VN 12/2x275/175S proposé par BEKAERT contient  $2 \times 275$  filaments continus de 12  $\mu\text{m}$  de diamètre, a une masse de 0,7  $\text{g.m}^{-1}$  et une résistance de 17  $\Omega.\text{m}^{-1}$ .

Récemment sont apparus des fils textiles recouverts de métal ayant de bonnes propriétés conductrices. Ils ont une âme en polyamide (234 dTex, 34 filaments) recouverte d'un très fin dépôt d'argent. Ces fils sont extrêmement souples. Le fil ELITEX Fadenmaterial, proposé par TITV a une masse de 0,05  $\text{g.m}^{-1}$  et une résistance de 22  $\Omega.\text{m}^{-1}$ .

**Tableau III.3 : Comparaison des technologies disponibles pour les connexions électriques entre les capteurs et les conditionneurs**

	Fil classique : cuivre	Fil métallique : inox	Fil composite
Composition	19 × 130 µm + gaine	2 × 275 × 12 µm	234 dtex / 34 filaments
Masse linéique (g.m <sup>-1</sup> )	3,0	0,7	0,05
Résistance linéique (Ω.m-1)	<1	17	22
Coût	Faible	Elevé	Très élevé

Le *Tableau III.3* présente les trois fils sélectionnés et leurs principales propriétés. Le fil inox représente, compte tenu des distances faibles à parcourir, un bon compromis. Le fil retenu pour les connexions entre les capteurs et les conditionneurs est donc le fil VN 12/2x275/175S fabriqué par BEKAERT.

#### III.1.4 - Protection mécanique des capteurs

Des essais en vol préliminaires ont montré que les capteurs seuls avaient une durée de vie extrêmement limitée (*Paragraphe IV.2.1*). L'adhésion du composite à la toile n'est pas suffisante pour résister au choc de l'ouverture. La tension de la toile, la vitesse de l'air et les frottements détériorent le dépôt CPC. Un constat similaire a été fait pour les connexions électriques entre le CPC et les fils inox.

Le capteur et les connexions doivent donc être protégés mécaniquement. Pour cela, nous utilisons un latex que nous avons sélectionné parmi les quatre fournis par la société Clariant.

Les références des quatre latex disponibles ainsi que leurs principales caractéristiques sont présentés *Tableau III.4*. Tous ces produits sont des dispersions aqueuses anioniques de copolymères d'esters acryliques. Ils sont auto réticulables et ne nécessitent pas, après leur mise en forme, de traitement particulier.

**Tableau III.4 : Références et caractéristiques des latex testés**

	Appretan® N 92100 liquid [6]	Appretan® N 92101 liquid [7]	Appretan® N 94101 liquid [8]	Appretan® N 96100 liquid [9]
Concentration de la dispersion (%)	45	50	50	50
Viscosité (mPa.s)	150	100	225	100
Température de transition vitreuse (°C)	-30	-25	-15	-25

Deux séries de tests, présentées ci-dessous, nous ont permis de choisir l'un des quatre produits.

#### III.1.4.1 - Tests de pelage

Le test de pelage consiste à mesurer la force nécessaire pour séparer 2 matériaux assemblés. Il existe différents types de pelage en fonction des matériaux. Celui utilisé pour les matériaux souples est le pelage en T avec un angle de 180° (norme NF T 46 008). Pour mesurer cette force entre le tissu de PA6.6 (support du capteur) et les latex, nous avons assemblé deux éprouvettes de tissu avec les différents produits, puis mesuré la force nécessaire à leur séparation grâce à une machine de traction.

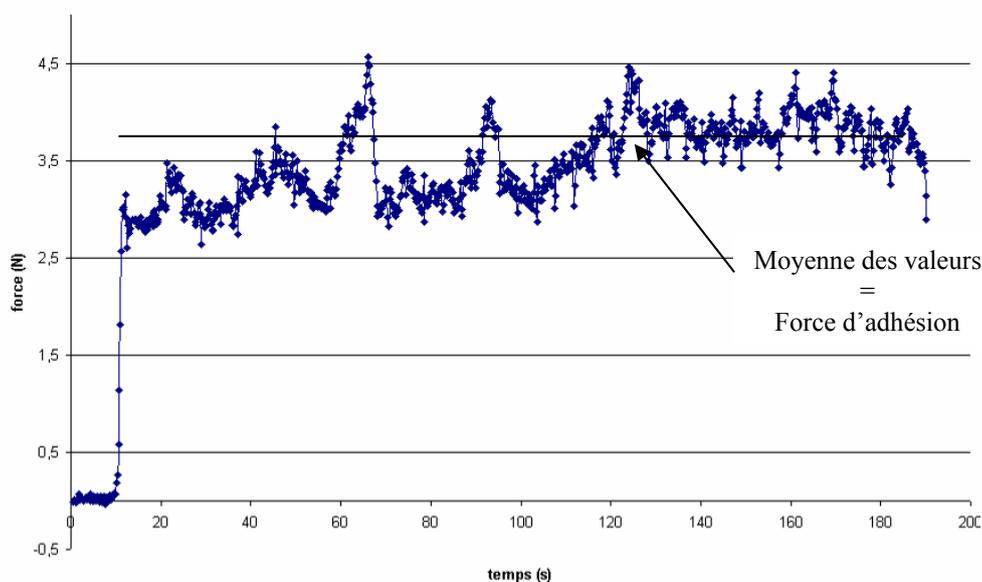
L'éprouvette (*Figure III.2*) a une largeur de 25 mm et une longueur collée d'au moins 100 mm. La traction s'effectue à 50 mm/min. 5 éprouvettes sont testées pour chaque latex.



**Figure III.2 : Eprouvette de test de pelage**

Si la rupture est adhésive (l'interface tissu-latex cède), la force mesurée est la force d'adhésion tissu-latex. Si la rupture est cohésive (le latex ou le tissu cède), la force d'adhésion est supérieure à la force de rupture du latex ou du tissu.

Pour tous nos tests, la rupture est adhésive, la force mesurée (*Figure III.3*) est donc la force d'adhésion PA6.6-latex.



**Figure III.3** : Exemple de mesure de la force d'adhésion entre le tissu PA6.6 et l'appretan® 92100

La force d'adhésion est prise comme la moyenne de la force enregistrée pendant l'essai (*Figure III.3*). Les résultats pour les quatre latex sont présentés *Tableau III.5*.

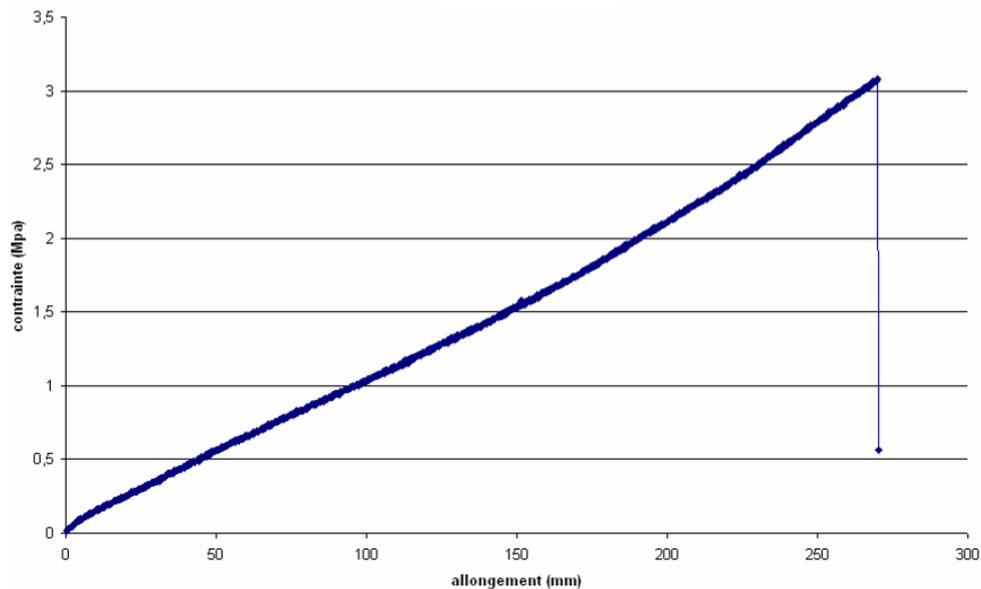
**Tableau III.5** : Force d'adhésion entre la toile de PA6.6 et différents latex

Produits	Force d'adhésion (N)
Appretan® N 92100	3,43
Appretan® N 92101	3,88
Appretan® N 94101	6,10
Appretan® N 96100	5,85

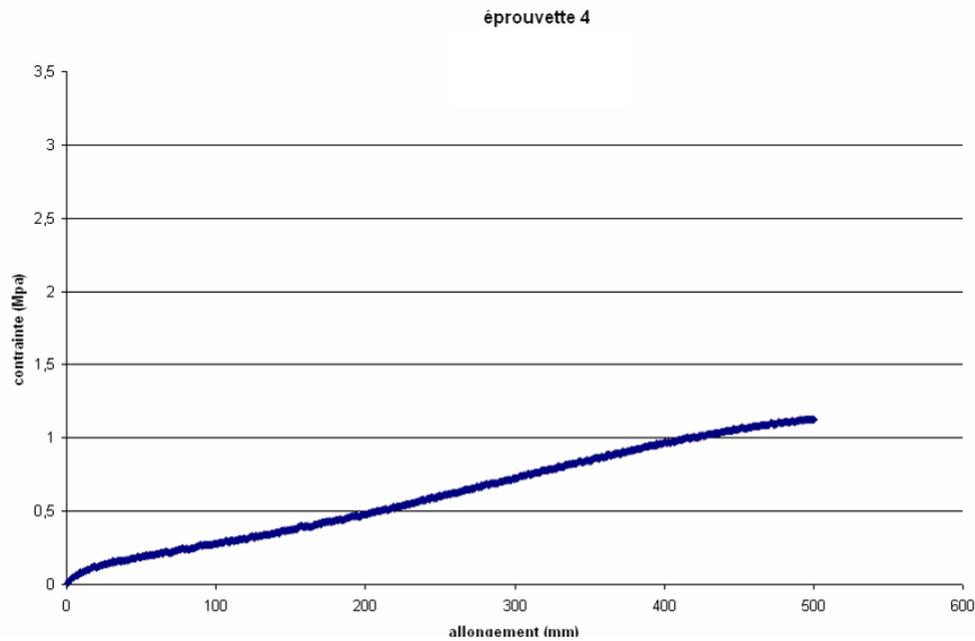
En terme d'adhésion, deux produits sortent du lot, l'Appretan® N 94101 et le N 96100.

### III.1.4.2 - Tests de traction

Le test de pelage précédent a permis de sélectionner 2 latex. Pour les départager, nous avons réalisé des tests de traction sur des films de latex seul. Pour préparer le film, le latex est versé dans un moule en Téflon® (100 mm × 100 mm × 1 mm) et séchés à température ambiante pendant 5 jours. Les éprouvettes sont découpées dans le film à l'emporte-pièce. Cinq éprouvettes pour chaque latex sont testées, leurs dimensions entre les mors sont de 50 mm × 4 mm × 1 mm. La vitesse de traction est fixée à 100 mm/min. Les *Figure III.4* et *Figure III.5* présentent des exemples de courbes obtenues.



*Figure III.4 : Exemple de courbe contrainte-allongement du latex N 94101*



**Figure III.5 :** Exemple de courbe contrainte-allongement du latex N 96100

Nous pouvons faire trois remarques à propos de ces courbes :

- Le module élastique du N 96100 est 4 fois plus faible que celui du N 94101 (0,0025 contre 0,01 MPa) ;
- L'allongement à la rupture du N 96100 est 2 fois plus important que celui du N 94101 (500 contre 250 mm, pour une longueur initiale de 50 mm).

Le latex est destiné à enduire, par un film mince, une zone localisée de la toile de PA6.6. Le module de la toile est de 200 MPa ou 900 MPa selon la direction. Les deux latex sélectionnés présentent un module très inférieur et sont donc adaptés à la situation. De même, les allongements à la rupture dépassent très largement les capacités de la toile. Ces essais montrent donc que ces deux produits peuvent convenir. Le latex que nous avons finalement retenu pour la protection des capteurs est l'Appretan® N96100 liquid.

## III.2 - Méthodes de préparation et de caractérisation des capteurs

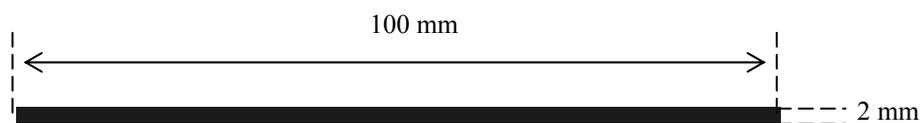
### III.2.1 - Pose de jauges sur la toile

La confection des capteurs par enduction se déroule en trois étapes : la préparation de la toile support, la pose de la piste conductrice et la mise en place des connexions et protections.

Bien que le tissu support soit toujours le même (PA6.6HT), il existe en deux couleurs suivant son utilisation par le CEV. Le tissu destiné aux essais mécaniques est orange et celui destiné à la confection des parachutes est vert. Bien sûr, dans les deux cas, la méthode de pose utilisée est la même. Tous les tests de caractérisation s'effectuent sur des capteurs intégrés au tissu orange.

#### III.2.1.1 - Préparation de la toile

La zone à instrumenter est mise à plat et nettoyée à l'acétone pour enlever toute trace d'impuretés qui pourraient nuire à l'adhérence du capteur. Après séchage à température ambiante, la toile est repassée avec un fer sec pour éliminer les plis du tissu. Elle est ensuite maintenue fermement sur une toile de PVC souple grâce à du ruban adhésif et/ou des masses. La phase suivante consiste à coller le masque contenant le motif du capteur. En vue de produire facilement un grand nombre de capteurs, nous découpons le motif dans un masque adhésif plastifié (épaisseur 110  $\mu\text{m}$ ). Le dessin utilisé est un monobrin et est présenté *Figure III.6*.



**Figure III.6** : Motif du masque utilisé pour le dépôt de capteur

Le choix des dimensions et de la géométrie du capteur découle de la réflexion suivante.

Premièrement, les fils qui constituent le tissu sont en moyenne espacés de 0,17 mm. La largeur du capteur doit au minimum être égale à ce pas. Si l'on veut une mesure fiable de l'allongement du tissu (et non pas des fils), il faut effectuer une « mesure moyenne » sur au moins 5 à 6 fils. Cela conduit à un minimum de largeur de piste de 1 mm.

Deuxièmement, pour mesurer un allongement unidirectionnel lors d'une déformation plane quelconque, il faut que le brin du capteur ait un rapport de forme élevé pour minimiser les effets sur la mesure d'un allongement transversal. Il est souhaitable d'avoir un rapport longueur sur largeur ( $L/l$ ) au moins égal à 30.

Pour finir, nous savons que pour mesurer un allongement, il faut que la longueur des brins ( $L$ ) soit très inférieure à la longueur d'onde des vibrations mécaniques. La loi présentée ci-dessous (*Equation III.1*) est généralement adoptée [10].

$$L < 0,1 \times \lambda \quad (III.1)$$

Avec :  $L$ , la longueur des brins (en mètre) et  $\lambda$ , la longueur d'onde des vibrations mécaniques (*Equation III.2*).

$$\lambda = \frac{V_m}{\mu} \quad (III.2)$$

Avec :  $V_m$ , la vitesse du son dans le matériau considéré et  $\mu$ , la fréquence des vibrations mécaniques.

Plus courts seront les brins, meilleures seront les mesures de vibrations mécaniques de fréquences élevées. En première approximation, si l'on prend pour  $V_m$ , la vitesse du son dans le PA6.6 massif (2620 m/s, *Tableau III.2*), nous obtenons, pour la fréquence maximale de mesure, la relation suivante (*Equation III.3*).

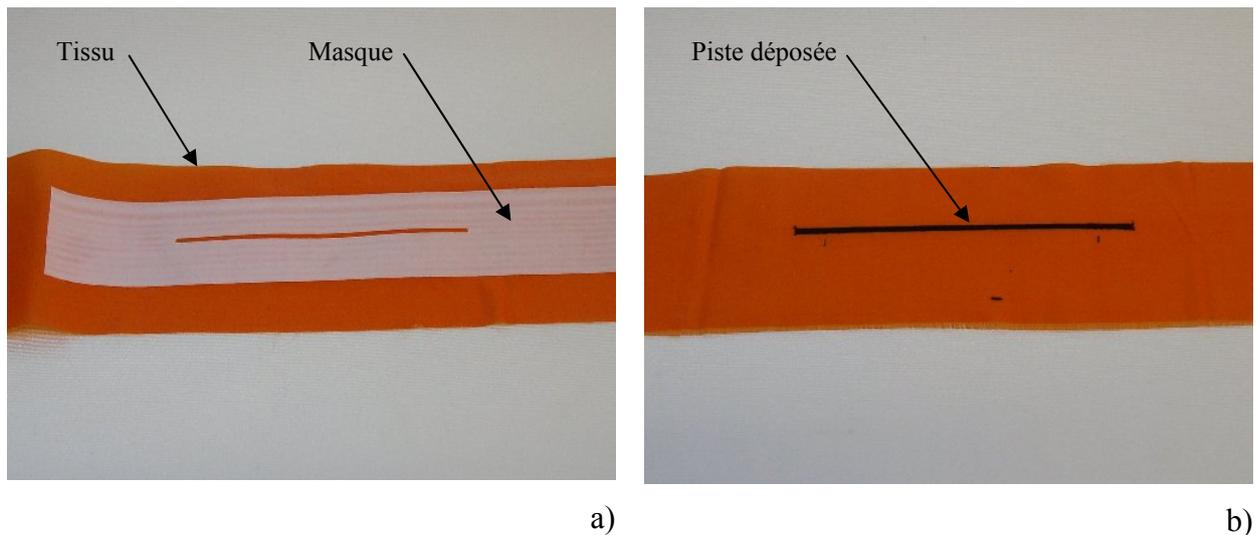
$$\mu < \frac{2620}{10 \times L} \quad (III.3)$$

Pour des phénomènes mécaniques d'une fréquence de 1000 Hz, il faut un capteur ayant des brins inférieurs à 26 cm.

Le motif (*Figure III.6*) choisi est le plus simple possible pour faciliter l'étape d'enduction. Ce dessin (piste rectangulaire de 100 mm × 2 mm) permettra, après réalisation des connexions, d'obtenir un capteur de 80 mm × 2 mm qui répond aux exigences citées ci-dessus.

### III.2.1.2 - Pose de la piste conductrice

L'enduction du motif se fait grâce à une racle. Une petite quantité de solution C55-35 est versée à une extrémité du masque et est raclée le long du masque vers l'autre extrémité. Le retrait du masque se fait immédiatement, avant séchage du CPC. Le séchage total est obtenu en quelque dizaines de minutes, une heure au maximum. La *Figure III.7* montre une éprouvette de tissu avant et après l'enduction du motif.

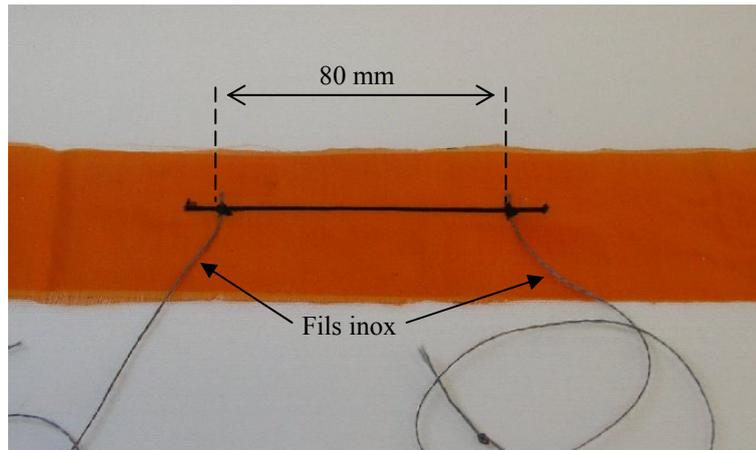


*Figure III.7 : Eprouvette de PA6.6 a) avec le masque et b) après dépôt de la piste conductrice*

### III.2.1.3 - Connexions et protection

#### ◆ Réalisation des connexions électriques

La mise en place des connexions se fait après séchage du CPC. Le tissu est, comme pour la phase d'enduction, maintenu fermement à plat. Les fils inox (BEKAERT VN 12/2x275/175S), espacés de 80 mm, sont placés en contact avec la piste conductrice. Nous déposons au pinceau, à l'endroit du contact entre la piste et les fils, une très petite quantité de la solution C55-35 utilisée dans l'étape précédente. Après séchage, la connexion électrique est effective. Le résultat obtenu est présenté *Figure III.8*.

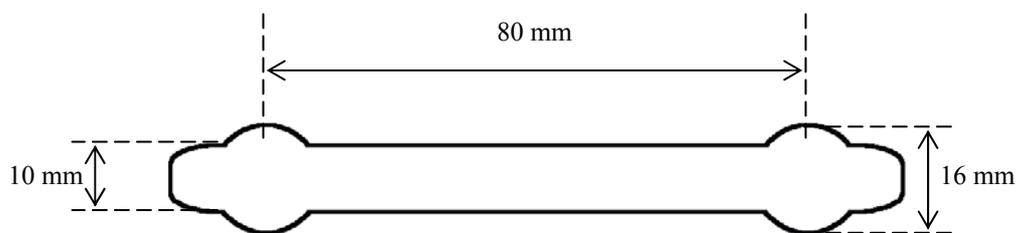


**Figure III.8** : Piste conductrice et liaisons avec les fils inox

Le nombre important de mono filaments d'inox permet une très grande surface de contact avec le CPC. Celle-ci assure à la fois une bonne conduction électrique et une tenue mécanique correcte.

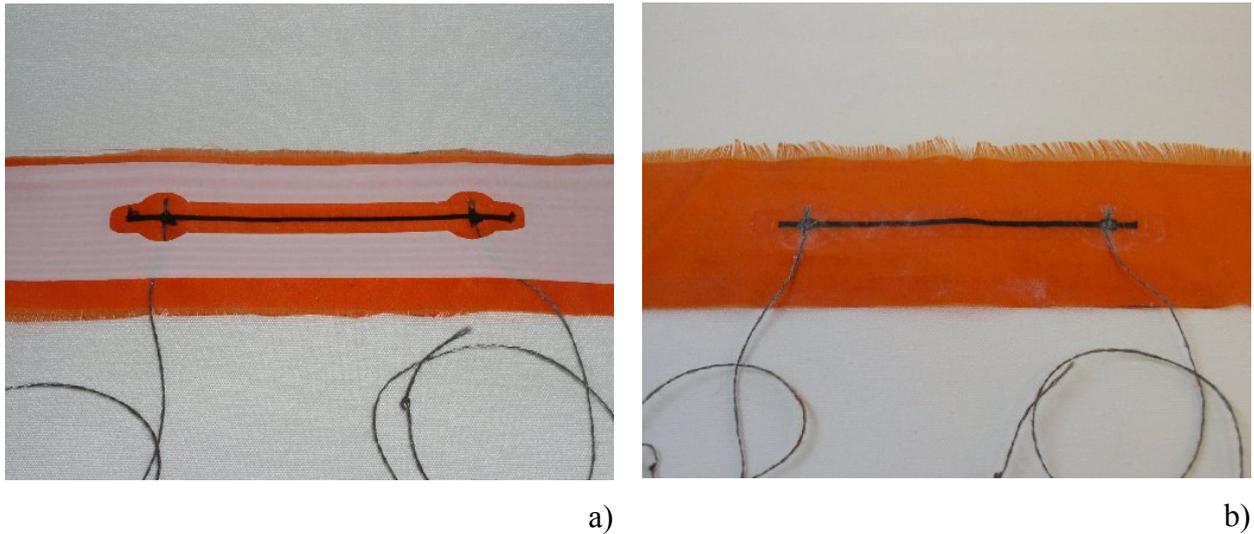
◆ Mise en place d'un film de protection

La pose du film de protection se fait par pulvérisation du latex Appretan® 96100. La pose d'un masque adapté (*Figure III.9* et *Figure III.10*) permet de cibler l'application.



**Figure III.9** : Masque utilisé lors de la pulvérisation du latex

La pulvérisation est réalisée grâce à un aérographe, deux à trois passages permettent de déposer une quantité suffisante. Le masque est enlevé à l'issue de la pulvérisation (avant séchage du latex).



**Figure III.10** : Eprouvette a) avant dépôt et b) après dépôt du film de latex (transparent)

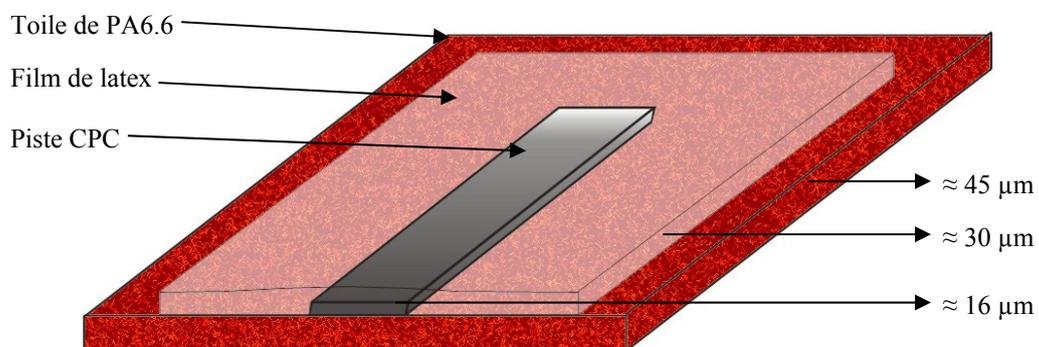
Nous laissons sécher le latex pendant 24h avant de manipuler le tissu. Le film formé est transparent et collant, mais ce problème est résolu avec un peu de talc.

#### III.2.1.4 - Structure finale du capteur

Avec les conditions expérimentales décrites ci-dessus, à savoir :

- Solution C55-35 avec un ratio de solvant de 5 ml/g de composite ;
- Masque adhésif d'épaisseur 110  $\mu\text{m}$  ;
- Dimension de la piste 100  $\times$  2 mm ;
- Pulvérisation à l'aérographe d'un film de latex ;

nous obtenons au final une piste dont le profil est présenté figure *Figure III.11*.



**Figure III.11** : Schéma de la vue en coupe de la piste conductrice protégée

Les mesures d'épaisseur ont été effectuées au profilomètre optique (Cotec Altisurf 500). Il ne s'agit ici que d'une représentation. Le tissu n'a pas une surface plane et présente une porosité assez importante. La piste CPC n'est pas posée sur le tissu mais le pénètre sur au moins la moitié de son épaisseur. De même, le latex étant très fluide, il traverse par endroit la toile de part en part.

Le tissu équipé garde sa souplesse, la *Figure III.12* présente les plis qu'il est possible de réaliser, sans dommage pour le capteur.



*Figure III.12 : Plis d'une éprouvette équipée d'un capteur*

Les capteurs préparés suivant ce mode opératoire ont, au final, une résistance électrique comprise entre 50 k $\Omega$  et 200 k $\Omega$ . Ces valeurs assez élevées sont principalement dues à l'épaisseur, très faible, de la piste conductrice.

Il est à noter que le procédé de pose du capteur n'altère pas le tissu (physiquement et chimiquement). Il est également possible d'enlever le capteur dans sa totalité (latex, CPC et connexions) en utilisant un solvant adapté. Après retrait du capteur, la toile reste intacte.

### III.2.2 - Caractérisation électromécanique

Pour définir les propriétés électromécaniques des capteurs, nous avons imposé une déformation grâce à une machine de traction MTS 2/M tout en mesurant simultanément la réponse électrique du capteur (changement de résistance).

Pour mener ces tests, les capteurs sont déposés sur des éprouvettes en tissu de voileure ayant pour dimensions 50 mm × 300 mm. Les dimensions utiles (entre les mors) sont de 50 mm × 200 mm. Les vitesses de traction utilisées vont de 16 mm/min à 1000 mm/min et la plupart des essais sont menés jusqu'à rupture de l'éprouvette.

Dans le cas de déformations très lentes ( $< 50 \text{ mm.min}^{-1}$ ), le capteur est directement relié à un multimètre (Agilent 34401A) piloté par un programme fonctionnant sous la plateforme de programmation Vee. Dans ce cas, nous mesurons directement la valeur de la résistance électrique du capteur ( $R(\Omega)$ ).

Dans le cas de déformations plus rapides, nous utilisons une carte de numérisation (conditionneur) de la tension aux bornes du capteur (V). Pour cela, il est nécessaire de placer le capteur dans un montage potentiométrique (diviseur de tension). Cette carte renvoie au programme de pilotage en langage C++ une « valeur de tension » entre 0 et 255. Une relation simple permet de calculer la résistance du capteur en fonction de la valeur renvoyée par la carte.

$$R_{\text{capteur}} = \frac{R_{\text{pont}} \times \text{Valeur}_{\text{capteur}}}{255 - \text{Valeur}_{\text{capteur}}} \quad (\text{III.4})$$

Avec  $R_{\text{capteur}}$  ( $\Omega$ ), la résistance du capteur ;  $R_{\text{pont}}$  ( $\Omega$ ) la résistance utilisée pour le montage potentiométrique et  $V_{\text{capteur}}$ , la « valeur de tension » renvoyée par la carte électronique.

Préalablement à chaque essai, une mesure de résistance du capteur au repos ( $R_0$ ) est effectuée. Cette mesure permet par la suite de normaliser les valeurs de résistances et de comparer les essais et les capteurs entre eux (Equation III.5).

$$R_n = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (\text{III.5})$$

Avec  $R_n$  ( $\Omega/\Omega$ ), la résistance électrique normalisée ;  $R$  ( $\Omega$ ), la résistance du capteur au cours de la traction et  $R_0$  ( $\Omega$ ), la résistance du capteur au repos.

### III.2.3 - Caractérisation climatique

La caractérisation climatique comprend la détermination de l'influence du couple température / hygrométrie (ou humidité relative) sur la réponse électrique du capteur.

Les conditions climatiques sont simulées grâce à une enceinte climatique Climats Excal 2221-HA [11]. Les principales caractéristiques, données par le fabricant, de ce matériel sont présentées dans le *Tableau III.6*.

**Tableau III.6** : Principales caractéristiques de l'enceinte climatique [11]

Volume utile de la chambre (dm <sup>3</sup> )	206
Dimensions utiles de la chambre	
Largeur (cm)	50
Profondeur (cm)	50
Hauteur (cm)	75
Température minimale (°C)	
	-65
Température maximale (°C)	
	180
Précision de régulation (°C)	
	±0,3
Homogénéité (°C)	
	±1,8
Vitesse de variation de 150 à -20 °C (°C/min)	
	1,5
Vitesse de variation de -20 à 150 °C (°C/min)	
	5
Taux humidité minimum de 10 à 90 °C (%HR)	
	10
Taux humidité maximum de 10 à 90 °C (%HR)	
	98
Précision de 10 à 90 °C (%HR)	
	±3

Des éprouvettes de toile PA6.6 de 50 mm × 300 mm munies de capteurs, sont maintenus horizontalement sur une grille métallique au centre de la chambre (*Figure III.13*). Ils sont connectés à des câbles électriques qui sortent de la chambre par des passe-fils prévus à cet effet. Chaque capteur est relié à un multimètre (Thurby Thandar Instruments, 1906 Computing Multimeter) piloté par un programme fonctionnant sous l'environnement LabView® qui enregistre (fréquence ajustable > 0,05 Hz) la résistance électrique. Ce système permet l'acquisition simultanée des résistances de cinq capteurs.



**Figure III.13** : Eprouvettes équipées de capteurs et placées au centre de l'enceinte climatique

Plusieurs types d'essais sont menés :

- a) « Cycle iso température » : la température (comprise entre 20 et 60 °C) est fixée et l'hygrométrie (HR) varie par paliers de sa valeur la plus basse possible vers sa valeur la plus haute puis inversement ;
- b) « Cycle iso humidité » : l'humidité relative est fixée et la température varie par paliers de 20 à 60 °C puis inversement ;
- c) « Cycle négatif » : la température varie par paliers de 20 à -50 °C puis inversement (humidité relative régulée au plus bas des possibilités de l'enceinte pour les températures positives et non régulée pour les négatives) ;
- d) « Cycle sec » : les capteurs (trois maximum) sont placés dans un dessiccateur (au moins 24h avant l'essai) positionné au centre de la chambre. La température varie alors de -50 à 50 °C puis inversement. L'atmosphère est considérée comme « sèche ».
- e) « Cycle CTP (Coefficient de Température Positif) » : les capteurs (trois maximum) sont placés dans un dessiccateur (au moins 24h avant l'essai) positionné au centre de la chambre. La température varie alors de 20 à -50 °C puis de -50 à 120 °C. L'atmosphère est considérée comme « sèche ».
- f) « Echelon HR » : les capteurs (deux maximum) sont placés dans un petit dessiccateur (0,75 dm<sup>3</sup>), positionné au centre de la chambre. La température est fixée à 40 °C et

l'humidité de la chambre à 98 %HR. Le dessiccateur est ouvert à  $t=0$  et les éprouvettes passent donc d'une atmosphère « sèche » à 98 %HR.

Avant chaque essai, un palier est effectué à 20 °C / 40 %HR (ou 20 °C si l'hygrométrie n'est pas réglée). La valeur de résistance mesurée est alors prise comme référence  $R_0$ , pour le calcul de  $R_n$ , conformément à l'Equation 5. Elle permet de normaliser les valeurs de résistance et de comparer les essais et les capteurs entre eux.

La durée des paliers est un facteur important qui a fait l'objet d'une étude préliminaire. En effet, après un changement de conditions climatiques, la mesure de la résistance n'est fiable qu'à deux conditions :

- Que la température et l'humidité relative de l'enceinte soient à une valeur stable ;
- Que le capteur soit dans son état d'équilibre, ce qui se traduit par le fait que la résistance électrique varie peu au cours du temps.

Il s'avère que le temps de régulation de l'enceinte (quelques minutes) est beaucoup plus faible que le temps nécessaire au capteur pour se « stabiliser ». Pour les mesures présentées ci-après ce temps est au minimum de 3 heures lors d'une évolution des conditions climatiques de 10 points d'humidité ou de 10 degrés. Le temps généralement appliqué est de 5h. Pour les tests effectués à des températures négatives (humidité non régulée), ce temps est ramené à 1h30. La valeur de résistance retenue est alors la moyenne des valeurs enregistrées sur les derniers instants du palier.

Les essais sur les capteurs conditionnés dans un dessiccateur (essais désignés par les lettres d, e et f) sont nécessaires étant donné le fait que la température et l'humidité relative ont des influences croisées. Cela vient de la définition même de la grandeur « humidité relative ». En effet, l'humidité relative de l'air ( $\varphi$  [%]) est définie par l'Equation III.6 :

$$\varphi = \frac{P_{vap}}{P_{sat}(T)} \times 100 \quad (III.6)$$

Avec :  $P_{vap}$  (Pa), la pression partielle de vapeur d'eau contenue dans l'air et  $P_{sat}$  (Pa), la pression de vapeur saturante qui est fonction de la température  $T$  (°C).

Pour essayer de séparer les influences, il faut donc s'affranchir de l'une des grandeurs. En effet, se placer à humidité relative constante ne garantit pas que le capteur absorbe une

quantité d'eau constante. En se plaçant en atmosphère sèche, nous pourrions attribuer les variations de résistance uniquement aux variations de température de l'enceinte.

Dans le cas de l'application d'un « échelon d'humidité relative » (essai f), plusieurs valeurs caractéristiques sont à relever sur la courbe résistance électrique en fonction du temps [12] :

- Le temps de retard à la montée (ou délai à la montée),  $t_{dm}$  : temps nécessaire pour que la résistance électrique croisse, à partir de sa valeur initiale, de 10% de sa variation totale ;
- Le temps de montée,  $t_m$  : défini comme l'intervalle de temps correspondant à la croissance de la résistance électrique de 10% à 90% de sa valeur totale.

Compte tenu du volume relatif des chambres ( $0,19 \text{ dm}^3$  pour l'enceinte climatique contre  $7.10^{-4} \text{ dm}^3$  pour le petit dessiccateur) nous considérerons que l'ouverture du petit volume n'a pas d'influence sur le taux d'humidité global de l'enceinte (98 %HR). Dans ce cas, comme pour les « cycles secs », le taux d'humidité initial n'est pas connu. Les capteurs sont placés au moins 24h avant l'essai dans un dessiccateur contenant du  $\text{SiO}_2$  (+ chlorure de cobalt) sec.

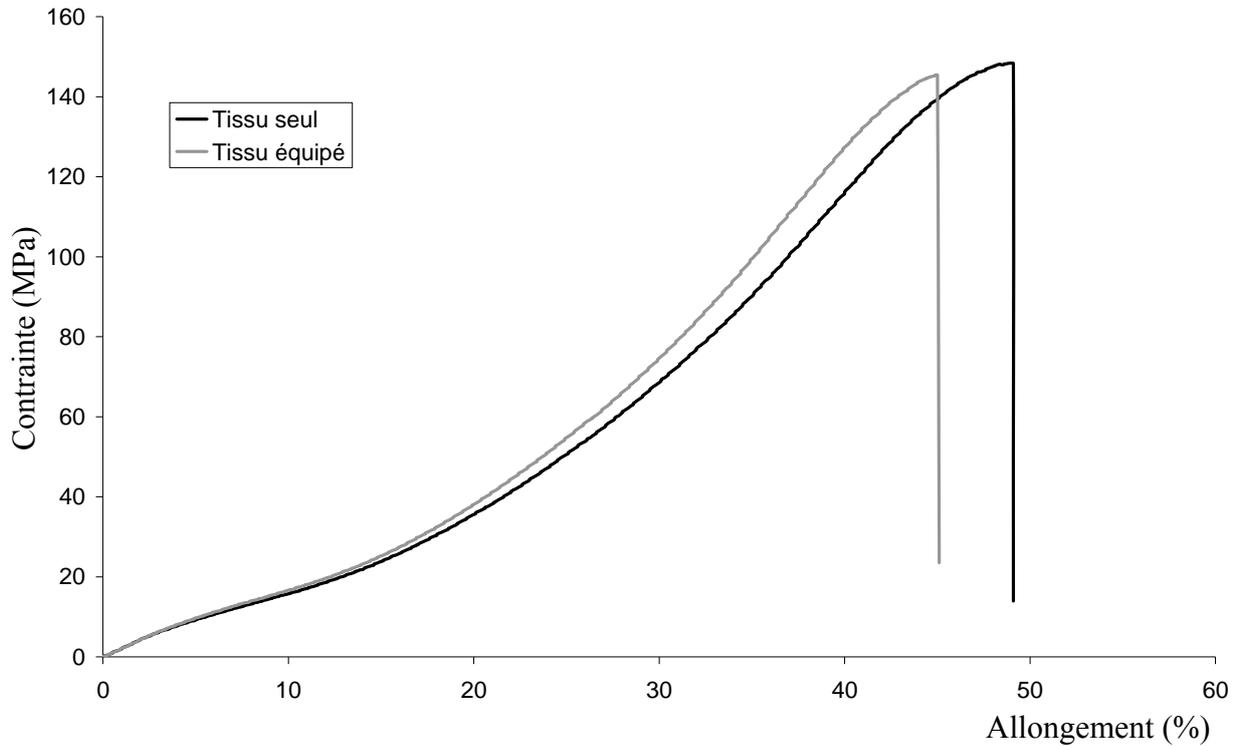
Lors d'un type d'essai, les mesures sont effectuées soit sur un seul soit sur plusieurs capteurs simultanément. Nous avons utilisé soit des capteurs qualifiés de « neufs » (fabriqués peu avant l'essai et ayant subi peu d'heures d'essais climatiques) et/ou des capteurs « anciens » (plus vieux ou avec un nombre d'heures d'essais important). Lors de la présentation des résultats, nous préciserons à chaque fois avec quel type d'éprouvette nous avons réalisé les mesures.

### III.3 - Résultats

Dans cette section sont présentés les résultats concernant l'étalonnage du capteur. Il s'agit d'établir un lien entre la résistance électrique mesurée à ses bornes et l'allongement que subit la toile sur laquelle il est déposé.

La deuxième partie de cette section décrit l'effet de la température et de l'humidité relative, deux grandeurs d'influence, sur le comportement électrique du capteur. Le but de ces mesures est de corriger la valeur de résistance mesurée pour évaluer au mieux l'allongement effectif de la toile.

Avant de présenter ces études, nous avons tenté d'évaluer l'influence de la présence du capteur sur la toile. Pour cela, nous avons comparé les courbes de traction issues d'essais sur éprouvettes de tissu seul et équipées de capteur. Les courbes contrainte / déformation sont présentées *Figure III.14*.



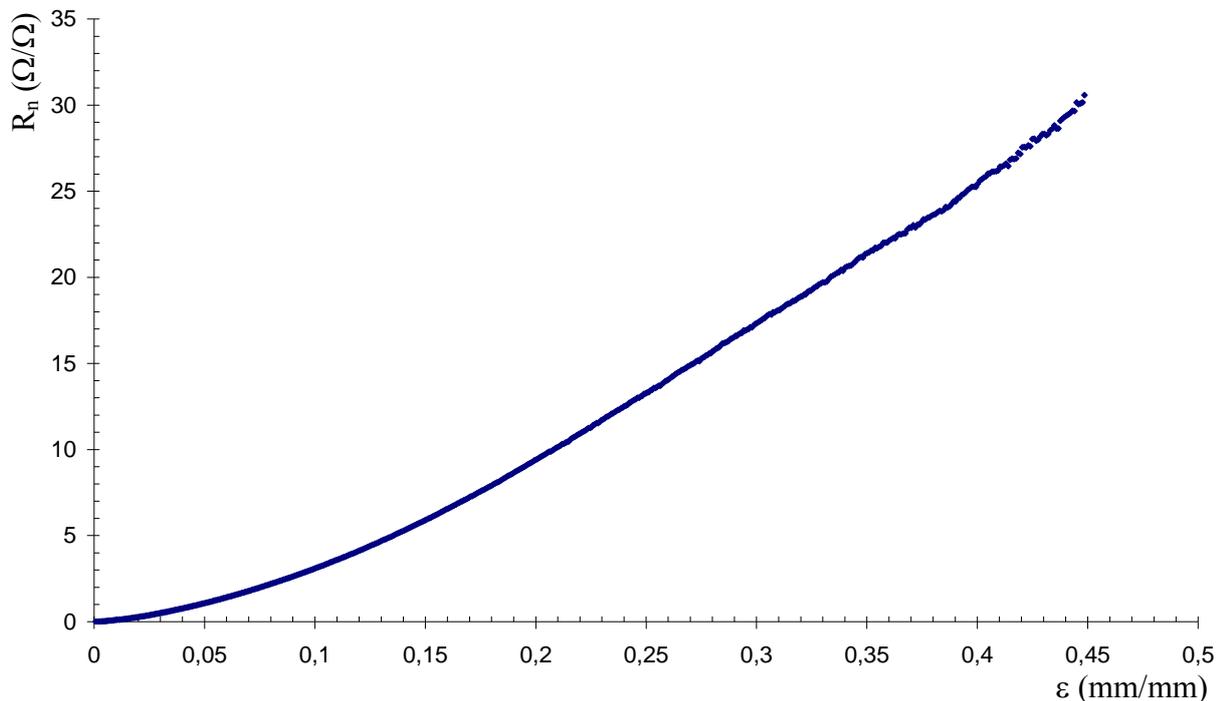
**Figure III.14** : Courbe contrainte / déformation du tissu seul et du tissu équipé d'un capteur

Le module élastique mesuré lors de ce test est de 212 MPa, compte tenu de l'incertitude habituellement rencontré pour ce type de matériau et d'essai, il est proche de la valeur annoncée *Tableau III.1*, 200 MPa. Le module de l'éprouvette équipée est de 213 MPa. L'écart entre ces deux valeurs n'est pas significatif. Bien sûr, cela n'exclut pas que localement le capteur rigidifie de manière plus prononcée le tissu. Mais globalement, pour une éprouvette de cette largeur (50 mm) et pour des allongements inférieurs à 10%, le capteur est « transparent ».

Au delà de 15% d'allongement, les courbes semblent se séparer légèrement. Dans cette zone, le capteur renforce la toile. La différence dans les allongements à la rupture n'est ici pas significative.

### III.3.1 - Facteur de jauge électromécanique

Une mesure simultanée de l'allongement du tissu et de la résistance électrique aux bornes du capteur permet de déterminer la sensibilité du capteur envers l'allongement. La *Figure III.15* présente une des courbes obtenues. La vitesse de traction est fixée 16 mm/min, cette mesure étant considérée comme quasi statique.



**Figure III.15** : Réponse électrique du capteur à l'allongement du tissu  
(vitesse de traction : 16 mm/min)

Lors de cet essai de traction, nous sommes allés jusqu'à rupture de l'éprouvette, à environ 45% d'allongement ( $\epsilon=0,45$ ). Pour cette valeur d'allongement très élevée, le capteur a été capable de fournir une mesure. La valeur initiale de la résistance est alors multipliée par environ 30. Ce résultat montre une sensibilité très importante du capteur. Le facteur de jauge linéaire moyen sur la plage 0-45% d'allongement, défini par l'Equation III.7 est de 66.

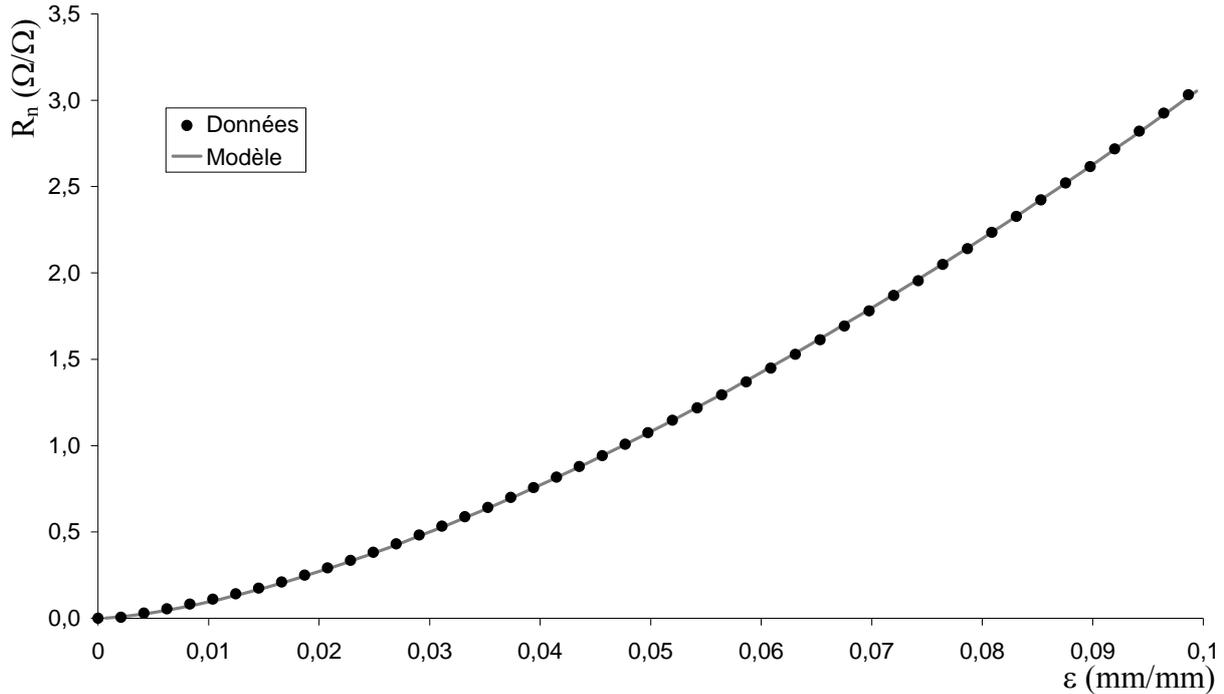
$$K_m = \frac{\Delta R_n}{\Delta \varepsilon} \quad (III.7)$$

Avec :  $K_m$ , le facteur de jauge moyen ;  $\Delta R_n$ , la variation de  $R_n$  sur la plage  $\Delta \varepsilon$ .

Le phénomène physique qui conduit à cette augmentation de résistance est relativement bien connu. Au cours de l'allongement, le nombre de contacts, directs ou indirects, entre particules conductrices diminue. L'augmentation de résistance est, dans un premier temps, modérée du fait du fort taux de charge du CPC. Le ratio « nombre de contacts perdus » sur « nombre de contacts total » est faible. Ce phénomène est accentué par le fait que les faibles étirages provoquent également, le plus souvent, une réorganisation microscopique qui conduit à l'établissement de nouveaux chemins conducteurs. Pour les allongements plus importants, la proportion de « contacts perdus » augmente et l'effet sur la conductivité est plus marqué.

#### **III.3.1.1 - Modèle proposé**

Dans cette étude, il s'agit pour nous de tenter d'évaluer des allongements n'excédant pas 10%. Cette valeur seuil a été retenue par rapport à l'allongement supposé que subit la voilure de parachute (*Paragraphe III.1.1*). Un agrandissement de la courbe précédente est présenté *Figure III.16*. Les points représentent les données enregistrées et le trait continu, le modèle appliqué.



**Figure III.16 :** Réponse électrique du capteur jusqu'à 10% d'allongement (vitesse de traction : 16 mm/min)

Dans cette zone, le comportement n'est pas linéaire. Il est possible de modéliser les données grâce à une relation simple présentée ci-dessous (Equation III.8):

$$R_n = r \cdot \varepsilon^p \quad (III.8)$$

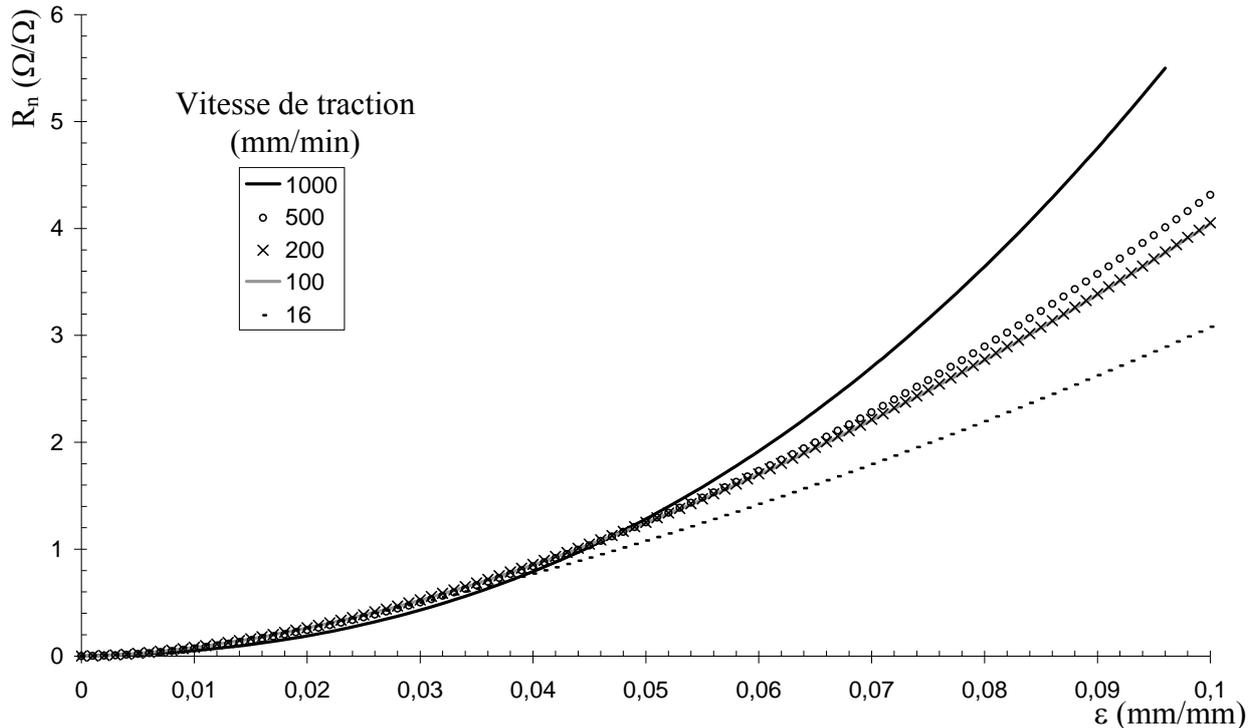
Avec :  $R_n$  ( $\Omega/\Omega$ ), la résistance électrique normalisée du capteur ;  $\varepsilon$  (mm/mm), l'allongement de la toile et  $r$  et  $p$ , deux constantes.

L'ajustement des deux constantes permet d'ajuster le modèle aux données expérimentales.

Pour la Figure III.16 les constantes valent  $r = 99,9$  et  $p = 1,51$ .

### III.3.1.2 - Influence de la vitesse de traction

Quelle que soit la vitesse de traction utilisée (16, 100, 200, 500 et 1000 mm/min), l'Equation III.8 permet de modéliser parfaitement les données jusqu'à 10% d'allongement. Il semble que la vitesse de sollicitation de la toile ait un impact sur les valeurs des paramètres  $r$  et  $p$  de cette équation. La Figure III.17 présente les courbes modèles obtenues à partir des données expérimentales à différentes vitesses de traction.



**Figure III.17 :** Réponse électrique du capteur pour différentes vitesses de sollicitation

Jusqu'à 4% d'allongement, nous ne notons pas d'effet significatif de la vitesse de traction sur la sensibilité mécanique des capteurs. Au delà, la sensibilité augmente avec la vitesse. Une vitesse plus élevée limite les effets de relaxation ou de réorganisation des chaînes polymériques et des particules conductrices. Plus la vitesse est grande, moins le nombre de chemins conducteurs rompus à une chance d'être « compensé » par une réorganisation de la structure. Il en résulte une altération plus rapide des réseaux conducteurs et une augmentation de la résistance globale du capteur.

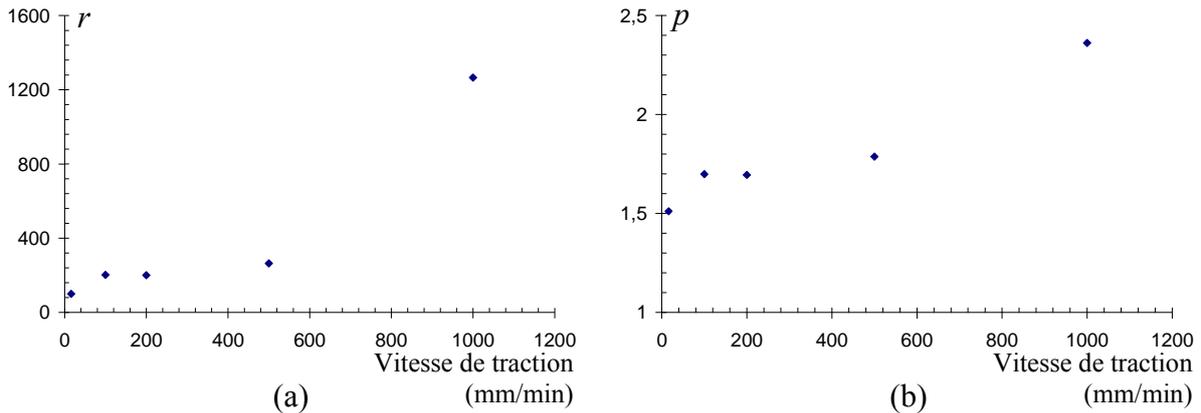
Les paramètres de l'Equation III.8 en fonction de la vitesse de sollicitation sont présentés dans le Tableau III.7.

**Tableau III.7 :** Paramètres de l'Equation III.8 et facteurs de jauge en fonction de la vitesse de traction

Vitesse (mm/min)	16	100	200	500	1000
$r$	99,9	202,2	200,8	264,2	1266
$p$	1,51	1,70	1,69	1,79	2,36
$K_m$ (0-4%)	20	22	22	21	20
$K_m$ (0-10%)	32	41	41	44	56

Comme le laisse penser la *Figure III.17*, le facteur de jauge moyen sur la plage 0-4% d'allongement ( $K_m$  (0-4%)) n'est pas affecté par la vitesse de sollicitation. En revanche sur la plage 0-10% ( $K_m$  (0-10%)), la sensibilité augmente avec la vitesse.

La *Figure III.18* présente la dépendance des paramètres  $r$  et  $p$  vis-à-vis de la vitesse de sollicitation.



**Figure III.18 :** Paramètres (a)  $r$  et (b)  $p$  en fonction de la vitesse de traction

Le facteur  $r$  semble très sensible à la vitesse de traction au delà de 500 mm/min. En première approximation, il est possible de considérer que  $p$  varie linéairement avec la vitesse ( $R^2=0,93$ ). Dans ce cas, nous obtenons la dépendance suivante (*Equation III.9*) :

$$p = 1,53 + 7,8 \cdot 10^{-4} v \quad (III.9)$$

Avec  $v$ , la vitesse de traction en mm/min.

L'ensemble des résultats de ce premier étalonnage électromécanique des capteurs nous a permis d'établir une loi de comportement de la résistance électrique en fonction de l'allongement du tissu support. Cependant cet étalonnage est délicat du fait que les paramètres dépendent de la vitesse de sollicitation. De plus, nous sommes conscients du fait que les vitesses utilisées sont très en deçà de celles rencontrées lors de l'utilisation réelle du parachute. Nous remarquons cependant qu'en prenant comme courbe d'étalonnage un essai à faible vitesse, la mesure de la résistance lors d'un gonflement rapide donnera une valeur d'allongement qui sera surestimée.

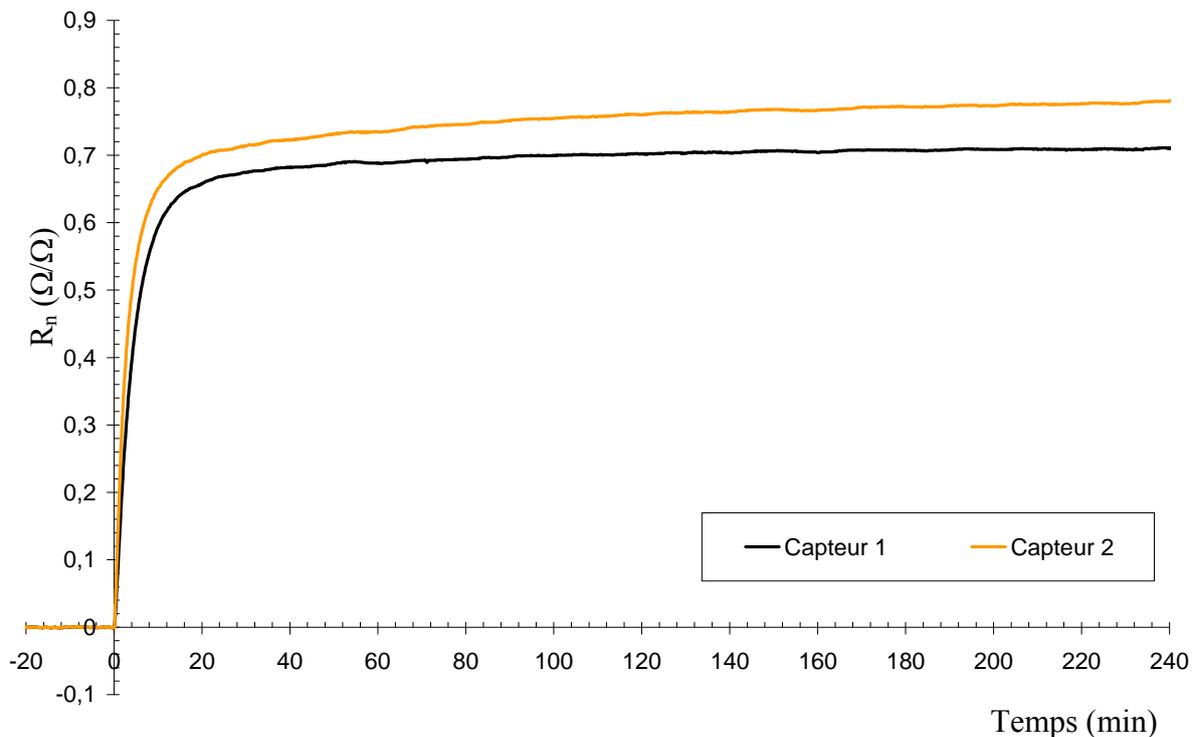
### III.3.2 - Influence des conditions climatiques

La section précédente a permis de déterminer le comportement résistif des jauges en fonction de l'allongement quasi statique du tissu support. Une loi permet de modéliser fidèlement ce comportement jusqu'à un allongement de 10%. L'étude bibliographique a montré que le comportement électrique des CPC était sensible à la température et aux vapeurs de solvants (*Paragraphe I.2*). Cette section vise à connaître l'influence des conditions climatiques, à savoir température et humidité relative, sur la résistance des capteurs préparés.

#### III.3.2.1 - Influence de l'humidité

##### ◆ Dynamique de la réponse

Un échelon d'humidité relative (passage d'une atmosphère « sèche » à 98 %HR) est appliqué aux capteurs à  $t=0$  (Essai f, *Paragraphe III.2.3*). Les valeurs des résistances électriques en fonction du temps sont présentées *Figure III.19*. Le *capteur 1* est neuf, il n'a subi aucun essai climatique avant celui-ci. Le *capteur 2*, dit ancien, a participé avant cet essai à de nombreuses autres mesures climatiques.



**Figure III.19** : Réponse de capteurs à un échelon d'humidité relative, passage d'une atmosphère « sèche » à 98 %HR

Le temps de retard à la montée (ou délai à la montée,  $t_{dm}$ ) est ici de 1,0 min pour le *capteur 1* et de 0,7 min pour le *capteur 2*. Ces temps sont faibles, la réponse du capteur est très rapide. En revanche, le temps nécessaire à la stabilisation totale est assez long. Le temps de montée ( $t_m$ ) est de 13,7 min pour le *capteur 1* et de 18,2 min pour le *capteur 2*. Il est équivalent pour tous les capteurs (entre 10 et 20 min). Au final, la résistance électrique augmente de 70% quand l'atmosphère passe de « sec » à 98% d'humidité relative. Il n'y a pas de différence significative entre les comportements des capteurs « neufs » et celui des « anciens »

Ces temps caractéristiques sont assez faibles, et auront des répercussions sur l'utilisation des capteurs et sur le dépouillement des résultats.

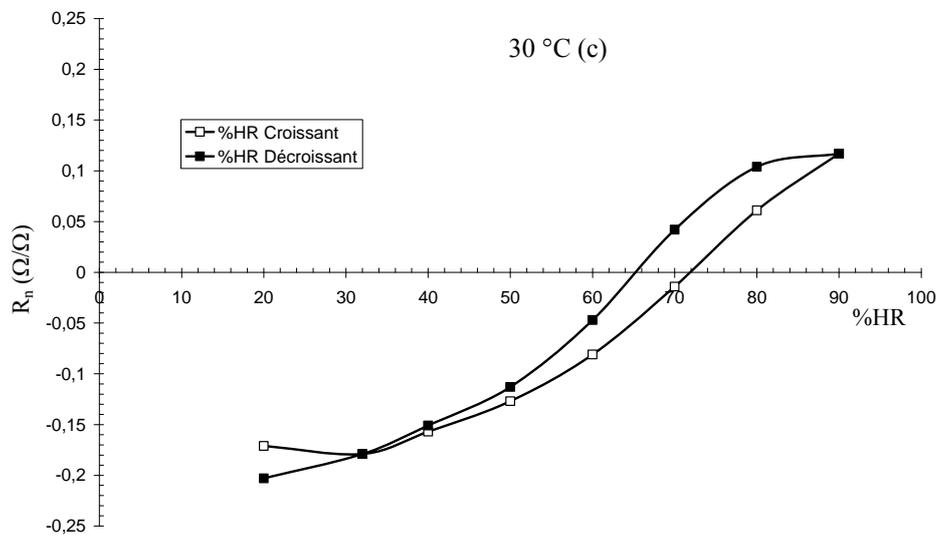
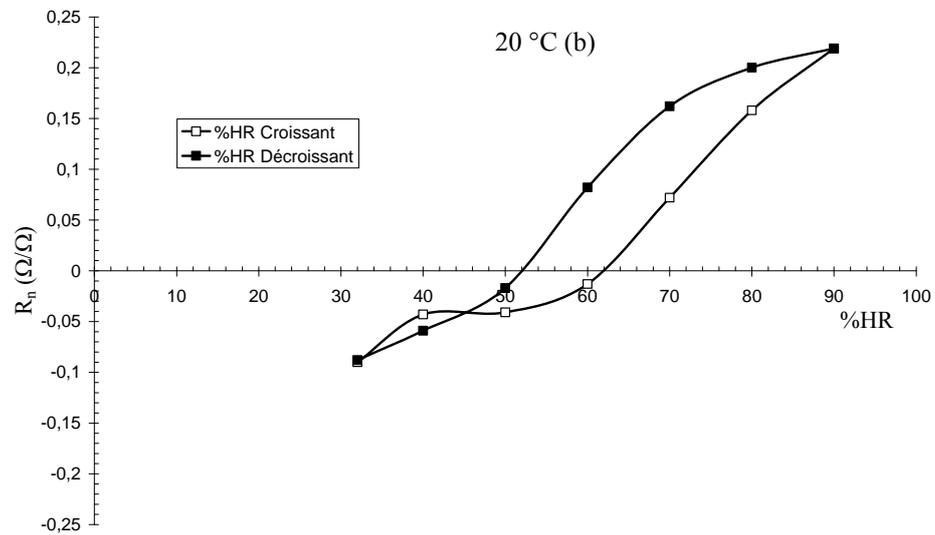
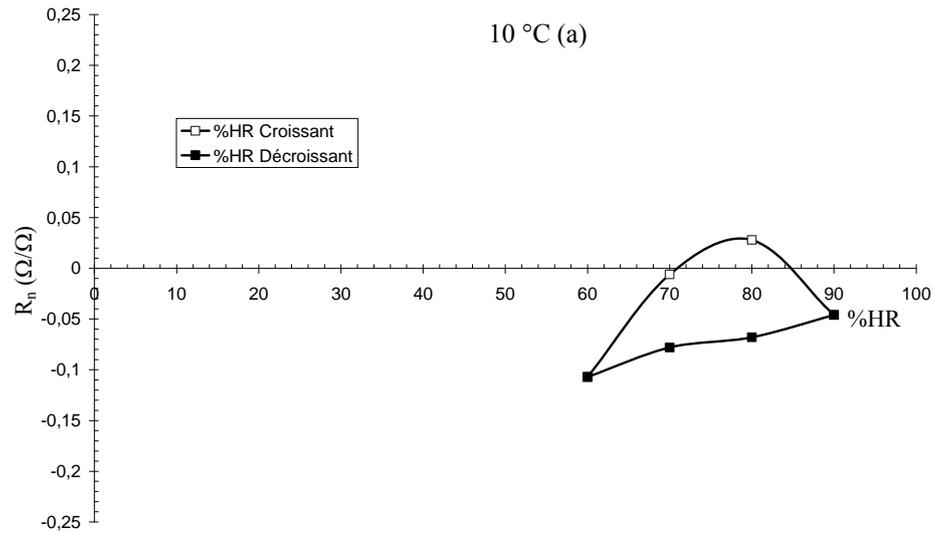
La rapidité du phénomène est attribuée à 3 faits :

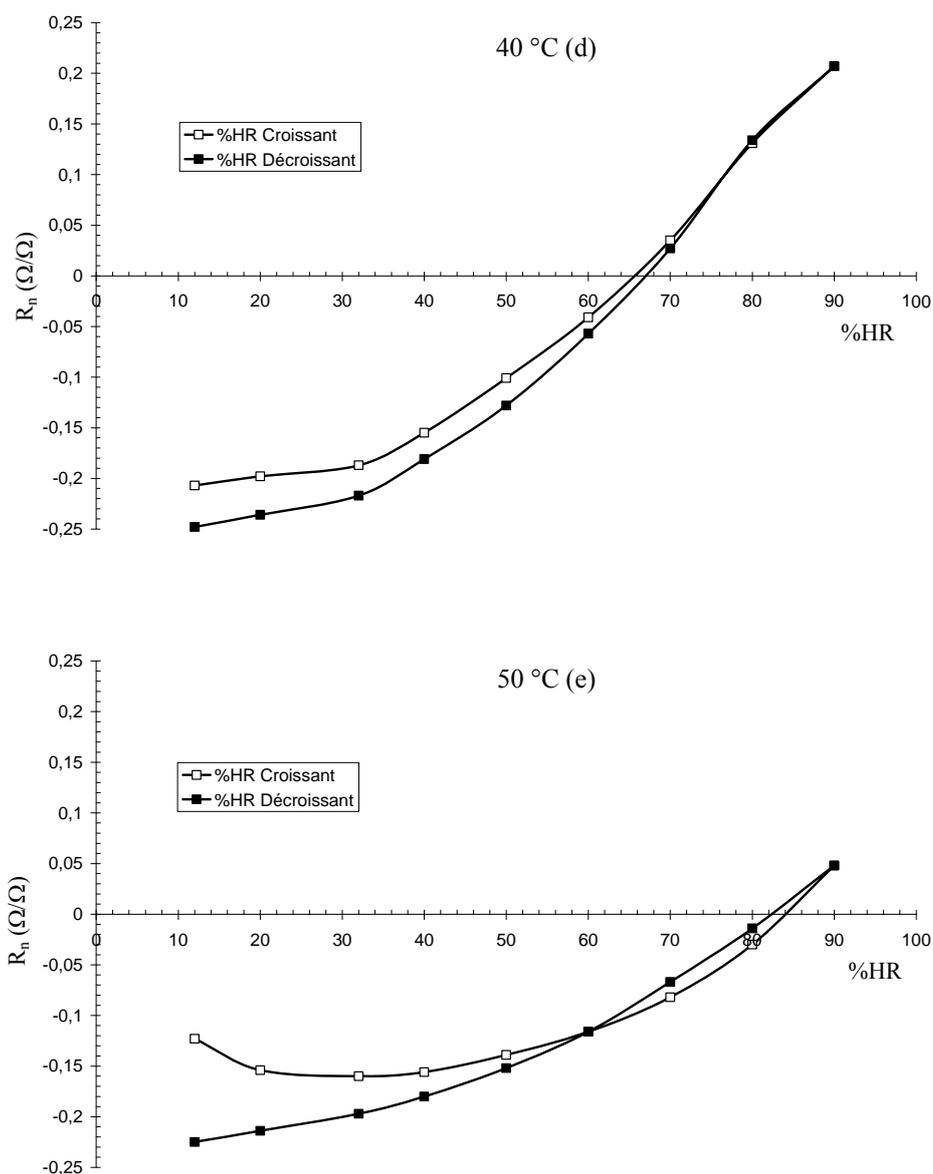
- La finesse du capteur : la piste conductrice à une épaisseur de 16  $\mu\text{m}$  ;
- Le réseau conducteur important : la concentration en noir de carbone est très supérieure à la concentration de percolation ; tout le réseau de particules est accessible depuis la surface ;
- La surface de contact entre l'atmosphère et le capteur est importante car le latex, tout comme le tissu support, est poreux.

L'adsorption des molécules d'eau par le noir de carbone puis la migration de celles-ci par montée capillaire au cœur des échantillons est de ce fait très rapide. Cette eau en surface des particules a une influence sur la résistance de contact entre particules (ou barrière de potentiel dans le cas de conduction par « hopping »). Il en résulte que, globalement, la résistance électrique du CPC augmente.

#### ◆ Sensibilité à l'humidité

L'étude qui suit résulte de l'exploitation des données provenant des « Cycles iso température » (Essai a). La *Figure III.20* présente la résistance des capteurs en fonction de l'humidité relative pour différentes températures (10, 20, 30, 40 et 50 °C). Pour chacune d'entre elles, l'essai est réalisé avec un capteur « neuf ». Sur chaque graphique apparaît l'enregistrement réalisé quand le taux d'humidité augmente (carrés blancs) puis quand il diminue (carrés noirs).





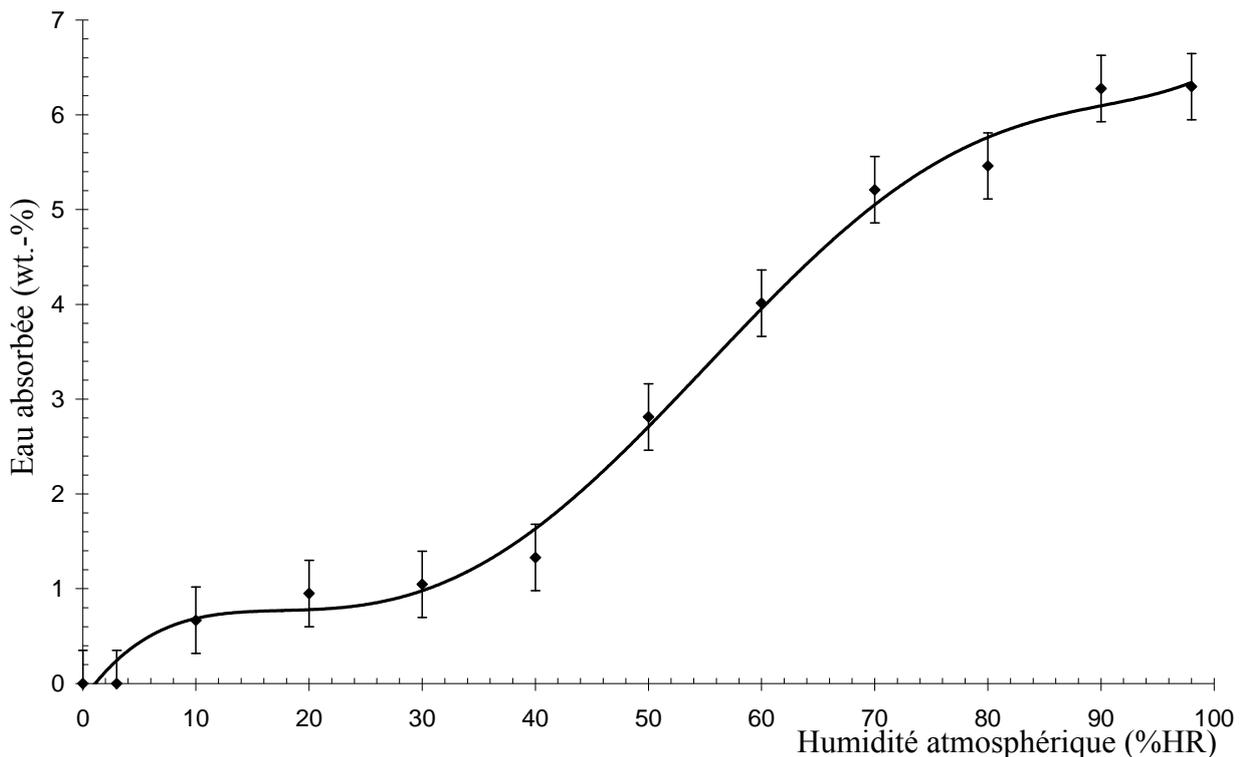
**Figure III.20** : Résistance des capteurs en fonction de l'humidité relative (croissante et décroissante) à (a) 10 °C, (b) 20 °C, (c) 30 °C, (d) 40 °C et (e) 50 °C

Les courbes semblent montrer un hystérésis, mais les positions relatives, entre celle issue de la montée en humidité et celle issue de la descente, varient. Il n'y a pas de comportement général. Il est alors possible de penser que les écarts observés ne sont dus qu'aux incertitudes sur les mesures.

Quelle que soit la température, l'influence de l'humidité relative sur la résistance électrique est importante. L'amplitude de  $R_n$  atteint environ 0,45 (variation de 45% de la résistance) pour les essais réalisés à 40 °C. La sensibilité moyenne de la résistance vis-à-vis de l'humidité est, sur cette courbe, de 0,58% de résistance par point de HR.

Pour toutes les courbes, la température ne semble pas exercer une influence prépondérante (tout au moins par rapport à l'humidité). Bien qu'elles aient été obtenues avec des capteurs différents, elles sont pratiquement superposables les unes aux autres.

Toutes les courbes montrent une différence de comportement de part et d'autre d'une valeur d'humidité relative que nous pouvons situer entre 40 %HR et 50 %HR. En dessous, la résistance relative varie peu ou pas du tout avec l'humidité et au-dessus, la variation de résistance est importante. Dans tous les cas, pour les faibles taux d'humidité (de 10 %HR à 30 %HR) la résistance est pratiquement invariable. Ce changement de comportement est singulier. Pour essayer de le comprendre, nous avons réalisé des mesures de prise d'humidité par le noir de carbone. La charge (environ 2 grammes) est placée pendant 8 heures dans l'enceinte climatique à une humidité relative et une température définie. Après ce laps de temps, à température constante (80 °C) et pour différents taux d'humidité (de 3 à 98 %), la charge est pesée. La variation de la masse de la charge, attribuée totalement à l'absorption d'eau, en fonction de l'humidité relative ambiante est présentée *Figure III.21*.



**Figure III.21** : Masse d'eau absorbée par le noir de carbone en fonction de l'humidité de l'atmosphère de stockage à 80 °C

Ce phénomène d'absorption est réversible, il s'agit donc d'un phénomène physique. Nous voyons clairement un changement de comportement dans la prise d'eau avec une transition

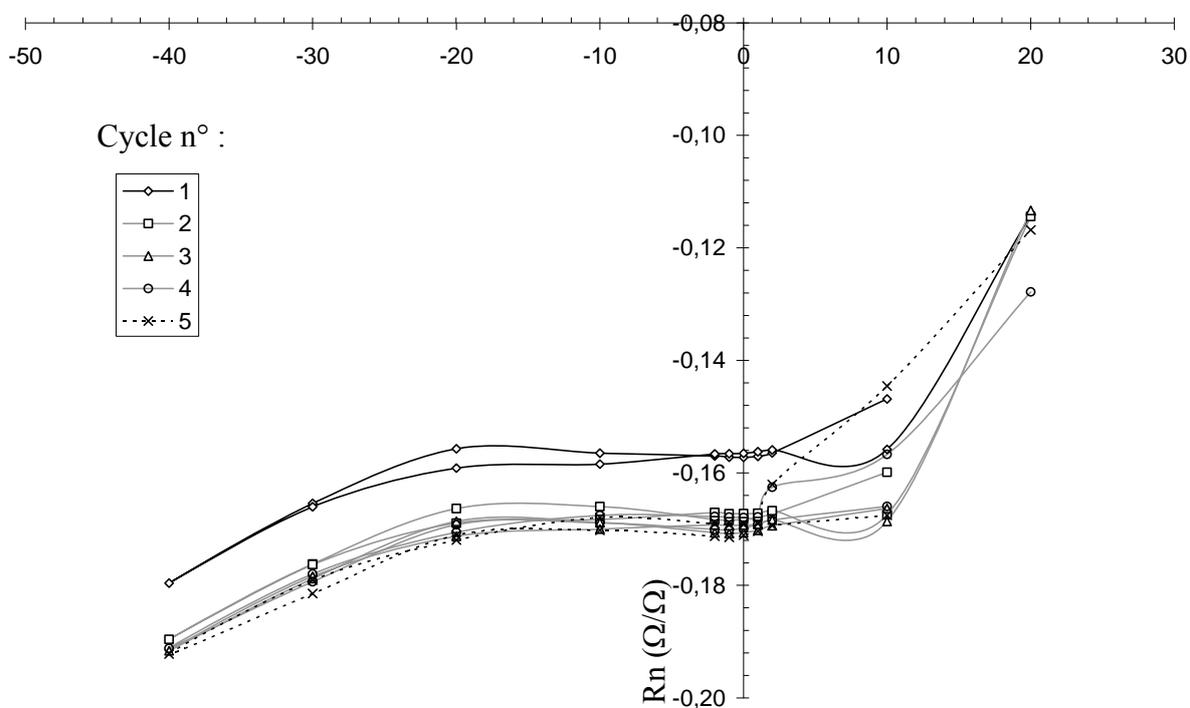
située entre 40 et 50 %HR. Notons que la forme générale de la courbe est assez similaire aux courbes présentant la résistance électrique des capteurs en fonction de l'humidité relative. Le lien entre l'eau absorbée par le noir de carbone et le changement de résistance est évident.

Peu d'études sont disponibles sur les effets de l'humidité relative sur la conduction électrique des CPC. Par contre, nous savons que les CPC, notamment à base de noir de carbone, sont potentiellement utilisables en tant que capteur de solvants [13].

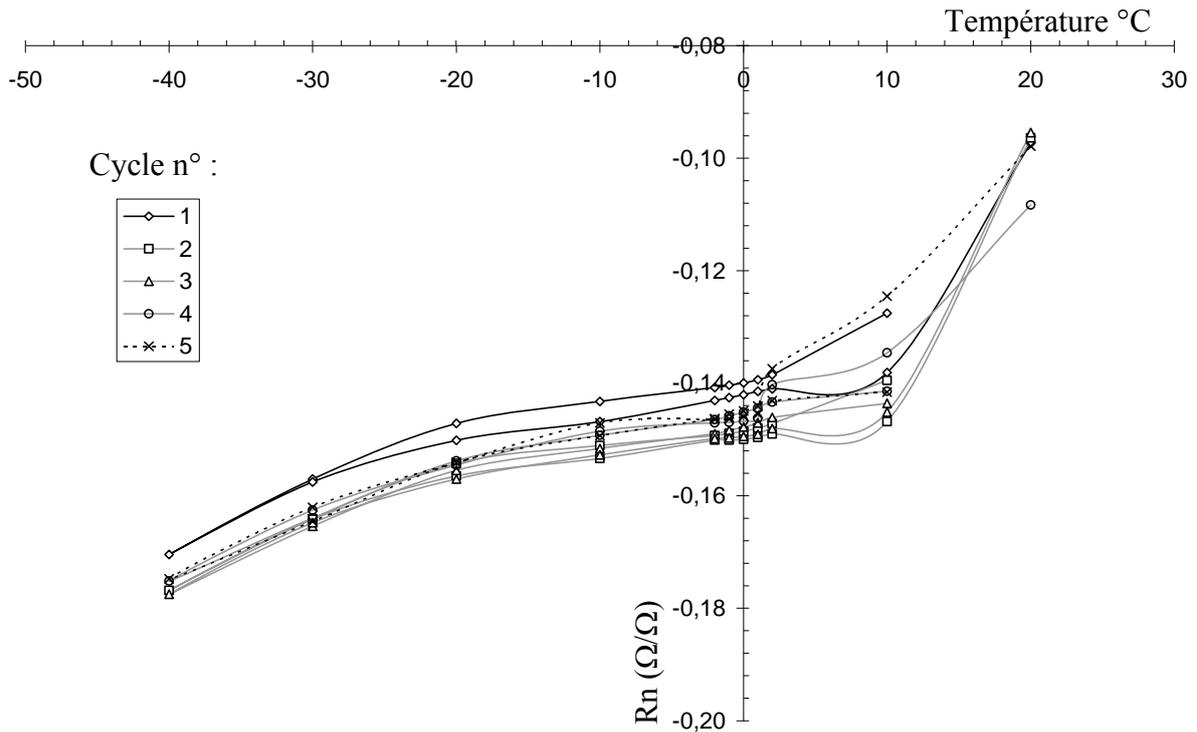
### III.3.2.2 - Influence de la température

#### ◆ Reproductibilité des mesures, cyclage

Les *Figure III.22* et *Figure III.23* présentent respectivement la résistance électrique d'un capteur « neuf » et « ancien » au cours de 5 cycles : 20 → -40 → 20 °C. Pour les températures positives et inférieures à 20 °C, le taux d'humidité relative est non régulé (Essai c, *Paragraphe III.2.3*). A 20 °C, il est fixé à 32 %HR, la valeur minimum permise par l'enceinte climatique. Le premier et le dernier cycle sont en trait noir respectivement plein et haché.



**Figure III.22 :** Mesure de la résistance électrique d'un capteur « neuf » lors d'un cyclage en température

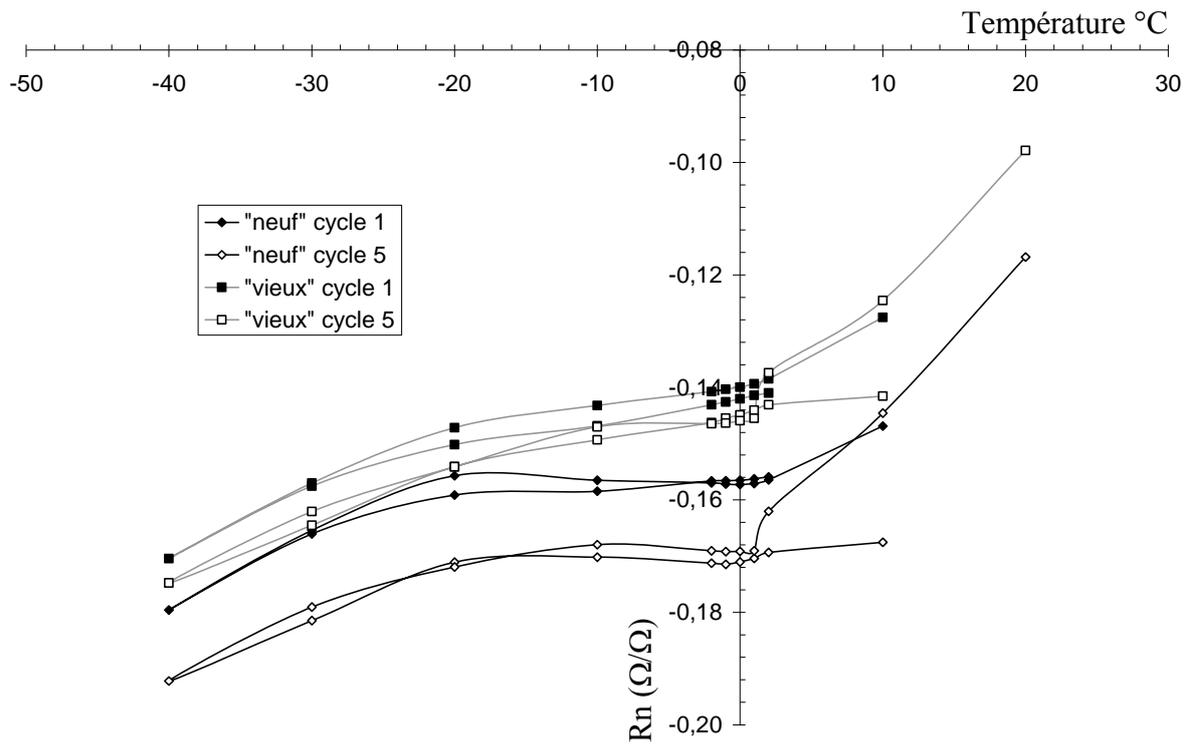


**Figure III.23 :** Mesure de la résistance électrique d'un capteur « ancien » lors d'un cyclage en température

Notons tout d'abord que l'amplitude des variations est très faible par rapport aux résultats obtenus lors des échelons en humidité relative. Elle est ici d'environ  $0,10 \Omega/\Omega$  contre  $0,45 \Omega/\Omega$  pour les mesures à  $40 \text{ °C}$  ( $10 \text{ \%HR}$  à  $90 \text{ \%HR}$ ) et  $0,70 \Omega/\Omega$  pour l'échelon d'une atmosphère « sèche » à  $98 \text{ \%HR}$ .

Dans les deux cas, les valeurs obtenues lors du premier passage sont légèrement plus élevées que pour tout les autres cycles, mais l'écart entre les passages reste minime, inférieur à  $0,015 \Omega/\Omega$ . Pour les températures négatives, il n'y a aucune différence entre les passages 2, 3, 4 et 5. Pour un capteur donné, la « répétabilité » des mesures, c'est-à-dire la dispersion des valeurs de  $R_n$  pour une température donnée au fil des mesures, est bonne. Dans le cas des températures positives, l'écart entre les courbes est plus important mais, là encore, il n'y a pas d'évolution particulière à noter. Les mesures correspondant aux températures positives sont plus difficiles à exploiter du fait de la variation simultanée de la température et de l'humidité relative.

Pour mieux comparer les deux capteurs, nous avons groupé sur la *Figure III.24* leurs résultats au premier et dernier cycle.

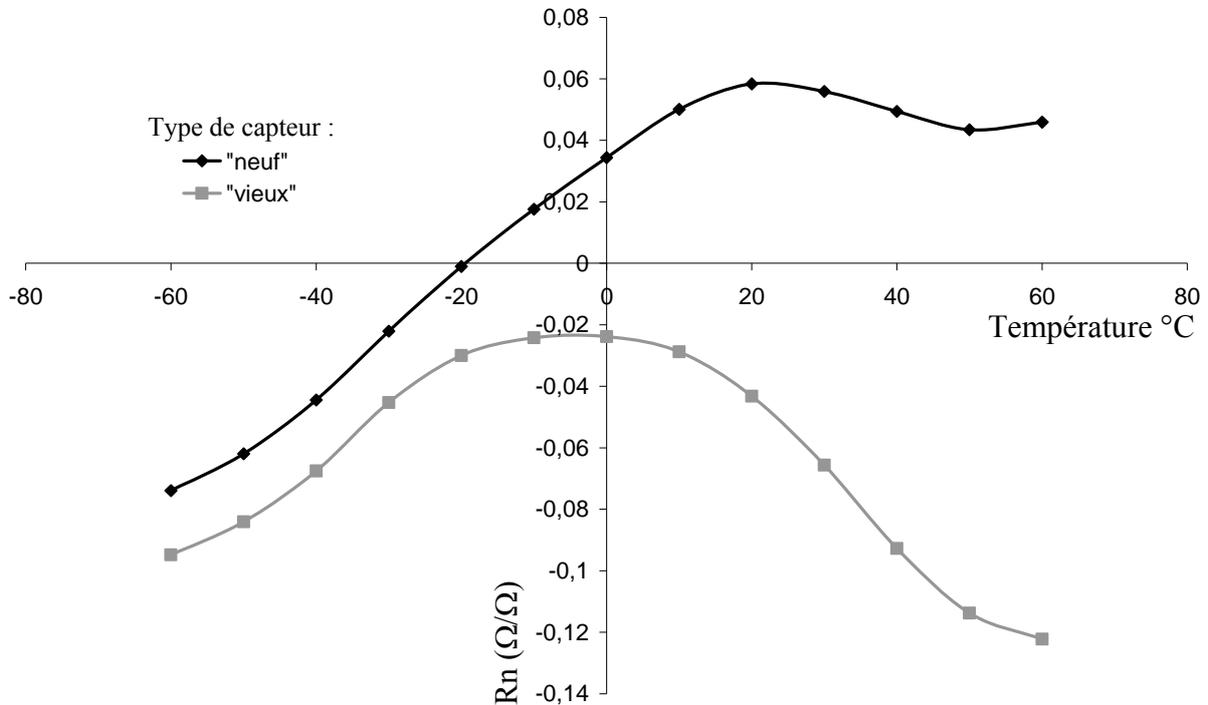


**Figure III.24 :** Mesure de la résistance électrique de capteurs « neufs » et « anciens » lors des cycles 1 et 5

Globalement, nous ne notons pas de différence entre ces capteurs ; seulement une légère translation des courbes en ordonnée, de l'ordre de  $0,03 \Omega/\Omega$ , est observable. Ceci tend à montrer que le passé des capteurs n'a que peu d'influence sur le comportement global en température.

- ◆ Etude de la sensibilité des jauges sur la plage de température définie par le cahier des charges

L'application du capteur en aéronautique impose une utilisation sur une large plage de températures. En accord avec le CEV, les essais en température se déroulent dans la gamme  $-60 / +60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Les mesures présentées ici sont réalisées en plaçant les capteurs dans un dessiccateur (Essai d, *Paragraphe III.2.3*) pour tenter de séparer les influences de la température et de l'humidité relative. La *Figure III.25* présente la résistance électrique de deux capteurs, l'un « neuf », l'autre « ancien », sur la plage  $-60 / +60 \text{ }^\circ\text{C}$  en atmosphère « sèche ».



**Figure III.25 :** Mesure en atmosphère « sèche » de la résistance électrique de capteurs « neufs » et « anciens » sur la plage  $-60\text{ }^{\circ}\text{C} / +60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Comme précédemment, l'amplitude des variations est faible, elle ne dépasse pas  $0,14\ \Omega/\Omega$ . Les courbes se découpent en deux zones : une augmentation quasi linéaire puis une baisse de la résistance électrique. La température pour laquelle  $R_n$  est maximum varie d'un capteur à l'autre. Elle semble affectée par le fait que le capteur soit « neuf » ou « ancien ».

Le comportement d'augmentation linéaire de la résistance avec la température peut être soit attribué à la variation de la résistance électrique intrinsèque des particules conductrices soit à la diminution du nombre de contacts entre particules due à l'expansion thermique de la matrice. Les coefficients de variation de résistance électrique sur la zone linéaire ( $\alpha\ [^{\circ}\text{C}^{-1}]$ ) ont été déterminés pour deux capteurs « neufs » et deux « anciens ». Les résultats obtenus sont présentés *Tableau III.8*. Les valeurs données sont une moyenne des coefficients obtenus lors de 4 passages successifs (deux en température croissante et deux en température décroissante) dans la plage de températures considérée.

**Tableau III.8** : Coefficients de dépendance de la résistivité électrique avec la température déterminés pour 4 capteurs

	« Neufs »		« Anciens »	
	Capteur 1	Capteur 2	Capteur 3	Capteur 4
Plage de Température (°C)	-60 / +10		-60 / -20	
$\alpha$ (°C <sup>-1</sup> )	1,84.10 <sup>-3</sup>	1,79.10 <sup>-3</sup>	1,67.10 <sup>-3</sup>	1,69.10 <sup>-3</sup>

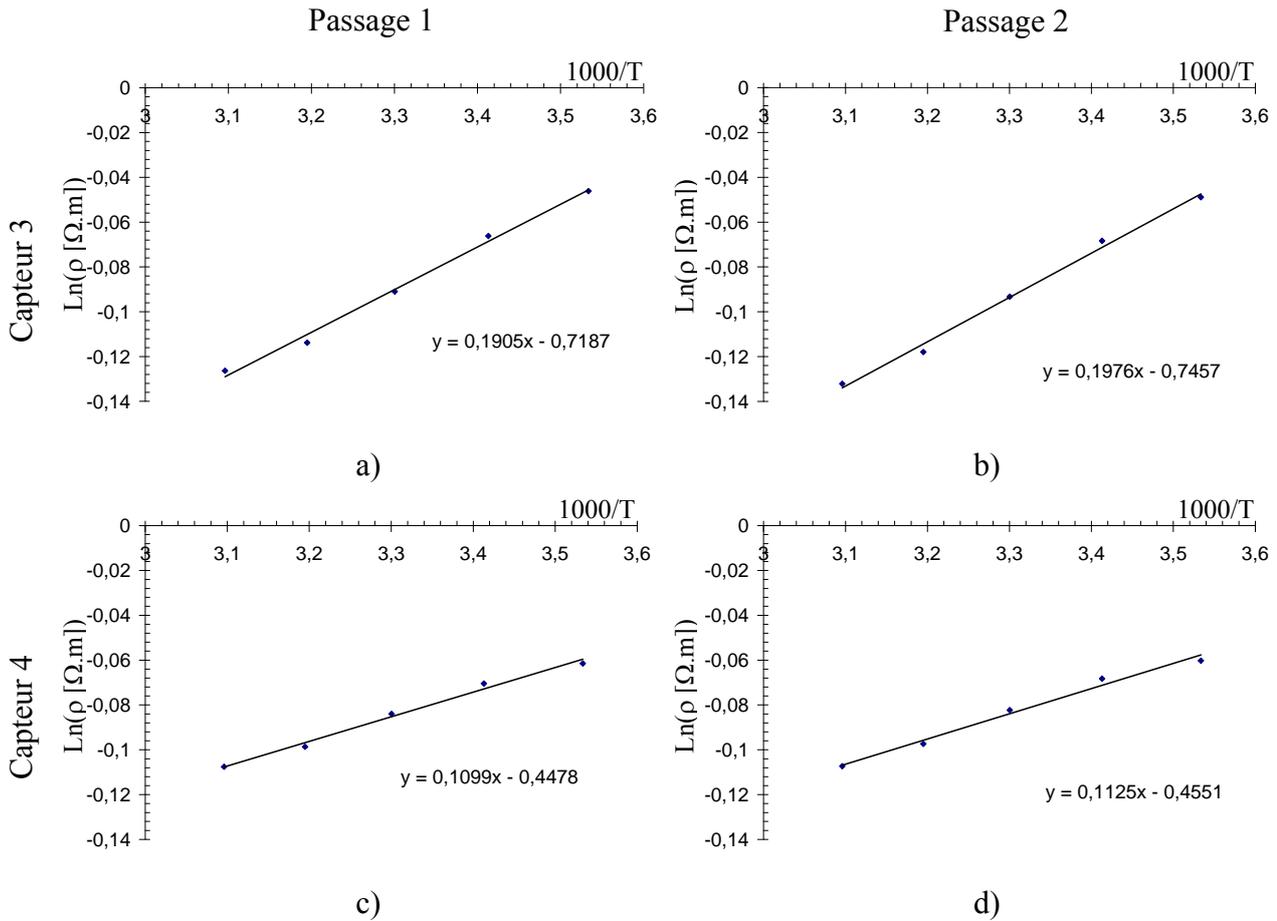
Pour rappel,  $\alpha$ , le coefficient de dépendance en température, est défini par la relation :

$$\alpha = \frac{\Delta\rho}{\Delta T} \quad (III.10)$$

Les valeurs obtenues sont très proches les unes des autres. Le passé des capteurs ne semble donc pas avoir d'effet sur cette sensibilité. Seule la plage de linéarité se réduit. Pour notre composite, la valeur moyenne de 1,75.10<sup>-3</sup> °C<sup>-1</sup> peut être retenue pour  $\alpha$ .

Ce chiffre se situe dans le même ordre de grandeur que les sensibilités des métaux purs (4.10<sup>-3</sup> °C<sup>-1</sup>) et celle du graphite (5.10<sup>-4</sup> °C<sup>-1</sup>[14]). Il est donc probable que cette sensibilité soit due à un changement de conductivité intrinsèque des particules plutôt qu'à une baisse du nombre de contacts due à la dilatation. Cette idée est d'autant plus envisageable que le taux de charge élevé employé a tendance à garantir un nombre de chemins conducteurs important.

La baisse de résistance avec la température n'est pas un phénomène couramment rencontré. Cependant une conduction électronique par saut (« hopping ») peut éventuellement expliquer ce phénomène. Les tracés de quelques courbes  $\ln(\rho) = f(1000/T)$  correspondant à des « anciens » capteurs et pour des températures comprises entre 10 et 50°C (283 et 323 K) sont présentés *Figure III.26*. Les *passages 1* et *2* correspondent respectivement à la première et seconde descente en température. Ces courbes ne sont pas tracées pour les capteurs « neufs », le nombre de points au delà de la « température d'inflexion » étant insuffisant pour permettre la détermination de paramètres fiables.



**Figure III.26 :** Dépendance à la température (entre 10 et 50 °C) de la résistivité électrique d'« anciens » capteurs : a) capteur 3- passage 1, b) capteur 3- passage 2, c) capteur 4- passage 1 et d) capteur 4- passage 2

La dépendance de la résistivité électrique à la température obéit à une loi d'Arrhenius en  $1000/T$  (Equation III.11). Le coefficient directeur est alors égal à  $T_0/1000$ , où  $T_0$ , selon le modèle de Dyre, peut s'exprimer sous la forme d'une énergie d'activation,  $E_a$  (Equation III.12) [15].

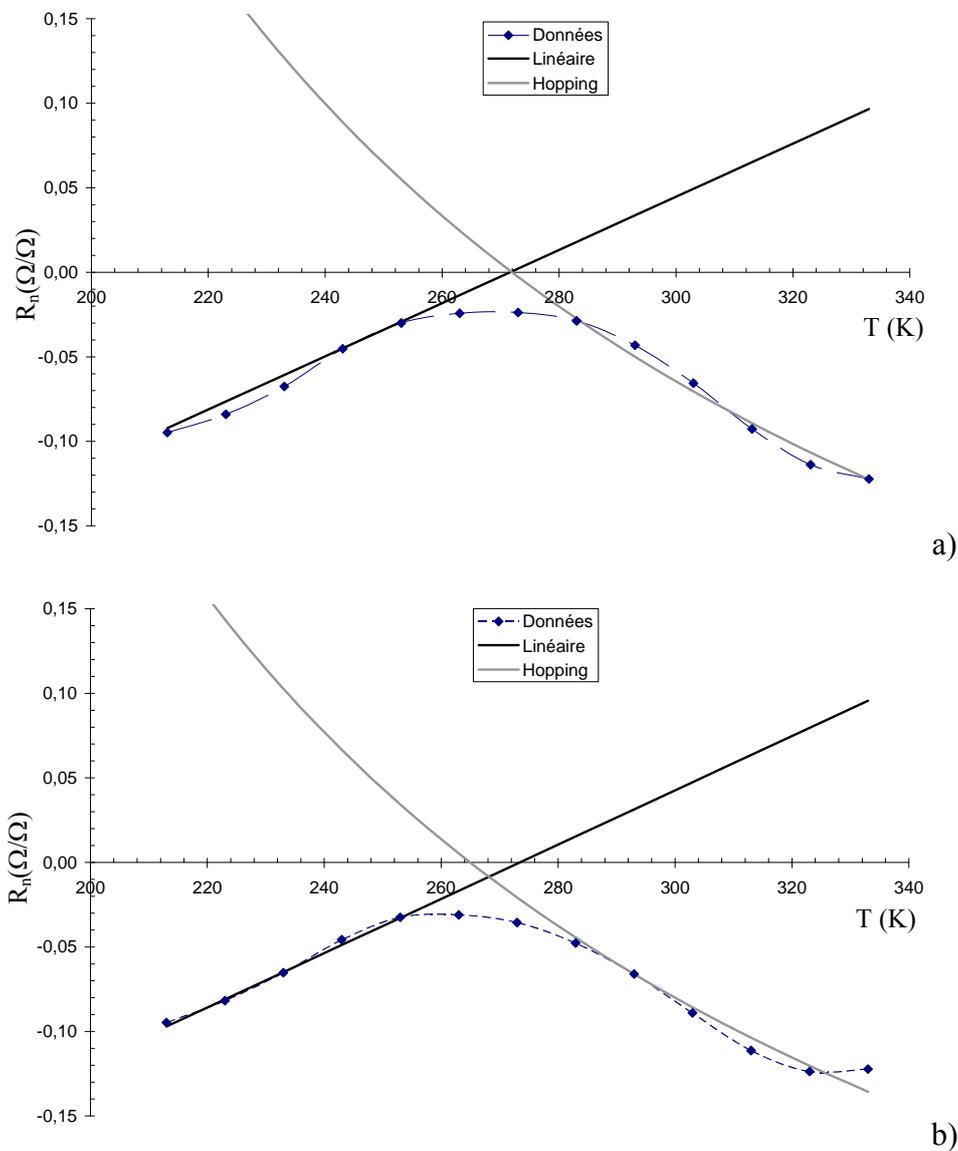
$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{1000T_0}{T}\right) \quad (\text{III.11})$$

$$T_0 = \frac{E_a}{k_B} \quad (\text{III.12})$$

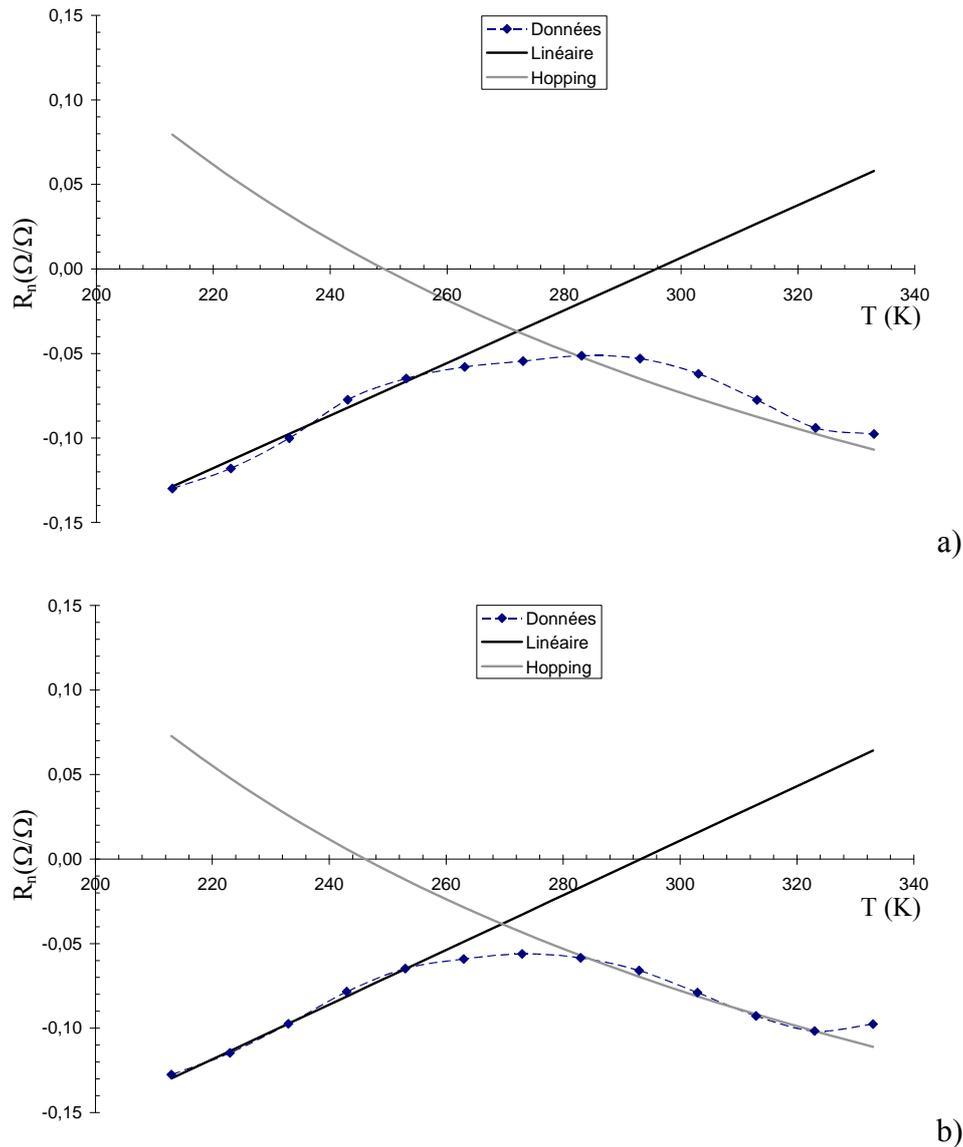
Pour le capteur 3, la barrière énergétique vaut 0,017 eV. Elle est de 0,009 eV pour le capteur 4. Ces valeurs sont plus faibles que le gap de 0,031 eV calculé grâce aux travaux de

Yoon (*Paragraphe I.2.1.3*) [16]. Toujours est-il que cette énergie de barrière reste à un niveau faible, ce qui tend à montrer que le comportement électrique n'est que très légèrement semi-conducteur. Nous avons déjà vu dans le *Paragraphe II.3.2.1* que la courbe I-U du composite C55-35 était pratiquement linéaire. L'exposant  $n$ , caractérisant l'écart par rapport à une conduction ohmique, avait été déterminé à 1,02.

Pour les capteurs 3 et 4, il est possible de modéliser les données sur la plage  $-60\text{ °C} / 60\text{ °C}$  ( $213\text{ K} / 333\text{ K}$ ) en « superposant » les modèles de conduction ohmique (*Equation III.10*) et hopping (*Equation III.11*). La *Figure III.27* présente les données mesurées ainsi que les modélisations pour le capteur 3. La *Figure III.28* concerne le capteur 4.



**Figure III.27 :** Modélisation de la dépendance à la température du capteur 3 pour deux séries de mesures a) et b)



**Figure III.28** : Modélisation de la dépendance à la température du capteur 4 pour deux séries de mesures a) et b)

L'utilisation des modèles rend assez bien compte du comportement électrique du capteur en fonction de la température. La zone 260 – 280 K est mal modélisée mais nous pouvons penser qu'il s'agit d'une zone de transition où les comportements sont mal définis. Systématiquement, les données mesurées à 60 °C (333 K) sont en dehors du modèle. Ce point particulier est abordé dans le chapitre suivant.

Le *Tableau III.9* récapitule les données issues des mesures effectuées avec les capteurs 3 et 4. Il présente le coefficient de variation de résistance ( $\alpha$ ) calculé sur la partie linéaire (températures comprises entre -60 et -20 °C). Concernant le modèle hopping, pour les

températures comprises entre 10 et 50 °C, nous faisons apparaître les données issues de courbes similaires à la *Figure III.26* : les pentes donnant accès à l'énergie d'activation ainsi qu'à  $\rho_0$ .

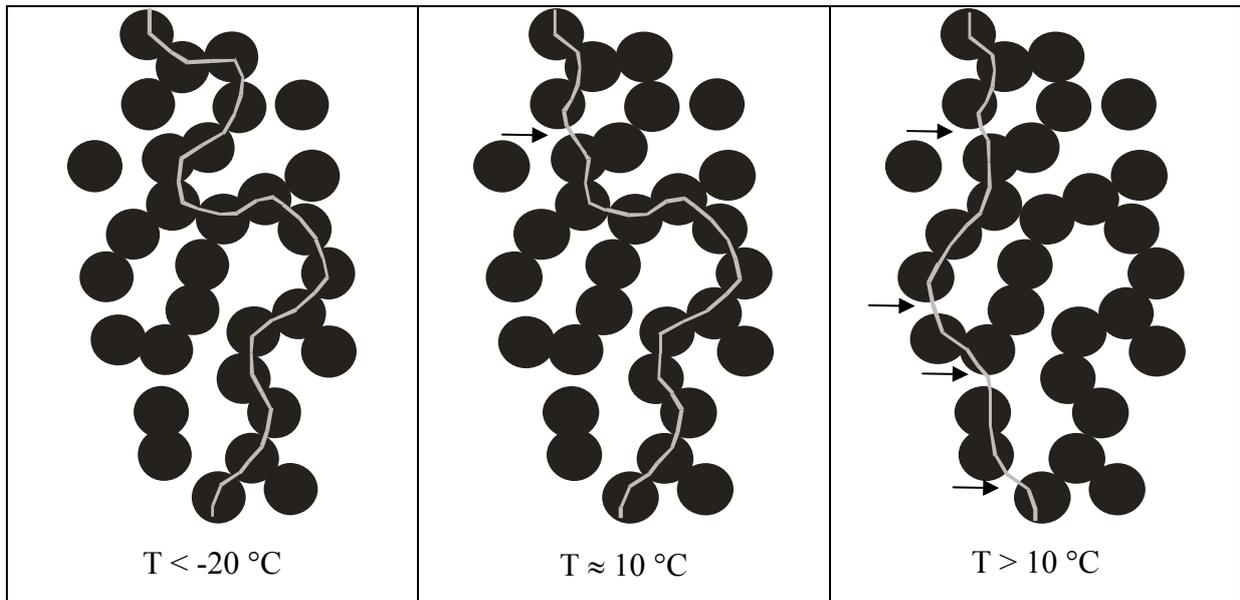
**Tableau III.9** : Récapitulatif des valeurs caractéristiques déterminées en appliquant un modèle linéaire et hopping

		Capteur 3		Capteur 4	
		a)	b)	a)	b)
Linéaire Equation III.10	Mesures				
	Coefficient de variation de résistance $\alpha$ (°C <sup>-1</sup> )	1,6.10 <sup>-3</sup>	1,6.10 <sup>-3</sup>	1,5.10 <sup>-3</sup>	1,6.10 <sup>-3</sup>
Hopping Equation III.11	Pente (T <sub>0</sub> /1000)	0,194	0,189	0,112	0,111
	Energie d'activation (eV)	0,017	0,016	0,010	0,010
	$\rho_0$ (Ω.m)	0,49	0,49	0,64	0,64

Pour résumer, la résistance électrique varie linéairement jusqu'à une certaine température dépendante du capteur. Cette température est d'environ -20 °C dans le cas des capteurs « ancien » 3 et 4 et estimée à 10 °C pour les capteurs « neufs » 1 et 2. Le calcul du coefficient de variation laisse penser que cette augmentation est due à un changement de conductivité intrinsèque des particules. Dans cette zone, l'effet de l'expansion thermique est probablement en partie compensé par le nombre élevé de contacts directs entre particules.

Avec l'augmentation de la température, le passage du courant à travers le réseau de particules en contact direct devient énergétiquement défavorable. Les électrons sautent les barrières de potentiel entre particules très proches et empruntent des chemins de conduction plus directs (*Figure III.29*). Il est également probable que la hauteur des barrières de potentiel à franchir augmente avec l'expansion thermique du CPC mais le gain de mobilité des électrons semble prendre le pas sur ce phénomène.

Les changements de comportement électrique peuvent également être expliqués par la réorganisation des chaînes du polymère qui induirait une réorganisation des charges. Ce point est traité dans le paragraphe suivant.

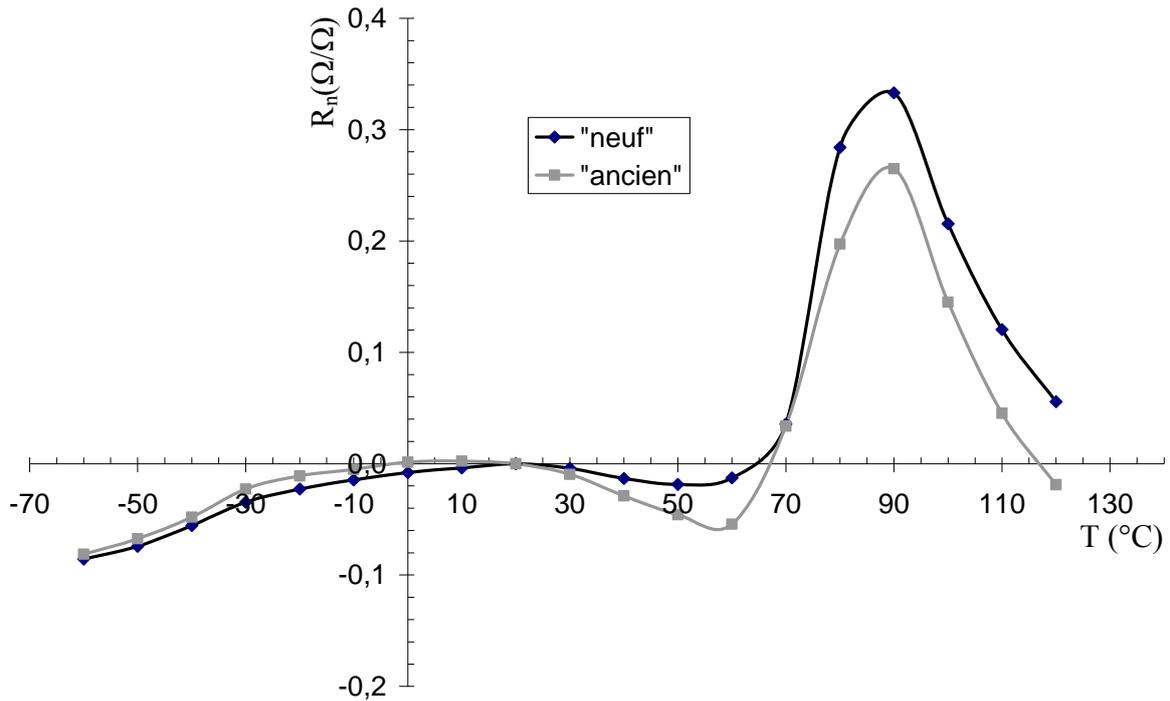


**Figure III.29 :** *Chemin électronique de conduction (trait blanc) en fonction de la température. Les flèches signalent les sauts (hopping)*

Même si l'on ne connaît pas précisément l'origine du phénomène qui induit la diminution de résistance quand la température augmente, les modèles linéaire et hopping proposés ci-dessus, permettent de prévoir le comportement électrique des jauges sur la plage  $-60\text{ °C} / +60\text{ °C}$ . Ils peuvent être utilisés pour corriger les données issues d'enregistrements en vol.

◆ Etude de la sensibilité des jauges au delà de  $60\text{ °C}$

L'étude précédente a été poursuivie jusqu'à  $120\text{ °C}$ . La *Figure III.30* présente la dépendance de la résistance électrique vis-à-vis de la température, en atmosphère « sèche », pour un capteur « ancien » et un « neuf ».



**Figure III.30 :** Mesure en atmosphère « sèche » de la résistance électrique de capteurs « neuf » et « ancien » sur la plage -60 / +120 °C

Le comportement des deux capteurs est très similaire : nous observons un maximum vers 90 °C. A cette température, la résistance des jauges augmente d'environ 30 % par rapport à la résistance à 20 °C. Nous pouvons considérer que l'accroissement de résistance débute vers 60 °C. Cette amorce était déjà visible sur les figures présentées au chapitre précédent ce qui se traduisait par un écart entre les données et le modèle « hopping ». La présence d'un maximum de résistance à une température donnée est couramment observée. Elle est expliquée par une addition de plusieurs phénomènes qui aboutissent tous à l'écartement des particules conductrices et donc à la rupture de certains chemins conducteurs :

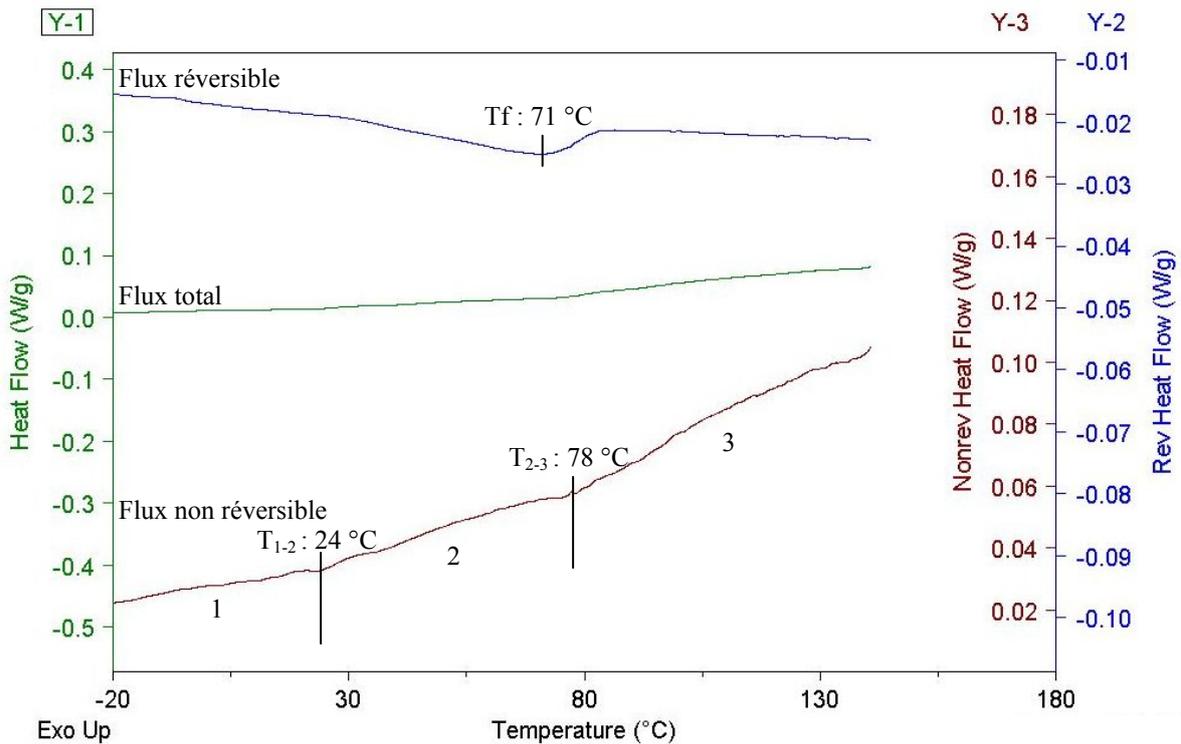
- La dilatation thermique de la matrice ;
- La fusion du polymère qui d'une part, dilate le matériau et d'autre part, fait disparaître le volume d'exclusion des charges.

Au-dessus de la température de fusion, la mobilité des charges dans les parties amorphes et leurs interactions (force de Van der Waals) créent de nouveaux chemins conducteurs. Il en résulte une diminution de résistivité du CPC.

Pour relier ce comportement électrique en température avec les transitions thermiques du composite, nous avons analysé le composite C55-35 en DSC modulée (Modulated Differential Scanning Calorimetry). Le principe de cette méthode consiste à superposer une

vitesse de chauffe sinusoïdale rapide et une vitesse de chauffe linéaire plus lente. Le signal obtenu est alors un flux de chaleur modulé. La déconvolution de ce signal permet de déterminer le flux de chaleur total (le même qui serait obtenu par DSC conventionnelle) qui est séparé en deux composantes : le flux de chaleur réversible et le flux de chaleur irréversible. La transition vitreuse et la fusion sont des événements réversibles, la relaxation et un événement non réversible.

Les courbes obtenues pour le composite C55-35 sont présentées *Figure III.31*. La vitesse de chauffe est de 1 °C/min.



**Figure III.31** : Courbes de DSC modulée du composite C55-35

La courbe du flux réversible semble montrer une fusion à 71 °C. Nous ne savons pas quelle partie de la matrice est concernée par cette fusion. La fusion des Poly(styrène) n'est jamais inférieure à 124 °C [2]. Sur la courbe présentant le flux non réversible apparaissent trois segments qui correspondent à des phénomènes de relaxation différents. Ils se distinguent par des flux de chaleur (pente des segments) différents :

- Zone 1 : 0,24 W/mg/°C ;
- Zone 2 : 0,47 W/mg/°C ;
- Zone 3 : 0,78 W/mg/°C.

La température de transition entre la zone 1 et la zone 2 est de 24 °C, celle entre la zone 2 et 3 est de 78 °C. Il est possible de faire correspondre ces températures avec les « accidents » visibles sur la courbe de résistance électrique des capteurs entre -60 °C et +120 °C (*Figure III.30*). Les changements de résistivité peuvent alors s'expliquer par les réorganisations de la matrice qui influeraient sur le nombre et la qualité des connexions électriques.

Ces phénomènes ne sont pas en contradiction totale avec le modèle hopping présenté précédemment. Le comportement résistif dans la zone 10 °C / 60 °C est très complexe et il est probable qu'à la fois les réarrangements, le hopping et l'augmentation de la résistivité intrinsèque des charges soient en compétition.

### III.4 - Conclusion

Une méthode innovante pour intégrer sur une toile souple des capteurs piezorésistifs basés sur un composite polymère conducteur a été décrite. Le choix de la composition et du mode de préparation a été détaillé dans le *Chapitre II*. L'utilisation de la voie solvant permet le dépôt d'une piste conductrice fine qui respecte le comportement du tissu en termes de propriétés mécaniques et de souplesse.

Une relation simple, dont les paramètres dépendent de la vitesse de sollicitation, permet de modéliser le comportement électromécanique jusqu'à 10% d'allongement. Ce modèle sert au dépouillement des données et à la détermination de l'allongement du capteur à partir de la mesure de résistance électrique.

L'application aéronautique implique de connaître le comportement résistif du capteur en fonction de la température et de l'humidité relative :

- La résistance électrique est très sensible à l'humidité ambiante et est liée à l'absorption d'eau par le réseau de particules de noir de carbone. En moyenne, sur la plage 20°C / 40 °C, la variation de résistance électrique est de 0,54% par point d'humidité relative (plage 20 %HR / 90 %HR).
- L'effet de la température est plus complexe. Les résultats montrent que plusieurs phénomènes interviennent : la conduction intrinsèque de la charge, la conduction par « sauts » et les transitions thermiques de la matrice. Le comportement thermorésistif en atmosphère sèche a été modélisé sur la plage -60 °C / +60 °C. Entre -60 °C et 10 °C, le coefficient de variation de résistance est d'environ  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Au-delà de

10 °C et jusqu'au début du phénomène CTP (coefficient de température positif), les données sont modélisées par l'Equation III.13 (T en K).

$$R = 0,56 \times \exp\left(\frac{162,4}{T}\right) \quad (III.13)$$

Les dépendances exposées ici ne sont que des tendances fortes. Elles permettront de corriger les données. Pour affiner les résultats, il faudra prendre en compte le passé des capteurs car le comportement de capteurs anciens et neufs diffère parfois. Il conviendra également de travailler sur les effets combinés de la température et de l'humidité.

## Références bibliographiques

- [1] Document interne DGA-CEV Toulouse, J.P. Lemoine, "Cahier des charges relatives à l'étude de faisabilité d'un capteur d'effort de voileure.", 2004
- [2] Polymer Handbook, Brandrup Immergut Grulke, Fourth Edition, Wiley Interscience, 1999
- [3] Document interne DGA-CEV Toulouse, B. Grasset, "Compte rendu d'essais MOP/TCP, Contrôle dimensionnel de trois 696-MI", 2004
- [4] Widman K., Peltola M., "Conductive coating with carbon black nanoparticles and polyaniline", Rapport de stage, semestre d'échange 2ème année ENSAIT/ University College of Borås, Mars 2006
- [5] Tyco Electronics, "High performance wire and cable – Catalog 1654025 Revised 12-04", 2007
- [6] Clariant International Ltd, "Information Technique – Appretan N 96100 liq.", 2006
- [7] Clariant International Ltd, "Information Technique – Appretan N 92101 liq.", 2006
- [8] Clariant International Ltd, "Information Technique – Appretan N 94101 liq.", 2006
- [9] Clariant International Ltd, "Information Technique – Appretan N 96100 liq.", 2006
- [10] Asch G., "Les capteurs en instrumentation industrielle", 5th Edition, Dunod, Paris, Chapitre 8.7, 2000
- [11] "Manuel d'utilisation CLIMATS / SAPRATIN (QAL-FO-05-03/01)", Document CLIMATS, 24 février 2003
- [12] Asch G., "Les capteurs en instrumentation industrielle", 5th Edition, Dunod, Paris, Chapitre 2.5, 2000
- [13] Knite M., Ozols K., Sakale G., Teteris V., "Polyisoprene and high structure carbon nanoparticule composite for sensing organic solvent vapours", Sensors and Actuators B: Chemical, 126 (1), 209-213, 2007
- [14] [http://library.thinkquest.org/10784/tempcoeffs\\_resistivity.html](http://library.thinkquest.org/10784/tempcoeffs_resistivity.html), Juin 2007
- [15] Dyre J.C., Schroder T.B., "Hopping models and ac universality", Physical Status Solidi B, 230, 1, 5-13, 2002
- [16] Yoon H., Kwon K., Nagata K., Takahashi K., "Changing the percolation threshold of a carbon black/polymer composite by a coupling treatment of the black", Carbon, 42, 1877-1879, 2004

Chapitre IV :  
Instrumentation d'un parachute

## Chapitre IV - Instrumentation d'un parachute

Une fois le capteur intégré sur la toile de parachute, il est nécessaire d'y adjoindre une chaîne d'acquisition de mesures afin d'exploiter les données électriques qu'il fournit.

Ce chapitre décrit l'installation de ces capteurs et leur chaîne de mesure sur un parachute. Plusieurs systèmes sont étudiés et testés afin de savoir s'ils sont capables de fournir une mesure fiable des allongements de la toile lors de l'ouverture.

### IV.1 - Dispositifs utilisés

#### IV.1.1- Installation des jauges

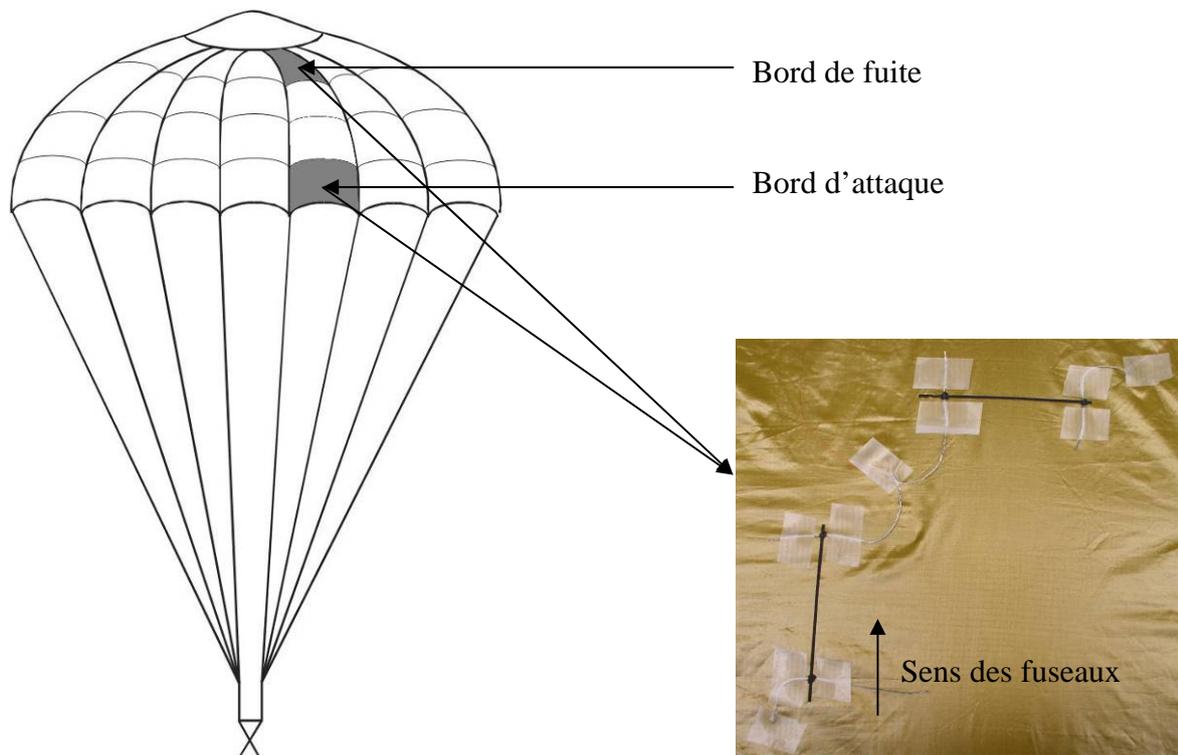
Le cahier des charges impose notamment une installation des jauges sans démontage du parachute et sans détérioration de la toile. La prise en compte de ces contraintes dès le début de la conception nous a permis de mettre au point une procédure de pose sur éprouvette qui peut être transposée presque directement à la pose sur parachute.

L'installation sur la toile de parachute s'effectue donc de manière similaire à ce qui est décrit dans le *Paragraphe III.2.1.2*. Nous ajoutons à ce protocole des paramètres liés à la localisation des jauges sur la coupole :

- Il a été établi que, par précaution, les jauges devaient être installées sur la face interne de la voilure (intrados). En effet, lors de l'extraction de la voile du sac à voile, l'extérieur de la voile (extrados) est sujet à de nombreux frottements qui pourraient endommager les capteurs.
- Les capteurs sont installés par paires. L'un parallèlement au sens des fuseaux et l'autre perpendiculairement. Ainsi, l'ensemble des allongements que subit la toile (*Figure IV.1*) localement est connu.
- Les paires de jauges sont placées soit près du bord de fuite, soit près du bord d'attaque. En effet, il s'agit de deux localisations « extrêmes » en terme de géométrie et peut-être de comportement. A proximité du bord de fuite, les panneaux sont de petite taille, donc les nombreuses coutures rigidifient la structure. Au contraire, au bord d'attaque, les panneaux sont de grande taille. Chronologiquement, la première

phase du gonflement de la voile se réalise du bord de fuite vers le bord d'attaque (*Figure IV.1*).

Un premier parachute instrumenté nous servira de « laboratoire » pour tester les différents éléments de la chaîne de mesure.



**Figure IV.1** : Localisation de l'implantation des jauges sur le parachute

#### IV.1.2 - Chaîne de mesure

En plus de la conception du capteur, nous devons mettre au point une chaîne de mesure adaptée à l'acquisition de données en conditions réelles. De façon simplifiée, elle se compose d'un conditionneur, d'un enregistreur, d'une alimentation électrique et d'un ensemble de liaisons entre ces éléments. La partie électronique qui constitue cette chaîne de mesure a été développée dans sa grande majorité lors de stages effectués au sein de l'IEMN, site de Villeneuve d'Ascq. Au cours des trois années de développement, les solutions proposées ont évolué grâce à nos investigations, aux avancées technologiques et aux coûts des composants électroniques. Nous avons fait évoluer la première chaîne d'acquisition filaire analogique,

utilisant du matériel déjà éprouvé par le CEV, vers une solution numérique autonome. Ce dernier système est plus fiable, plus pratique d'utilisation et répond mieux au cahier des charges initial. Il doit être finalisé et utilisé en vol lors d'une prochaine campagne d'essais.

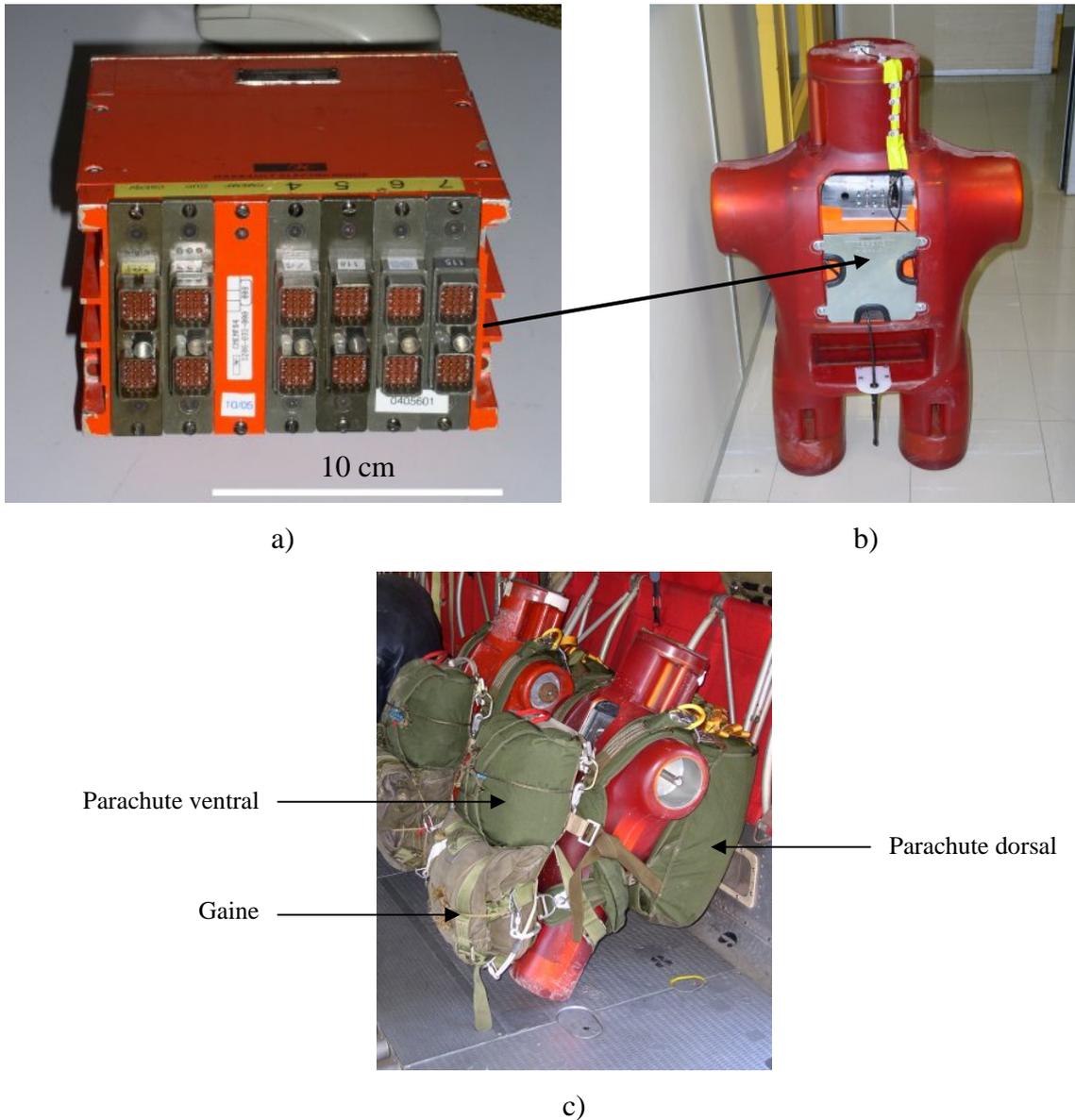
#### **IV.1.2.1 - Description des chaînes de mesure**

Voici, chronologiquement les différentes chaînes de mesures créées et réalisées afin d'effectuer une mesure, la plus fiable possible, des allongements que subit la voilure du parachute.

##### ◆ Chaîne de mesure analogique

Le CEV dispose d'un enregistreur de vol appelé SAMPLE 7 (Système d'Acquisition et de Mémorisation de Paramètres pour Largages ou Ejections) utilisé depuis plusieurs années pour, entre autres, mesurer les efforts subis par les élévateurs. Ce système possède de nombreuses entrées analogiques paramétrables que nous avons utilisées (*Figure IV.2, a*). L'accès à sa mémoire peut également se faire via deux ports RS232 fonctionnant théoriquement jusqu'à 38400 bits par seconde. En réalité, la vitesse maximum utilisable est de 19200 bits par seconde.

Ce conditionneur/enregistreur est imposant et ne peut être positionné que dans un mannequin (*Figure IV.2, b* et *c*) ou éventuellement dans un sac sur l'abdomen du parachutiste.



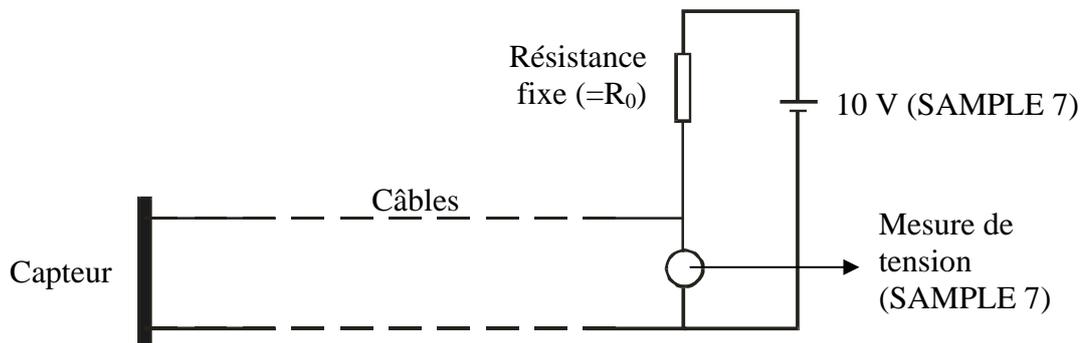
**Figure IV.2 :** a) *SAMPLE*, b) mannequin équipé du *SAMPLE* et c) mannequins équipés, avant le largage

Le problème lié à l'utilisation de ce matériel vient du fait que le conditionnement se réalise à une très grande distance des capteurs installés sur la voile. Il y a environ 9m et 16m entre, respectivement, les capteurs du bord d'attaque et de fuite et le *SAMPLE* 7. Cette distance pose trois principaux problèmes :

- La masse. En effet la mesure de résistance d'un capteur nécessite deux fils. Au mieux, en regroupant les masses (électrique), il faut trois fils pour deux capteurs. La masse linéique des fils est faible, mais la distance importante. Pour un seul capteur situé sur le bord de fuite, il faut compter environ 100 g de câble.

- La fiabilité. Plus on multiplie la longueur de fils, plus le risque de casse est important. Les fils et la fausse suspenste réalisée (*Paragraphe IV.1.2.2*) représentent une « masse libre » qui est susceptible de s'accrocher à divers éléments et de les endommager.
- Le bruit électronique. Les fils électriques « captent » les perturbations électromagnétiques qui les entourent. Les grandes longueurs nécessaires amplifient ce phénomène qui peut provoquer des artefacts de mesure. Ce bruit est visible sur l'enregistrement présenté *Figure IV.15*.

L'emploi du SAMPLE 7 est par contre bien connu et permet l'enregistrement simultané et synchronisé de plusieurs sources, capteur sur voileure ou capteur de force sur les élévateurs. Typiquement les entrées analogiques enregistrent des tensions entre -5V et +5V. Le SAMPLE 7 impose une tension de 10V aux bornes du pont diviseur de tension et mesure la résultante aux bornes du capteur. Ce pont (montage potentiométrique, *Figure IV.3*) est constitué du capteur (résistance variable avec l'allongement) et d'une résistance fixe. Il est équilibré quand le capteur est au repos, la résistance fixe est égale à  $R_0$ .



*Figure IV.3 : Montage potentiométrique et mesure analogique*

Pour relier le capteur à l'enregistreur, nous avons dû recourir à un système que nous appelons « fausse suspenste ». Il est décrit dans le *Paragraphe IV.1.2.2*.

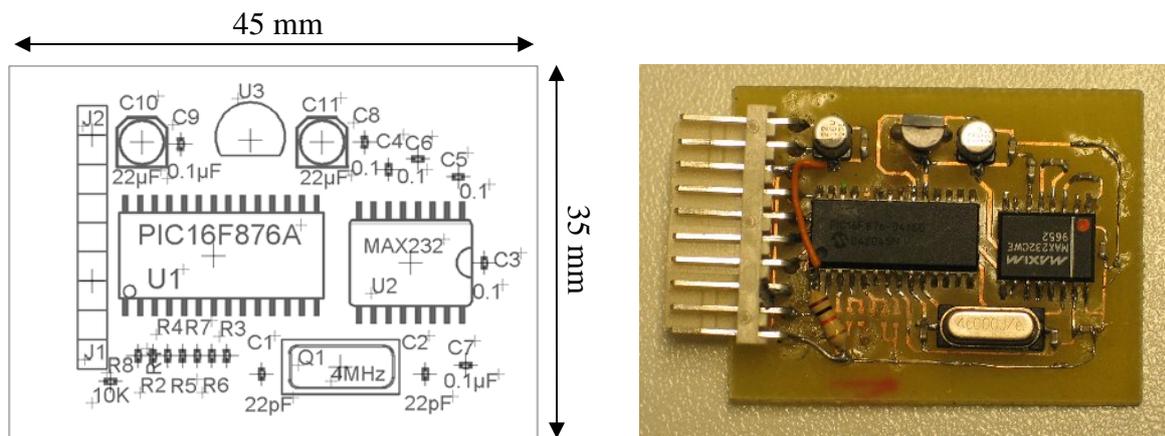
◆ Mesure filaire numérique [1]

Pour palier aux défauts du système d'acquisition analogique, nous avons développé une carte d'acquisition numérique. L'élimination des parasites passe par la numérisation de la tension aux bornes du capteur au plus près de la jauge. La carte développée a pour mission de numériser la tension et d'envoyer le signal numérisé vers le SAMPLE 7. Celui-ci

l'enregistrera sur une de ses voies numériques (12 voies numériques et 2 voies RS232). Le système que nous avons développé est basé sur le microcontrôleur PIC 16F876 de la famille microchip en version CMS [2]. La communication se fait au standard RS232 dont la vitesse maximum de transfert pour le SAMPLE 7 est de 19200 Bps. Compte tenu de ce fait, notre carte d'acquisition est « bridée » et impose une bande passante par capteur d'environ 350 Hz. Le convertisseur analogique/numérique du microcontrôleur est capable d'une conversion sur 10 bits. Mais la liaison RS232 du SAMPLE 7 ne permet de transmettre que 8 bits de données. La précision de mesure est donc réduite.

Des tests en laboratoire ont permis de vérifier le bon fonctionnement de la carte. Une sinusoïdale générée par un GBF est numérisée sans aucun problème, il n'y a ni bruit ni décrochage jusqu'à une fréquence d'environ 350 Hz.

La carte créée a une masse réduite pour ne pas perturber le fonctionnement du parachute et surtout ne pas induire d'erreur de mesure. La version finale pèse 9 grammes et a pour dimensions 45 mm × 35 mm ; l'épaisseur est au maximum de 7 mm (*Figure IV.4*).

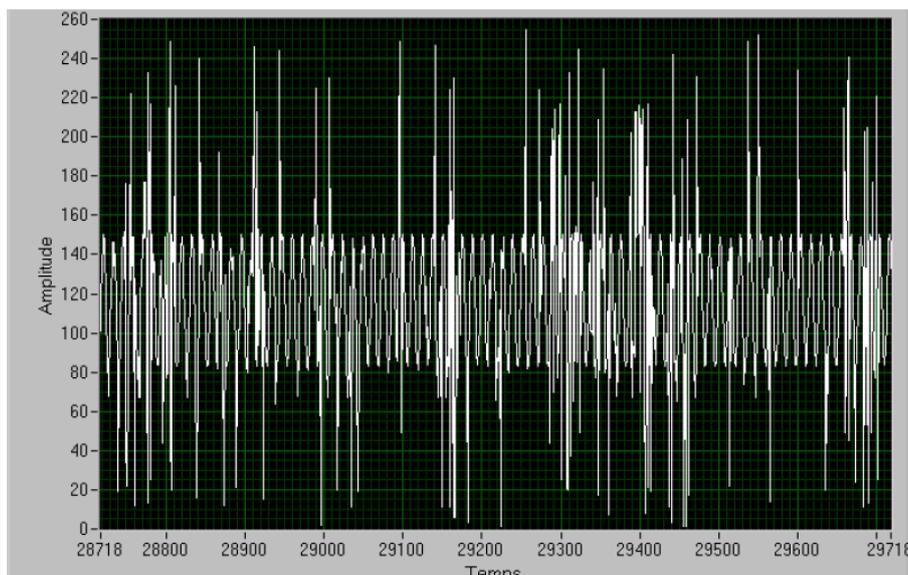


**Figure IV.4 :** Schéma et photographie de la carte de numérisation employée

L'inconvénient de cette solution est qu'elle conserve les câbles qui vont de la voilure au SAMPLE. Pour deux capteurs (nombre limité par le nombre d'entrée RS232 du SAMPLE 7), il faut, un fil d'alimentation, un fil pour les données et un fil pour la masse. Pour équiper 2 capteurs qui se trouveraient à 15m du SAMPLE, il faut donc 45m de câbles. Nous avons, comme pour l'enregistrement analogique eu recours à l'emploi de la « fausse suspen- te ».

- Carte radiofréquence [3]

Pour des raisons pratiques, il serait intéressant de ne pas utiliser de câbles électriques pour faire les mesures. En effet, le passage de câble dans les rubans et l'installation de la fausse suspente sont fastidieux (*Paragraphe IV.1.2.2*). De plus les fils sont susceptibles d'être arrachés ce qui nuirait à la fiabilité et à la sécurité. L'utilisation d'un microcontrôleur intégrant un module radiofréquence est peut être une solution adaptée à nos besoins. Dans ce but, nous avons utilisé un module émetteur RFPIC 12F675 et un module récepteur RFPIC RX0420 de la famille microchip en version CMS [4]. La tension issue du capteur est numérisée, comme dans le cas précédent, puis les données numériques sont transmises en modulation d'amplitude sur la fréquence 433 MHz. Comme la portée du système est limitée (entre 30m et 100m selon le fabricant), nous avons prévu initialement d'enregistrer le signal numérique, issu du récepteur, sur les voies RS232 du SAMPLE 7. Mais ce système n'a pas été développé suite aux tests peu concluants menés en laboratoire. En effet, la transmission des données sur la bande de fréquence 433 MHz pose problème. Nous n'avons jamais réussi à réceptionner un signal non bruité et exploitable. Ceci doit provenir du fait que la bande de fréquence 433 MHz est très exploitée (système audio sans fil, station météo, commande à distance...). Un exemple de signal réceptionné est présenté *Figure IV.5*. Le signal à l'entrée de la carte émettrice est une sinusoïdale de fréquence 300 Hz générée par un GBF. La distance entre l'émetteur et le récepteur est de 30m.



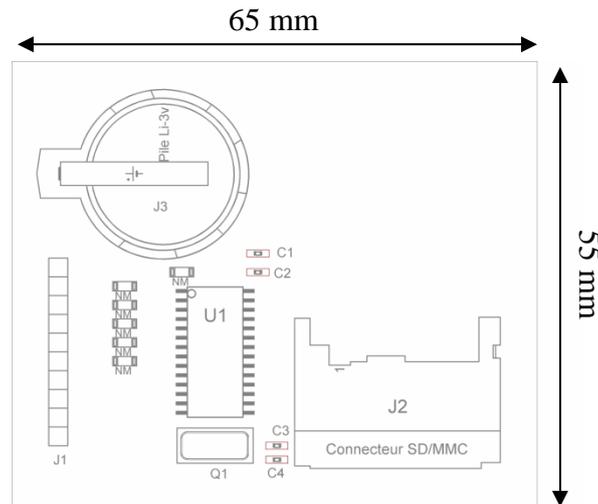
*Figure IV.5 : Exemple de données réceptionnées par radiofréquence 433 MHz.*

Les essais en laboratoire n'étant pas concluants, le développement d'une chaîne de mesure adaptée au parachute et basée sur ce mode de transmission n'a pas été poursuivi. De plus, le débit de donnée et la précision de mesure auraient été limités par l'emploi des entrées RS232 du SAMPLE (voir partie précédente). Cependant, l'utilisation de la modulation de fréquence pour l'envoi des données aurait pu éliminer les parasites.

- Carte numérique avec enregistreur intégré [5]

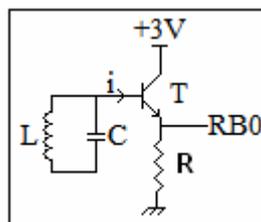
La transmission des données par radiofréquence n'est pas concluante et le SAMPLE limite de manière importante le débit et la précision des données. Pour palier à ces problèmes nous développons actuellement une carte d'acquisition/numérisation avec enregistreur et alimentation intégrés. Celle-ci est basée sur l'emploi du PIC 16F876 qui a déjà été utilisé pour le développement de la solution filaire numérique. L'ajout d'une pile CR2032 (3V, 220 mAh, 3,1g) permet de rendre le système autonome énergétiquement. Les données sont enregistrées sur une carte au format *SecureDigital (SD Card)* et l'emploi d'une *MultiMedia Card (MMC)* est également possible. La carte SD supporte deux protocoles de communication, le mode SD et SPI. Le mode SD est plus performant puisqu'il offre jusqu'à quatre lignes de données (contre une pour le SPI) mais il est complexe à mettre en œuvre. Le principal avantage du mode SPI est que la communication avec le microcontrôleur ne nécessite pas d'interface spécifique. Dans notre optique de minimisation de la taille et de la masse du conditionneur, c'est un point positif.

De manière générale, ce type de carte possède une grande capacité de mémoire, est peu cher et est facilement remplaçable. La procédure d'écriture des données sur la carte par le microcontrôleur est faite de façon à ce qu'elles puissent être lues par n'importe quel lecteur de carte et ordinateur standard. Autre avantage de cette solution, l'écriture des données est beaucoup plus rapide, la vitesse d'acquisition est limitée par la conversion analogique/numérique : 19 kHz. Cependant, les dimensions et la masse de la carte sont supérieures au cas précédent : 55 mm × 65 mm pour une masse d'environ 16 g. Cela est principalement dû à l'emplacement réservé pour la *SDcard* (24 mm × 32 mm) et à la présence d'une pile. À terme, il sera possible d'utiliser le format *miniSD* (20 mm × 21,5 mm) pour réduire la taille.



**Figure IV.6 :** Schéma de la carte de numérisation autonome

L'utilisation d'une batterie pose néanmoins des problèmes d'autonomie. Pour palier à cela, des travaux concernant la mise en marche à distance de l'enregistrement des mesures ont été entrepris. Il s'agit d'inclure à la carte un module supplémentaire (*Figure IV.7*) comprenant un circuit résonnant. En présence d'un champ magnétique fort, le transistor ( $T$ ) devient passant et une tension apparaît en  $RB0$ . Ce changement d'état permet de sortir le microcontrôleur de son sommeil et de déclencher la numérisation et l'enregistrement. Ce champ magnétique est produit par un portique type « antivol ». Quelques minutes avant le saut, il suffit de passer le parachute entre les bras du portique pour déclencher la mesure. Cette autonomie est encore renforcée en alimentant le pont diviseur de tension, dans lequel se trouve le capteur, par l'une des broches du microcontrôleur. L'alimentation électrique des capteurs est également déclenchée lors du « réveil ».



**Figure IV.7 :** Circuit résonnant utilisé pour le réveil du microcontrôleur

Un circuit résonnant sera donc à intégrer à la voileure ou à inclure directement sur la carte électronique. Des essais en laboratoire puis réels doivent nous dire quelle est la meilleure solution d'intégration.

- Comparaison des performances des solutions développées

Le tableau ci-dessous résume les solutions que nous avons développées pour l'enregistrement des données issues des capteurs. Les principales propriétés de chaque système, tels qu'ils peuvent être utilisés sur le parachute, y sont répertoriées.

**Tableau 1** : Comparaison des performances des solutions développées

Nom	Utilisation du SAMPLE 7			Système Autonome
	Filaire Analogique	Filaire Numérique	Radio Fréquence	
Composition du système	Câbles électriques + SAMPLE	microcontrôleur <sup>a</sup> + Câbles + SAMPLE	Pas achevé	microcontrôleur <sup>a</sup> + carte SD + Batterie <sup>b</sup> + Circuit résonnant
Masse de l'électronique sur le parachute	/	9g	9g + alimentation	16g
Longueur de câble <sup>c</sup>	30m / capteur	45m / 2 capteurs	/	/
Dimension du conditionneur sur la voileure	/	45 mm × 35 mm × 7 mm	45 mm × 35 mm × 7 mm + antenne	55 mm × 65 mm × 7 mm + « réveil »
Nombre de capteurs maximum	4	2	2	5
Bande passante <sup>a</sup>	10 kHz	350 Hz / entrée RS232	350 Hz / entrée RS232	1400 Hz à répartir entre les capteurs
Précision	12 bits	8 bits	8 bits	10 bits

*a* : Le microcontrôleur comprends également un convertisseur analogique/numérique.

*b* : Pile CR2032, 3,2V, 220 mAh, 20 mm × 3,2 mm, 3,1g.

*c* : Le câble cuivre gainé, 19 × 130 µm, 3 g/m.

*d* : la bande passante est évaluée par l'enregistrement de sinusoïdes de fréquences variables générées par un Générateur Basses Fréquences (GBF). La fréquence indiquée est la fréquence à laquelle la sinusoïde est déformée par le traitement du signal.

L'utilisation du SAMPLE et de la voie filaire analogique nécessite un passage de câble fastidieux. La solution la plus prometteuse est l'emploi d'une carte autonome, sur batterie, qui

enregistre les données sur un média standard lisible par tous. Le fait que ce système d'enregistrement se trouve au coeur du parachute plié sans aucune liaison avec l'extérieur implique un déclenchement à distance de la mesure. L'utilisation d'un circuit résonnant et d'un portique produisant un champ magnétique est à l'étude.

C'est ce « système autonome » qui respecte le mieux le cahier des charges lié à cette étude. Le seul point négatif est éventuellement la fragilité des systèmes électroniques. Lors des utilisations réelles des casses sont éventuellement à prévoir.

#### **IV.1.2.2 - Installation sur le parachute**

La plupart des solutions présentées ici ont été mises au point de manière empirique et validées au cours d'essais en vol.

##### ◆ Liaison entre le capteur et l'électronique

Les fils inox (BEKAERT  $2 \times 275 \times 12 \mu\text{m}$ ) connectés au capteur sont directement reliés à la carte électronique. La longueur de fil doit être suffisante pour suivre les allongements de la toile pendant le vol mais ne doit pas être excessive pour limiter les risques d'arrachement. Empiriquement cette longueur est fixée à 1,2 fois la distance entre la carte et l'extrémité du capteur. Les fils serpentent sur la toile et sont cousus avec un pas compris entre 1 et 2 cm. A proximité du capteur et de la carte, les fils sont maintenus plus fermement par un point de latex épais auto réticulant. Le but de ce maintien est de créer un « point d'arrêt » si le fil inox est accroché et ainsi d'épargner la connexion au capteur.

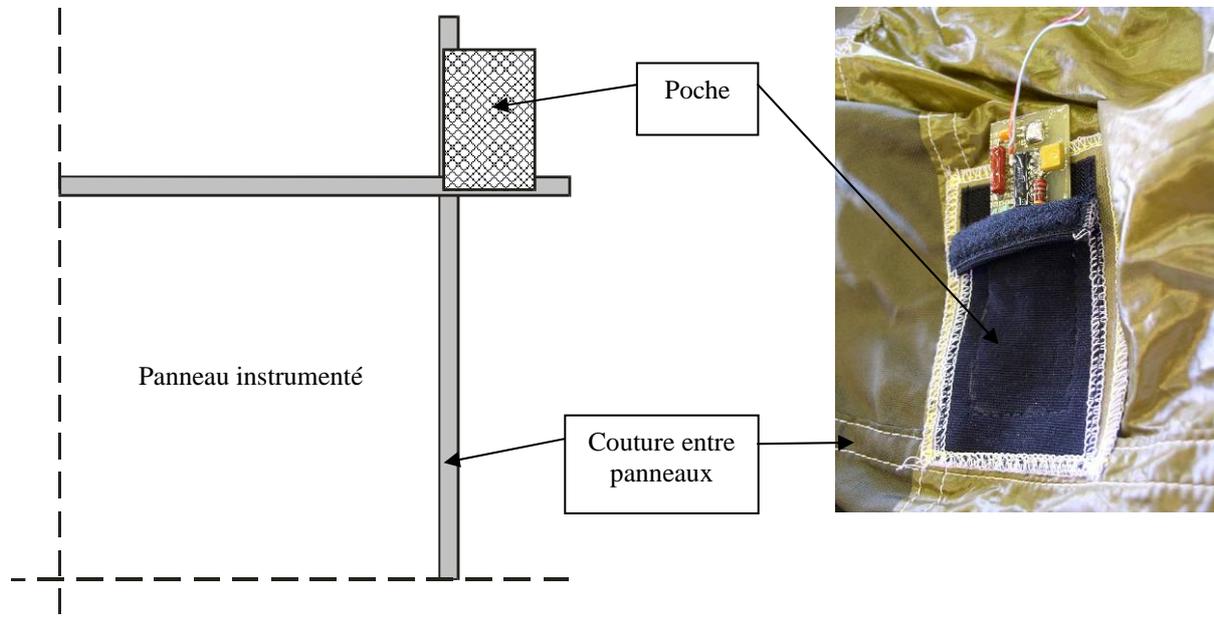
Les fils inox n'étant pas gainés, lors de l'installation, il faut veiller à maintenir une distance de sécurité entre eux.

Les connexions entre les fils d'inox et les fils de cuivre se font par sertissage via une cosse de cuivre.

##### ◆ Mise en place de l'électronique

Les cartes décrites précédemment doivent être placées au plus près du capteur pour éviter un éventuel parasitage et numériser le signal le plus propre possible. Elles doivent être installées sur la voilure, à un endroit qui ne perturbe pas les mesures effectuées par le capteur. En

accord avec le CEV, les cartes sont fixées sur un panneau adjacent, en diagonale, au panneau instrumenté (*Figure IV.8*). Une poche cousue aux coutures (ruban) accueille la carte. Les coutures ayant tendance à « rigidifier » la structure de la voile, nous pouvons penser que leurs allongements sont réduits par rapport à celui du tissu.



**Figure IV.8 :** Localisation et photographie d'une poche renfermant la carte électronique

◆ Cheminement des fils

Dans les cas où les données sont enregistrées par le SAMPLE 7 (enregistrement analogique ou enregistrement du signal issu de la carte de numérisation), des câbles sont nécessaires pour transmettre les données et/ou alimenter le système. Nous avons mis au point une procédure pour le « câblage » du parachute. Les fils sont introduits dans les rubans (coutures entre les panneaux) et ainsi ils sont protégés des arrachements (*Figure IV.9*). Pour compenser les allongements éventuels des coutures, ces fils sortent périodiquement, environ tous les 2 m, pour former une boucle.

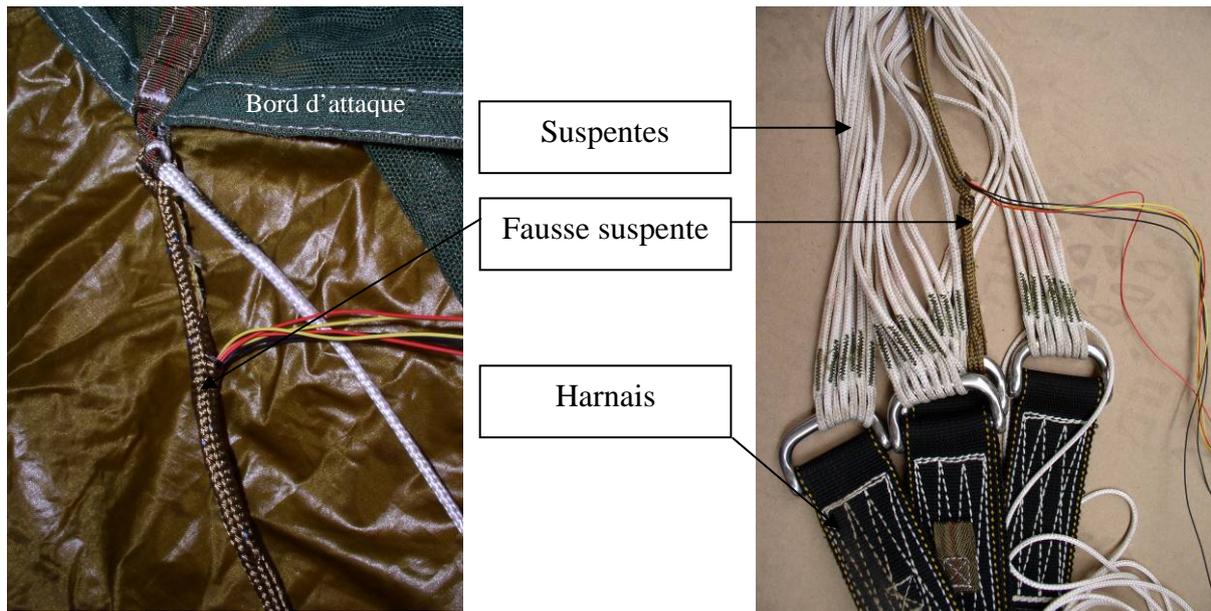
Ce cheminement s'effectue de la carte jusqu'au bord d'attaque, soit au maximum 8 m. A cet endroit, les fils sortent et sont connectés au câblage de la fausse suspente.



*Figure IV.9 : Passage des fils dans les rubans, sortie côté bord d'attaque*

◆ Fausse suspente

Le point le plus délicat est le cheminement des fils entre le bord d'attaque et le mannequin suspendu. Ces deux éléments ne sont reliés que par des suspentes (drisses). Celles-ci sont trop fines pour supporter le passage de fils électriques en leur centre et nous avons dû en ajouter une plus grosse, appelée « fausse suspente ». Les fils y rentrent au bord d'attaque et en ressortent en haut du harnais du mannequin (*Figure IV.10*). La longueur de la fausse suspente est un compromis entre le fait qu'au cours de l'ouverture les suspentes peuvent s'allonger d'environ 10% et qu'un élément « libre » soit susceptible de s'accrocher et d'entraîner un emmêlement des suspentes.



*Figure IV.10 : Fausse suspente et liaisons au bord d'attaque et au harnais*

Les connexions entre les fils issus de la fausse suspente et ceux provenant des rubans sont placées dans une poche cousue le long des coutures comme présenté *Figure IV.11*.

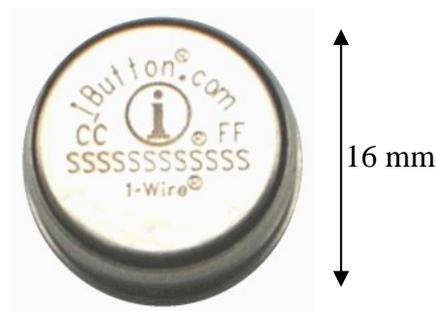


*Figure IV.11 : Poche renfermant les connexions entre fils*

Sur le harnais, les fils cheminent le long des sélévateurs jusqu'au mannequin où se trouve le *SAMPLE 7* (*Figure IV.2*).

### IV.1.3 - Autres capteurs employés

Pour affiner les mesures d'allongement, nous avons entrepris l'étalonnage des capteurs en fonction de la température et de l'humidité relative (*Paragraphe III.3.2*). Cet étalonnage s'avère inutile si au moment de l'essai, nous n'avons pas connaissance des conditions climatiques. Dans le but de connaître ces paramètres, nous avons intégré à la voileure un capteur / enregistreur de température et d'humidité autonome. Il est présenté *Figure IV.12* et ses caractéristiques sont données *Tableau IV.2*.



**Figure IV.12** : Capteur / enregistreur de température Hygro Bouton 23 [6]

**Tableau IV.2** : Principales caractéristiques du capteur / enregistreur Hygro Bouton 23[6]

	Hygro Bouton 23
Dimensions	16 mm × 6 mm
Plage de mesure température	-20 °C / 85 °C
Plage de mesure humidité	0 %HR / 100 %HR
Précision	± 0,5 °C / ± 5 %HR
Nombre de points mesurés	4096
Fréquence de mesure minimum	1s

Ce capteur est maintenu sur la voileure grâce à une poche en résille pour qu'il soit le plus possible en contact avec le milieu environnant. Le facteur limitant à l'emploi de ce type de capteur est la taille de sa mémoire et donc le temps d'enregistrement. Le nombre de points mesurés est fixe et, suivant le temps de mesure, la fréquence est ajustée au mieux. Une fois l'essai en vol terminé, le capteur est récupéré et les données transférées sur ordinateur.

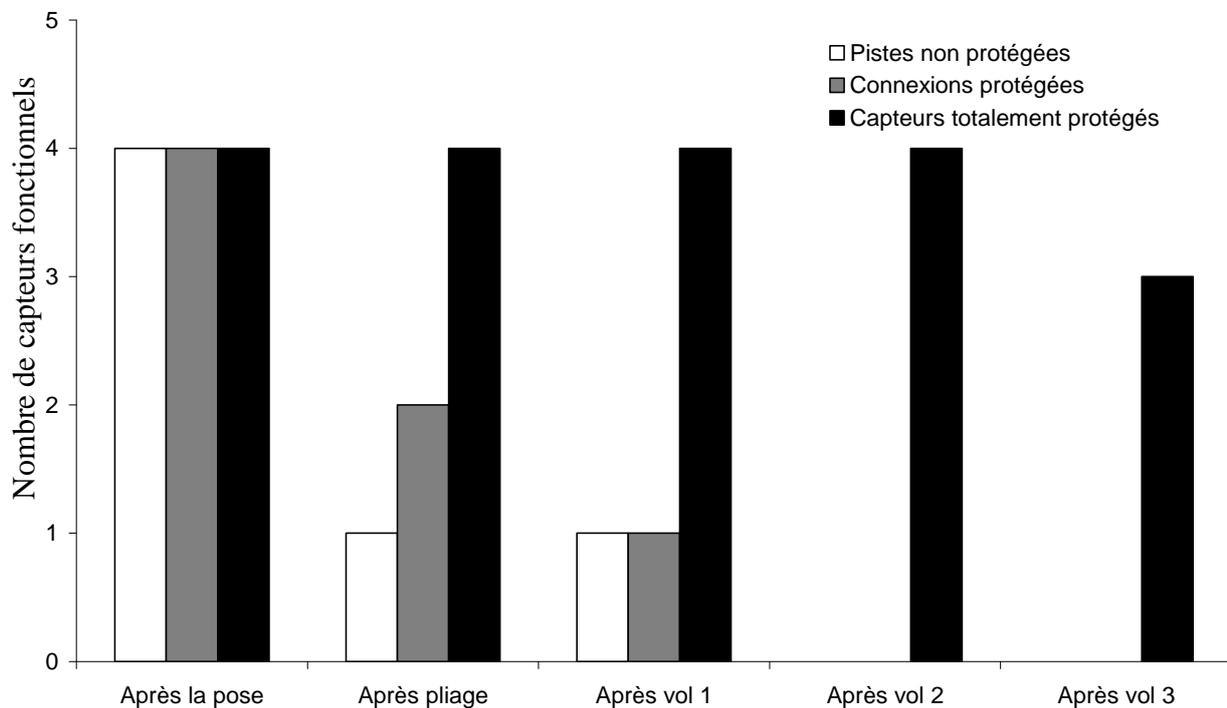
## IV.2 - Résultats d'essais en vol

### IV.2.1 - Essais de tenue mécanique (sans mesure)

Une des premières phases de l'étude a consisté à savoir si mécaniquement les capteurs résistaient au choc de l'ouverture. Une série de 12 capteurs a été posée sur un parachute :

- 4 sans aucune protection latex ;
- 4 où uniquement les connexions électriques sont protégées par du latex ;
- 4 totalement protégés par du latex (cas des jauges utilisées au chapitre III).

Après la pose, le premier pliage et trois largages, les capteurs sont inspectés visuellement [7]. Le but est de détecter si les capteurs préparés résistent à ces phases et si la protection au latex de tout le capteur est nécessaire. Les résultats de ces inspections sont présentés *Figure IV.13*.



*Figure IV.13 : Nombre de capteurs intacts après pliage de la voile et 3 essais en vol successifs*

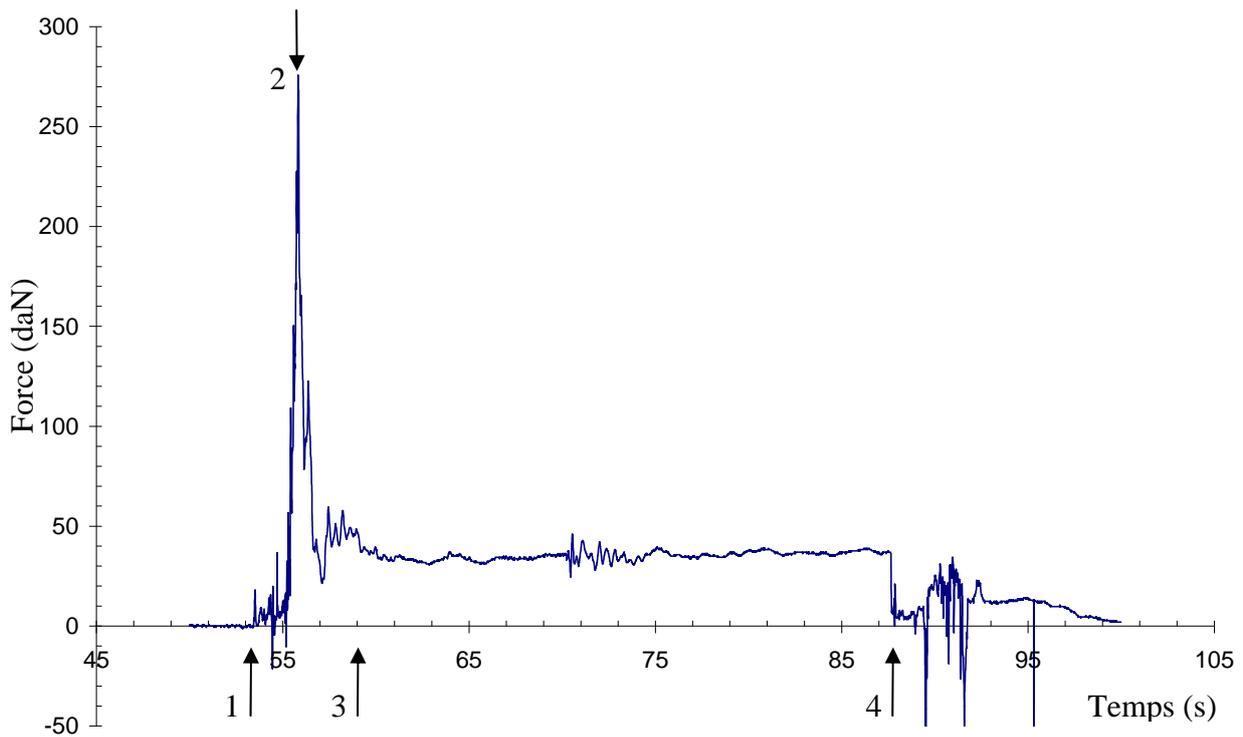
Les pistes conductrices non protégées ne résistent pas au pliage et sont complètement décollées après le deuxième vol. Lorsque l'on protège uniquement les connexions électriques, la tenue au pliage est améliorée mais le résultat après le premier saut est identique au cas précédent. Seul les capteurs entièrement protégés par un film de latex résistent au pliage et à au moins deux vols.

Ces essais montrent clairement la nécessité de la protection mécanique au latex. Suite à ces résultats, toutes les pistes déposées et utilisées pour l'étude seront protégées suivant le mode opératoire présenté au *Paragraphe III.2.1.3*.

#### IV.2.2 - Données analogiques

Lors de deux essais en vol successifs, les données issues de deux capteurs ont été enregistrées en analogique sur SAMPLE 7. Lors du premier essai, l'ouverture s'est mal déroulée et le parachute s'est déployé en « torche » ce qui étale dans le temps le choc à l'ouverture. De ce fait, les données enregistrées ne donnent aucune information intéressante car difficilement compréhensible.

Le deuxième essai en vol a été plus concluant du point de vue de son déroulement. Le SAMPLE 7 a enregistré les données provenant de nos deux jauges et également de deux capteurs d'effort placés au niveau des élévateurs. Ces derniers servent de référence temporelle pour identifier les différentes phases de l'ouverture. Tous les enregistrements possèdent la même base de temps. La *Figure IV.14* et le *Tableau IV.3* présentent respectivement l'enregistrement de l'effort subi par l'élévateur droit et la liste des événements remarquables au cours de l'essai.

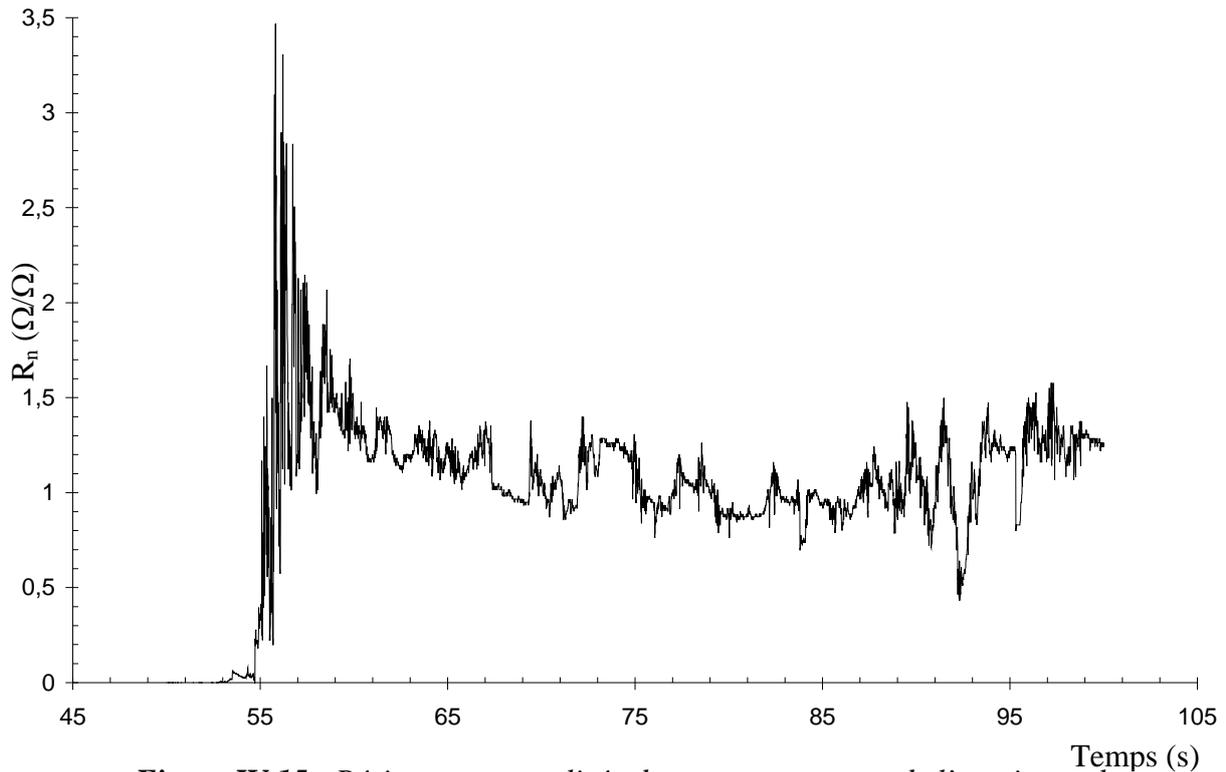


**Figure IV.14 :** Enregistrement des efforts sur l'élévateur droit, identification des phases du déploiement (flèches et numéros)

**Tableau IV.3 :** Liste des événements repérés sur la Figure IV.14

Numéro de la flèche	Temps (s)	Événement
1	53,6	Début de l'ouverture, premières sollicitations des élévateurs
2	55,8	« Choc » de l'ouverture
3	59,4	Début de la descente stabilisée
4	87,7	Arrivée au sol

Les deux jauges que nous avons « mesurées » sont situées près du bord d'attaque dans le sens perpendiculaire aux fuseaux. L'enregistrement de l'un d'eux a été rendu impossible probablement à cause d'un court-circuit. Le deuxième a fourni une mesure exploitable présentée Figure IV.15.



**Figure IV.15** : Résistance normalisée du capteur au cours de l'essai en vol

La résistance électrique est normalisée suivant l'Equation III.5 et la valeur de  $R_0$  est la moyenne des résistances électriques mesurées lorsque le parachute est encore dans le sac à voile.

De manière générale, l'enregistrement est extrêmement bruité. Cela est en partie dû au cheminement des données analogiques. Une autre partie de ce bruit, appelé « bruit thermique » est lié à la résistance élevée du capteur. En effet, à température ambiante, les électrons d'un matériau sont soumis à l'agitation thermique (mouvement Brownien). Durant ce déplacement aléatoire, les électrons entrent en collision avec les atomes du matériau. Lorsque le temps de transit des électrons devient supérieur au temps de relaxation (temps séparant deux collisions), il en résulte une fluctuation aléatoire de la charge conduisant à un bruit d'origine thermique.

Notons également qu'il s'agit ici du deuxième essai en vol que subissent ces capteurs et il est possible qu'ils aient été détériorés lors du premier essai.

La *Figure IV.15* montre que la chronologie de l'enregistrement est cohérente avec celle obtenue sur l'élévateur :

- De 53,5s à 54,7s, la résistance du capteur augmente très légèrement. Il est possible d'attribuer cette phase à l'extraction de la voile du sac.
- A 55,8s, l'enregistrement laisse apparaître un pic coïncidant avec le pic enregistré par l'élévateur lors de l'ouverture du parachute.
- Vers 60s, début de la descente stabilisée, la valeur de résistance fluctue moins.

L'arrivée au sol n'apparaît pas sur notre enregistrement. Néanmoins, le CEV nous a précisé qu'après son arrivée au sol, le parachute a été traîné. Ceci est visible sur la *Figure IV.14*, à la suite du choc dû à l'atterrissage, la valeur de l'effort ne revient pas à zéro.

Il est possible à partir de cet enregistrement d'évaluer l'allongement subi par le tissu. La valeur de  $R_n$  au pic d'ouverture du parachute se situe entre 3,0  $\Omega/\Omega$  et 3,5  $\Omega/\Omega$ . Selon la modélisation de la courbe de traction à 1000 mm/min présentée au *Paragraphe III.3.1.2*, l'allongement de la toile est estimé par l'*Equation IV.1* :

$$A = \left( \frac{R_n}{1266} \right)^{\frac{1}{2,36}} \quad (IV.1)$$

Il en résulte que pour une valeur de  $R_n$  égale à 3  $\Omega/\Omega$ , l'allongement estimé est de 7,7%. Il semble que l'allongement réel soit en dessous de cette valeur. En effet, nous avons vu au *Paragraphe III.3.1.2* que le fait de sous-estimer la vitesse de sollicitation a pour conséquence de surestimer l'allongement. Lors de la descente stabilisée, la valeur moyenne de  $R_n$  de 1,0  $\Omega/\Omega$  correspondrait à un allongement de 4,8%.

### IV.3 - Conclusion

Ce chapitre décrit les méthodes employées pour utiliser les capteurs développés dans des conditions réelles. La pose du capteur sur la voile se réalise de façon similaire à la pose sur éprouvettes. La principale différence vient de l'utilisation d'une électronique embarquée. Dans un premier temps, nous avons développé un système d'acquisition analogique en utilisant un enregistreur éprouvé par le CEV. Les enregistrements étant très bruités, un système d'acquisition numérique a été développé. Trois déclinaisons existent : transmission vers le SAMPLE par fils ou par radiofréquence (RF) et un système autonome avec un enregistreur et une alimentation intégrée. Les tests de développement en laboratoire n'ont pas été concluants concernant la transmission RF, les données enregistrées sont bruitées et inexploitables. Concernant les autres solutions, des essais en vol ont permis de définir quels étaient les moyens les plus efficaces pour adapter ces chaînes de mesure et les capteurs à l'utilisation particulière.

Pour l'instant, nous ne disposons que des données enregistrées analogiquement. Sur cet enregistrement, les différentes phases du déploiement de la voile sont visibles. Grâce aux étalonnages présentés au *Paragraphe III.3.1.2*, il a été possible d'évaluer l'allongement qu'a subi le capteur à 7,7 %. Cette valeur est conforme avec le résultat issu des relevés dimensionnels qui semblait indiquer que la toile ne s'allongeait pas au delà de 10% (*Chapitre III.1.1*). L'utilisation d'un enregistreur numérique ainsi que la réalisation d'étalonnages avec des vitesses de sollicitations plus importantes permettra à terme d'affiner ces résultats.

## Références bibliographiques

- [1] Taleb Bahmed M. "Programmation d'un microcontrôleur PIC 16F876 pour la mesure des efforts que subit un parachute", Rapport de stage, DUT GEII, IUT Lille, 16 juin 2006
- [2] <http://ww1.microchip.com/downloads/en/DeviceDoc/39582b.pdf>, Juin 2007
- [3] Badji F.C., "Programmation du Pic Radio Fréquence 12f675 pour une application sans fil", Rapport de stage, Licence professionnelle Réseaux Telecom, IUT Lille, Juin 2005
- [4] <http://ww1.microchip.com/downloads/en/DeviceDoc/70091a.pdf>, Juin 2007
- [5] Taleb Bahmed M. "Conception et réalisation d'un système d'acquisition et de sauvegarde de données sur une carte mémoire type SD/MMC. A base d'un microcontrôleur Pic 16F876A", Rapport de stage, Licence Système Embarqués dans les Transports, Institut Supérieur des Sciences et Techniques, Saint Quentin, 13 septembre 2007
- [6] [http://www.plug-and-track.com/hygro\\_bouton.php](http://www.plug-and-track.com/hygro_bouton.php), Mars 2007
- [7] Document CEV, Rapport d'essais en vol 0505401, 0505402 et 0505403, Juin 2005

## Conclusion générale

## Conclusion générale

La mesure des allongements et des efforts que subit la voilure d'un parachute lors de son ouverture revêt une importance particulière quand il s'agit d'optimiser la conception des voiles. L'étude bibliographique a montré qu'aucun système ne permettait jusqu'à présent cette mesure en conditions réelles. Les quelques études précédentes se limitaient en effet à l'emploi de modèles de parachutes en soufflerie. La mesure des allongements est alors réalisée lors de la transition voile peu gonflée / fortement gonflée. La mesure en conditions réelles soulève de nombreux problèmes liés principalement au pliage compact de la voile dans son sac et aux dimensions importantes des parachutes. Le but de cette étude était de créer un système de mesure d'allongement du tissu lors de l'ouverture du parachute utilisé dans des conditions normales. Le système doit être capable de tenir mécaniquement au pliage compact, aux conditions extrêmes d'utilisation et surtout de suivre fidèlement les déformations de la toile. La chaîne de mesure qui accompagne le capteur, composée du conditionneur de signal et de l'enregistreur, doit également être compatible avec les conditions générales d'utilisation du parachute.

Comme il a été souligné lors de la présentation des diverses solutions trouvées dans la littérature, les composites polymères conducteurs (CPC) possèdent un comportement piezorésistif et sont, par nature, capables de supporter des allongements plus importants que les métaux ou la plupart des fibres optiques. Ce type de matériau semble donc bien adapté à l'application que nous visons.

La partie innovante de ce travail a consisté à trouver une méthode pour « compatibiliser » un CPC piezorésistif et le tissu de voilure. L'emploi d'une matrice élastomère thermoplastique commerciale en association au noir de carbone comme charge conductrice, garantit de bonnes propriétés mécaniques et une stabilité dans le temps du composite.

La partie expérimentale de cette thèse peut être divisée en deux grandes parties : la première a été consacrée à la recherche d'une formulation optimale pour le CPC qui servira de capteur, alors que la deuxième était plutôt orientée sur la mise au point et la validation du procédé d'intégration du capteur sur la toile de parachute.

Concernant la fabrication du CPC, nous avons retenu deux méthodes : une méthode « classique » par voie fondue, et une méthode par voie solvant, en utilisant deux solvants

différents, le chloroforme et le xylène. La voie fondue a servi ici de référence pour évaluer les autres préparations, car elle ne pourra bien sûr pas être utilisée pour l'application, par enduction, du capteur sur toile. Les différents CPC obtenus sous forme de plaque ont ensuite été caractérisés électromécaniquement. Les mesures électriques effectuées montrent que seuls les composites ayant un taux de charge élevé (supérieur à 27 vol.-%, soit 35 wt.-%) possèdent d'une part une conduction de type ohmique, et d'autre part une conductivité acceptable pour l'application visée. Les propriétés mécaniques des composites obtenus par voie solvant n'ont pas été satisfaisantes car la phase d'évaporation du solvant est longue et provoque une sédimentation et une ségrégation des charges. Ce problème n'est cependant pas rencontré dans le cas de la préparation de films minces car l'évaporation du solvant est rapide. L'étude électromécanique débouche sur une composition optimisée pour notre application. Parmi les trois voies solvant testées, la voie chloroforme nous semble la plus adaptée du fait, notamment, de la plus grande volatilité du solvant.

Nous sommes ensuite passés à la phase d'application de notre capteur en CPC sur une toile de parachute. Ce capteur a la forme d'une fine piste conductrice qui est déposée par enduction ciblée. Lors de cette étude, nous avons entre autre défini les dimensions et la forme de la piste conductrice, le choix du latex pour le film de protection, et les fils de connexion les plus adaptés. La caractérisation électromécanique a montré que, pour des faibles vitesses d'allongement, le facteur de jauge moyen du capteur se situe autour de 30. Jusqu'à un allongement de 10%, les données issues de la traction et des mesures électriques sont modélisées grâce à une relation simple. Les paramètres de cette équation sont dépendants de la vitesse de sollicitation. En prenant pour étalonnage une vitesse de sollicitation faible, nous surestimons l'allongement qui découlerait d'une mesure de résistance.

Un dépouillement fiable des mesures d'allongement ne peut se réaliser qu'en connaissant, en plus du comportement électromécanique, le comportement climatique des capteurs. En effet, l'utilisation en situation réelle implique qu'ils seront employés dans des conditions de température et d'humidité qui couvrent des larges gammes de valeurs. Dans le but de déterminer l'influence de ces conditions sur la résistance électrique des capteurs, nous avons entrepris d'importantes séries de mesures sur des capteurs conditionnés en enceinte climatique.

Les résultats obtenus montrent que la résistance électrique est très sensible à l'humidité. Cette sensibilité est liée à l'absorption d'eau par le réseau que forment les particules de noir de

carbone. En moyenne, pour des températures comprises entre 20 °C et 40 °C et sur la plage 20 %HR / 90 %HR, la sensibilité est de 0,54% par point d'humidité relative.

Le comportement en température se divise en trois parties. Pour des températures comprises entre -60 °C et +10 °C, la dépendance de la résistance est linéaire et le coefficient de variation vaut  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (soit un changement de résistance de 0,16% par °C). Dans la zone 10 °C / 60 °C, le comportement électrique n'est plus linéaire et est peu habituel puisque la résistance diminue avec l'augmentation de température. Deux hypothèses, compatibles entre elles et superposées au phénomène de dilatation thermique de la matrice, sont avancées pour expliquer ce caractère :

- L'augmentation de la température favorise la conduction par saut et ouvre de nouveaux chemins de conduction.
- Les transitions thermiques que subit la matrice polymère engendrent des réorganisations locales facilitant le contact entre les portions de chaînes conductrices.

Quels que soient les phénomènes réellement mis en jeu, le comportement électrique peut être décrit par des relations simples (linéaire et/ou loi d'Arrhenius)

Au delà de 60 °C, nous observons un phénomène CTP (Coefficient de Température Positif) dont la température caractéristique correspondrait à la température de fusion d'une partie de la matrice, 71 °C.

La dernière partie de ce travail a été la validation de notre capteur lors d'essais en vol. Il a fallu développer une chaîne de mesure compatible avec notre capteur et l'utilisation du parachute. Grâce à l'expertise du Centre d'Essais en Vol (CEV, Toulouse), nous avons pu trouver une solution adaptée. Une première série d'essais a servi à vérifier la nécessité d'une protection mécanique au latex des capteurs. Les essais suivants ont permis d'obtenir une mesure de résistance d'un capteur au cours de l'ouverture du parachute. Le signal enregistré est très bruité du fait de la résistance électrique élevée des capteurs et de la non numérisation du signal. Cependant, nous avons montré qu'une mesure d'allongement était possible grâce à notre système. Après un dépouillement grossier des données, nous avons pu conclure que lors de son ouverture, la toile ne s'est pas allongée de plus de 7,7%.

Pour plus de précision et de fiabilité, la chaîne de mesure doit cependant être améliorée dans son ensemble. Dans ce but nous avons développé des cartes d'acquisition numérique destinées à être placées sur le parachute, au plus près des capteurs. Les cartes de dernière génération sont autonomes, elles intègrent batterie et enregistreur.

Des prochains vols permettront de tester en conditions réelles ces cartes électroniques autonomes et d'obtenir un enregistrement de résistance plus fiable. La température et l'humidité au moment de l'essai seront également prises en compte afin d'avoir des mesures plus fiables.

La sensibilité des jauges est dépendante de la vitesse de sollicitation et il est donc intéressant de les tester aux vitesses d'utilisation réelles. Cela n'a pas pu être réalisé dans le cadre de cette thèse, cependant, ces essais seront prochainement effectués par le CEV.

Enfin, un dernier point qui pourra être amélioré en ce qui concerne le dessin des capteurs. L'emploi de masques, non jetables, en acier permettra d'avoir un dessin plus précis et plus reproductible afin de limiter la dispersion des comportements et donc d'améliorer la précision de mesure.

A terme, nous pourrions aboutir à un système fiable, totalement autonome et simple à installer sur n'importe quelle structure souple. En plus de l'aéronautisme, le nautisme et le domaine des transports pourraient être demandeurs de ce type de technologie. D'autres déclinaisons du capteur pourraient intervenir dans la surveillance des structures soumises à des allongements importants.

# Références bibliographiques

## Introduction générale

[1] <http://www.parachutehistory.com/eng/drs.html>, août 2007

[2] <http://www.diagonale-chute-libre.com>, août 2007

[3] Taylor G.I., Southwell R., Griffiths T., Jones R., Williams J.H., "On the aerodynamic characteristics of parachutes", British Aeronautical Research Committee, R&M 862, 1923

[4] Document interne DGA-CEV Toulouse, J.P. Lemoine, "Cahier des charges relatives à l'étude de faisabilité d'un capteur d'effort de voilure.", 2004

[5] Asch G., "Les capteurs en instrumentation industrielle", 5th Edition, Dunod, Paris, Chapitre 1.1, 2000

# Références bibliographiques

## Chapitre I : Etat de l'art

[1] Aerazur, "Notice descriptive et de fonctionnement du parachute dorsal", Document interne, 2004

[2] Knacke T.W., "Parachute recovery systems, design manual", Para Publishing, Santa Barbara, California, Chapter 6-50, 1992

[3] Heinrich H.G., Noreen R.A., "Stress measurements on inflated model parachutes", The AIAA 4th Aerodynamic Deceleration Systems Conference, Palm Springs, Calif., May 21-23, 1973

[4] Heinrich H.G., Saari D.P., "Exploratory parachute canopy stress measurements during inflation and at steady state", The AIAA 5th Aerodynamic Deceleration Systems Conference, Albuquerque, N. Mex., Nov 17-19, 1975

[5] Asch G., "Les capteurs en instrumentation industrielle", 5th Edition, Dunod, Paris, Chapitre 3.2, 2000

[6] Garrard W.L., Konicke T.A., "Stress measurements in bias-constructed parachute canopies during inflation and steady state", The AIAA 7th Aerodynamic Decelerator and Balloon Technology Conference, San Diego, Calif., October 21-23, 1981

[7] Garrard W.L., Konicke M.L., Wu K.S., Muramoto K.K., "Measured and calculated stress in a ribbon parachute canopy", The AIAA 8th Aerodynamic Decelerator and Balloon Technology Conference, Hyannis, MA, April 2-4, 1984

[8] Render A.B., Bradley P.D., "The development of a parachute strain measurement technique", American Institute of Aeronautics and Astronautics, 86-2469, 194-201, 1986

[9] El-Sherif M.A., "Smart composite with embedded sensors for in-situ monitoring and diagnostic systems", Mat. Tech., 9, 141-144, 1994

[10] Radhakrishnan J., El-Sherif M.A., "Analysis on spatial intensity modulation for fiber-optic sensor application", J. Optical Fiber Technology, 2(1), 114-126, 1996

[11] El-Sherif M.A., Fidanboyly K., El-Sherif D., Gafsi R., Yuan J., Richards K., Lee K., "A novel fiber optic system for measuring the dynamic structural behaviour of parachutes", Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 11, 2000

[12] Yang D., Tao X., Zhang A., "Optical response of FBG sensors under deformations", Smart fibres, fabrics and clothing, Xiaoming Tao, Woodhead Publishing, Cambridge England, 2001

[13] Radhakrishnan J., El-Sherif M.A., "Analysis on spatial intensity modulation for fiber-optic sensor applications", Optical Fiber Technology, 2, 114-126, 1996

## Références bibliographiques

### Chapitre I : Etat de l'art

- [14] El-Sherif M.A., "Integration of fibre optic sensors and sensing networks into textile structures", *Wearable electronics and photonics*, Woodhead publishing, X.M. Tao, Chapitre 6, 105-135, 2005
- [15] WACKER « ELASTOSIL® LR 3162 A, B », version 6.00 / 04-12-2006
- [16] Lorussi F., Scilingo E. P., Tesconi M., Tognetti A., DeRossi D., "Strain sensing fabrics for hand posture and gesture monitoring", *IEEE Transaction on Information Technology in Biomedicine*, 9(3) 372-381, 2005
- [7] Lorussi F., Rocchia W., Scilingo E. P., Tognetti A., DeRossi D., "Wearable, redundant fabric-based sensor arrays for reconstruction of body segment posture", *IEEE Sensors Journal*, 4(6), 807-818, 2004
- [18] Bartalesi R., Carbonaro N., Lorussi F., Tesconi M., Tognetti A., Zupone G., DeRossi D., "Smart textiles: Toward a wearable motion capture system", *Ninth International Symposium on the 3D analysis of Human Movement*, June 28-30, 2006, Valenciennes, France
- [19] Asch G., "Les capteurs en instrumentation industrielle", 5th Edition, Dunod, Paris, Chapitre 8.6, 2000
- [20] Wojkiewicz J.L., Fauveaux S., Miane J.L., "Electromagnetic shielding properties of polyaniline composites", *Synthetic Metals*, 135-136, 127-128, 2003
- [21] Mattes B.R., "Electronic textiles based on intrinsically conducting polymer fibre", *Workshop Regarding Smart Textiles*, June 25, 2004, Ghent, Belgium.
- [22] Kim B., Koncar V., Dufour C., "Electrical, morphological and electromechanical properties of conductive polymer fibers (yarns)", *Intelligent textiles and clothing*, Woodhead Publishing, H. R. Mattila, Chapter 16, 308-323, 2006
- [23] Kim B., "Création et réalisation de nouvelles fibres textiles conductrices", *Thèse de doctorat*, Université de Haute Alsace, 27 Avril 2005
- [24] Park S., Jayaraman S., "Smart clothes: reality or magic?", *School of Polymer, Textile & Fiber Engineering*, Atlanta, Georgia, USA, november, 24, 2004
- [25] Du W., Tao X.M., Tam H.Y., Choy C.L., "Fundamentals and application of optical fiber Bragg grating sensors to textile structural composites", *Composite Structures*, 42, 217-229, 1998
- [26] Ferdinand P., "Optical fibre sensors for the structural part life cycle monitoring", *Conférence OCEAN<sup>2</sup>*, Nantes, France, 5-6 Mai, 2004

# Références bibliographiques

## Chapitre I : Etat de l'art

- [27] Voet M., Reinhardt W., Ecke W., Jones J., "Geodetect: a new step for the use of fibre Bragg grating technology in soil engineering", 17th International Conference on Optical Fibre Sensors, 214-217, mai 2005
- [28] Van Schoor M.C., Lengyel A., Muller G.J., Du Plessi A.J., "Method and device for measuring strain using shape memory alloy materials", United States Patent No.: US 6,550,341 B2, 2003
- [29] Callister W.D., "Materials science and engineering: an introduction", John Wiley & Sons, Inc. 3rd edition, 516, 1994
- [30] Flandin L., "Etude expérimentale et modélisation microstructurale de l'évolution des propriétés électriques d'un matériau composite en cours de déformation", Thèse de doctorat, 2 février 1998
- [31] Donnet J-B., Bansal R-C., Wang M-J., "Carbon black, Second edition", Chapter 3, 89-174, Marcel Dekker, New York, 1993
- [32] Stauffer D., "Introduction to percolation theory", Taylor, and francis, London, 1985
- [33] Skotheim T. A., Elsenbaumer R. L., Reynolds J. R., Handbook of Conducting Polymers, 2nd Ed. Edited by Marcel Dekker, Inc. 467-530, 1998
- [34] Kirkpatrick S., "Percolation and conduction", Reviews of Modern Physics, 45(4), 574-588, 1973
- [35] Lux F., "Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials", Journal of Materials Science 28, 285-301, 1993
- [36] Mamunya Ye. P., Davydenko V. V., Pissis P., Lebedev E. V., "Electrical and thermal conductivity of polymers filled with meatl powders", European Polymer Journal, 38, 1887-1897, 2002
- [37] De Gennes P-G., "La percolation, un concept unificateur", La recherche, 72, 919, 1976
- [38] McCullough R. L., "Generalized combining rules for predicting transport properties of composite materials", Composites Science and Technology, 22, 3-21, 1985
- [39] Krupa I., Chodak I., "Physical properties of thermoplastic/graphite composites", Europ Polym J., 37, 2159-2168, 2001
- [40] Krupa I., Novak I., Chodak I., "Electrically and thermally conductive polyethylene/graphite composites and their mechanical properties", Synth. Met.,145, 245-252, 2004

## Références bibliographiques

### Chapitre I : Etat de l'art

- [41] McGeary R. K., "Mechanical packing of spherical particles", *Journal of American Ceramic Society*, 44, 513-522, 1961.
- [42] Zallen R., "The physics of amorphous solids", Wiley, New York, Chapter 4, 1983
- [43] Heaney M., "Measurement and interpretation of nonuniversal critical exponents in disordered conductor-insulator composites", *Physical Review B*, 52(17), 477-480, 1995
- [44] Mamunya E., Davidenko V., Lebedev E., "Effect of polymer-filler interface interactions on percolation conductivity of thermoplastics filled with carbon black", *Composite Interfaces*, 4(4), 169-176, 1997
- [45] Mamunya Ye., "Morphology and percolation conductivity of polymer blends containing carbon black", *J. Macromol. Sci. Phys. B38*, 615-622, 1990
- [46] Fowkes F., "Attractive forces at interfaces", *Journal of industrial and Engineering Chemistry*, 56(12), 40-52, 1964
- [47] Sumita M., Abe H., Kayaki H., Miyasaka K., "Effect of melt viscosity and surface tension of polymers on the percolation threshold of conductive-particle-filled polymeric composites", *J. Macromol. Sci. Phys. B25*, 171-184, 1986
- [48] Sumita M., Sakata K., Asai S., Miyasaka K., Nakagawa H., "Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black", *Polymer Bulletin* 25, 265-271, 1991
- [49] Flandin L., Chang A., Nazarenko A., Hiltner A., Bear E., "Effect of strain on the properties of an ethylene-octene elastomer with conductive carbon filler", *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 894-905, 2000
- [50] Miyasaka K., Watanabe K., Jojima E., Aida H., Sumita M., Ishikawa K., "Electrical conductivity of carbon-polymer composites as function of carbon content", *Journal of Materials Science*, 17, 1610-1616, 1982.
- [51] Yoon H., Kwon K., Nagata K., Takahashi K., "Changing the percolation threshold of a carbon black/polymer composite by a coupling treatment of the black", *Carbon*, 42, 1877-1879, 2004
- [52] Feller J-F., Linossier I., Levesque G., "Conductive Polymer Composites (CPCs): Comparison of electrical properties of Poly(ethylene-co-ethyl acrylate)-carbon black with poly(butylenes terephthalate)/poly(ethylene-co-ethyl acrylate)-carbon black", *Polymers for Advanced Technologies*, 13, 714-724, 2002

## Références bibliographiques

### Chapitre I : Etat de l'art

- [53] Das N., Chaki T., Khastgir D., "Effect of processing parameters, applied pressure and temperature on the electrical resistivity of rubber-based conductive composites", *Carbon*, 40, 807-816, 2002
- [54] Droval G., "Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs électrique et thermique", Thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud, Juin 2006
- [55] [http://library.thinkquest.org/10784/tempcoeffs\\_resistivity.html](http://library.thinkquest.org/10784/tempcoeffs_resistivity.html), Juin 2007
- [56] Mott N.F., "Transport in disordered materials", *Physical Review Letters*, 7, 31, 466-467, 1973
- [57] "Electronic and structural properties of amorphous semiconductors", Mott N.F., Chapitre 1, P. G. Le Comber and J. Mort Eds., Academic Press, London, 1973
- [58] Dyre J.C., "Studies of ac hopping conduction at low temperatures", *Physical Review B*, 49, 17, 11709-11720, 1994
- [59] Dyre J.C., Schroder T.B., "Hopping models and ac universality", *Physical Status Solidi B*, 230, 1, 5-13, 2002
- [60] Mandal P., Neumann A., Jansen A.G.M., Wyder P., "Temperature and magnetic-field dependence of the resistivity of carbon-black polymer composites", *Physical Review B*, 55, 1, 452-456, 1997
- [61] "Rubber compounding, chemistry and applications", Brendan Rodgers, Chapter 6: "Carbon black", Wampler W.A., Carlson T.F., Jones W.R., 2004
- [62] "Encyclopedia of polymer science and engineering", Volume 5, "Elasticity", Queslel J.P., Mark J.E., 2003
- [63] Wypych G. "Handbook of fillers", "Chaptrer 8: The effect of fillers on the mechanical properties of filled materials", 2nd Edition Toronto, 2000
- [64] Nielsen R. "Mechanical properties of polymers and composites 2", Marcel Dekker, New-York, 1974
- [65] Novak I., Krupa I., Janigova I., "Hybrid electro-conductive composites with improved toughness filled by carbon black", *Carbon*, 43, 841-848, 2005
- [66] Chodak I., Krupa I., "Percolation effect and mechanical behavior of carbon black filled polyethylene", *J Matter Sci Lett*, 18(18), 1457-1459, 1999

# Références bibliographiques

## Chapitre I : Etat de l'art

- [67] Novak I., Krupa I., Chodak I., "Investigation of the correlation between electrical conductivity and elongation at break in polyurethane-based adhesives", *Synthetic metals*, 131, 93-98, 2002
- [68] Knite M., Teteris V., Kiploka A., Kaupuzs J., "Polyisoprene-carbon black nanocomposites as tensile strain and pressure sensor materials", *Sensors and actuators A*, 110, 142-149, 2004
- [69] Flandin L., Chang A., Nazarenko S., Hiltner A., Baer., "Effect of strain on the properties of an ethylene-octene elastomer with conductive carbon fillers", *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 894-905, 2000
- [70] Flandin L., Hiltner A., Baer E., "Interrelationships between electrical and mechanical properties of a carbon-filled ethylene-octene elastomer", *Polymer* 42, 827-838, 2001
- [71] Aneli J.N., Zaikov G.E, Khananashvili L.M., "Effect of mechanical deformations on the structurization and electric conductivity of electric conducting polymer composites", *Journal of Applied Polymer Science*, 74, 601-621, 1999
- [72] Das N.C., Chaki T.K., Khastgir D., "Effect of processing parameters, applied pressure and temperature on the electrical resistivity of rubber-based conductive composites", *Carbon*, 40, 807-816, 2002
- [73] "Plastics additives and modifiers handbook", 615, 961, Edenbaum J. ed, New York, Van Nostrand Reinhold, 1992
- [74] Feller J.F., Linossier I., Grohens Y., "Conductive polymer composites: comparative study of poly(ester)-short carbon fibres and poly(epoxy)-short carbon fibres mechanical and electrical properties", *Materials Letters*, 57, 64-71, 2002
- [75] Barkauskas J., "Investigation of conductometric humidity sensors", *Talanta*, 44, 1107-1112, 1997
- [76] Yong Shin Kim, Seung-Chul Ha, Yoonseok Yang, Young Jun Kim, Seong Mok Cho, Heasik Yang, Youn Tae Kim, "Portable electronic nose system based on the carbon black-polymer composite sensor array", *Sensors and Actuators B*, 108, 285-291, 2005

## Références bibliographiques

### Chapitre II : Les composites polymères conducteurs étudiés

- [1] Park C., Yoon J., Thomas E.L., “Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns”, *Polymer* 44, 6725-6760, 2003
- [2] “Elastomères thermoplastiques (TPE)”, Biron M., “Techniques de l’ingénieur”, AM 3 400
- [3] AlphaGary, “Evoprene® general purpose”, Avril 2004
- [4] Donnet J-B., Bansal R-C., Wang M-J., ”Carbon black, Second edition”, Chapter 1, 1-66, Marcel Dekker, New York, 1993
- [5] International Carbon Black Association (ICBA), “Carbon black user’s guide, safety, health, & environmental information”, International Carbon Black Association, June 2004
- [6] Pritchard G., “Plastics additives”, Chapman & Hall, London, 153-161, 1998
- [7] Donnet J-B., Bansal R-C., Wang M-J., ”Carbon black, Second edition”, Chapter 3, 89-174, Marcel Dekker, New York, 1993
- [8] Donnet J-B., Bansal R-C., Wang M-J., ”Carbon black, Second edition”, Chapter 9, 289-356, Marcel Dekker, New York, 1993
- [9] Donnet J-B., Bansal R-C., Wang M-J., ”Carbon black, Second edition”, Chapter 12, 389-408, Marcel Dekker, New York, 1993
- [10] Donnet J-B., Bansal R-C., Wang M-J., ”Carbon black, Second edition”, Chapter 13, 409-422, Marcel Dekker, New York, 1993
- [11] Nelson J.R., Wissing W.K., “Morphology of electrically conductive grades of carbon black”, *Carbon*, 24, 2, 115-121, 1986
- [12] Donnet J-B., Bansal R-C., Wang M-J., ”Carbon black, Second edition”, Chapter 8, 271-288, Marcel Dekker, New York, 1993
- [13] International Agency for Research on Cancer, vol. 65, vol. 93, <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/crthgr02b.php>, mars 2007
- [14] Degussa GmbH, <http://www.degussa-fp.com/fp/en/gesch/pigmentru/default.htm?Product=5296>, mars 2007
- [15] Degussa GmbH, certificat d’analyse 383346, Printex L6 Poudre, Juillet 2004
- [16] Degussa GmbH, <http://www.degussa-fp.com/fp/en/anwendungen/druckfarben/>, mars 2007

## Références bibliographiques

### Chapitre II : Les composites polymères conducteurs étudiés

- [17] “Trichlorométhane”, INRS, Fiche toxicologique N°82
- [18] “Xylènes”, INRS, Fiche toxicologique N°77
- [19] [www.surface-tension.de](http://www.surface-tension.de), mars 2007
- [20] Sodolski H., Zielinski R., Slupkowski T., Jachym B., “The current-voltage characteristics of polyester polymer-carbon black compositions”, *Physical Status Solidi A*, 32, 603, 1975
- [21] Kwan S.H., Shin F.G., Tsui L.Y., “Direct current electrical conductivity of silver-thermosetting polyester composites”, *Journal of Materials Science*, 15, 2978-2984, 1980
- [22] [www.webmineral.com/data/graphite.shtml](http://www.webmineral.com/data/graphite.shtml), mars 2007
- [23] International Carbon Black Association (ICBA), “Carbon black user’s guide, safety, health, & environmental information”, International Carbon Black Association, June 2004
- [24] Droval G., “Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs électrique et thermique”, Thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud, 2006
- [25] Thongruang W., Maurice Balik C., Spontak R.J., “volume exclusion effect in polyethylene blends filled with carbon black, graphite or carbon fiber », *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 40, 10, 1013-1023, 2002
- [26] Marr D.W.M., Wartenberg M., Schwartz M., Agamalian M.M., Wignall G.D., “Void morphology in polyethylene / carbon black composites”, *Macromolecules*, 30, 2120-2124, 1997
- [27] Oakey J. Marr D.W.M., Schwartz K.B., Wartenberg M., “An integrated AFM and SAN approach toward understanding void formation in conductives composite materials”, *Macromolecules*, 33, 5198-5203, 2000
- [28] Leblanc J.L., “Rubber-filler interaction and rheological properties in filled compounds”, *Progress in Polymer Science*, 27, 627-687, 2002
- [29] Cotten G.R., “Mixing of carbon black with rubber I. Measurement of dispersion rate by changes in mixing torque”, *Rubber Chemistry and Technology*, 57, 118-133, 1984
- [30] Fox L.P., “Carbon black-polymer composites”, Sichel, E K Edition, Marcel Dekker, New York, Chapitre 6, 1982
- [31] Agoudjil B., “Etude des propriétés thermophysiques et électriques de matériaux hétérogènes”, Thèse de doctorat, Université de Paris XII Val de Marne, 2006

## Références bibliographiques

### Chapitre II : Les composites polymères conducteurs étudiés

[32] Balberg I., “A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black-polymer composites”, *Carbon*, 40, 139-143, 2002

[33] Achour M.E., El Malhi M., Miane J.L., Carmona, F., “Electric properties of carbon black-epoxy resin composites at microwave frequencies”, *Journal of Applied Polymer Science*, 61, 2009-2013, 1996

[34] Solvay Precipitated Calcium Carbonate,  
[http://www.solvaypcc.com/safety\\_environment/0,0,1000029-\\_EN,00.html](http://www.solvaypcc.com/safety_environment/0,0,1000029-_EN,00.html), Septembre 2007

[35] Wypych G. “Handbook of fillers”, “Chapter 8: The effect of fillers on the mechanical properties of filled materials”, 2<sup>nd</sup> Edition Toronto, 2000

[36] Nielsen R. “Mechanical properties of polymers and composites 2”, Marcel Dekker, New-York, 1974

[37] Novak I., Krupa I., Janigova I., “Hybrid electro-conductive composites with improved toughness filled by carbon black”, *Carbon*, 43, 841-848, 2005

[38] Flandin L., Chang A., Nazarenko S., Hiltner A., Baer., “Effect of strain on the properties of an ethylene-octene elastomer with conductive carbon fillers”, *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 894-905, 2000

[39] Novak I., Krupa I., Chodak I., “Investigation of the correlation between electrical conductivity and elongation at break in polyurethane-based adhesives”, *Synthetic Metals*, 131, 93-98, 2002

## Références bibliographiques

### Chapitre III : Etude du système capteur voilure

- [1] Document interne DGA-CEV Toulouse, J.P. Lemoine, "Cahier des charges relatives à l'étude de faisabilité d'un capteur d'effort de voilure.", 2004
- [2] Polymer Handbook, Brandrup Immergut Grulke, Fourth Edition, Wiley Interscience, 1999
- [3] Document interne DGA-CEV Toulouse, B. Grasset, "Compte rendu d'essais MOP/TCP, Contrôle dimensionnel de trois 696-MI", 2004
- [4] Widman K., Peltola M., "Conductive coating with carbon black nanoparticles and polyaniline", Rapport de stage, semestre d'échange 2ème année ENSAIT/ University College of Borås, Mars 2006
- [5] Tyco Electronics, "High performance wire and cable – Catalog 1654025 Revised 12-04", 2007
- [6] Clariant International Ltd, "Information Technique – Appretan N 96100 liq.", 2006
- [7] Clariant International Ltd, "Information Technique – Appretan N 92101 liq.", 2006
- [8] Clariant International Ltd, "Information Technique – Appretan N 94101 liq.", 2006
- [9] Clariant International Ltd, "Information Technique – Appretan N 96100 liq.", 2006
- [10] Asch G., "Les capteurs en instrumentation industrielle", 5th Edition, Dunod, Paris, Chapitre 8.7, 2000
- [11] "Manuel d'utilisation CLIMATS / SAPRATIN (QAL-FO-05-03/01)", Document CLIMATS, 24 février 2003
- [12] Asch G., "Les capteurs en instrumentation industrielle", 5th Edition, Dunod, Paris, Chapitre 2.5, 2000
- [13] Knite M., Ozols K., Sakale G., Teteris V., "Polyisoprene and high structure carbon nanoparticule composite for sensing organic solvent vapours", Sensors and Actuators B: Chemical, 126 (1), 209-213, 2007
- [14] [http://library.thinkquest.org/10784/tempcoeffs\\_resistivity.html](http://library.thinkquest.org/10784/tempcoeffs_resistivity.html), Juin 2007
- [15] Dyre J.C., Schroder T.B., "Hopping models and ac universality", Physical Status Solidi B, 230, 1, 5-13, 2002
- [16] Yoon H., Kwon K., Nagata K., Takahashi K., "Changing the percolation threshold of a carbon black/polymer composite by a coupling treatment of the black", Carbon, 42, 1877-1879, 2004

## Références bibliographiques

### Chapitre IV : Instrumentation d'un parachute

- [1] Taleb Bahmed M. "Programmation d'un microcontrôleur PIC 16F876 pour la mesure des efforts que subit un parachute", Rapport de stage, DUT GEII, IUT Lille, 16 juin 2006
- [2] <http://ww1.microchip.com/downloads/en/DeviceDoc/39582b.pdf>, Juin 2007
- [3] Badji F.C., "Programmation du Pic Radio Fréquence 12f675 pour une application sans fil", Rapport de stage, Licence professionnelle Réseaux Telecom, IUT Lille, Juin 2005
- [4] <http://ww1.microchip.com/downloads/en/DeviceDoc/70091a.pdf>, Juin 2007
- [5] Taleb Bahmed M. "Conception et réalisation d'un système d'acquisition et de sauvegarde de données sur une carte mémoire type SD/MMC. A base d'un microcontrôleur Pic 16F876A", Rapport de stage, Licence Système Embarqués dans les Transports, Institut Supérieur des Sciences et Techniques, Saint Quentin, 13 septembre 2007
- [6] [http://www.plug-and-track.com/hygro\\_bouton.php](http://www.plug-and-track.com/hygro_bouton.php), Mars 2007
- [7] Document CEV, Rapport d'essais en vol 0505401, 0505402 et 0505403, Juin 2005



---

## Développement d'un système de mesure d'allongement pour voileure de parachute

**Résumé** – Le but de ce travail est de concevoir un capteur, et sa chaîne de mesure, permettant d'évaluer l'allongement de la toile de voileure d'un parachute pendant sa phase d'ouverture. C'est en effet la phase la plus critique au niveau des efforts encaissés par la structure. Aucun système actuel ne permet d'effectuer cette mesure en conditions réelles, du pliage compact dans le sac jusqu'à l'atterrissage.

Nous avons choisi les Composites Polymères Conducteurs (CPC) pour la réalisation de ces capteurs. Ils sont constitués d'une matrice élastomère thermoplastique (SBS) et de nanoparticules de noir de carbone (CB). Ils sont obtenus par une voie originale, la voie solvant. Ils présentent un comportement piezorésistif pour une concentration de charge supérieure au seuil de percolation, et grâce à leur souplesse, sont bien adaptés aux déformations subies par la toile.

Après une étude d'optimisation sur la formulation du CPC, nous avons mis au point le procédé de pose du capteur sur le parachute. Le composite retenu contient un taux de CB de 35%-wt. Le capteur a la forme d'une piste conductrice de faible épaisseur et est protégée d'un film de latex. Son comportement électromécanique a pu être modélisé à travers une relation simple. L'étude de l'influence des conditions climatiques sur le comportement du capteur montre que la résistance électrique dépend de l'adsorption de molécules d'eau par le noir de carbone. La température influe également sur la conductivité par le biais des transitions de phases de la matrice et de la conduction par saut électronique (hopping).

La chaîne d'acquisition de données a aussi été mise au point. Des solutions analogique et numérique ont été développées pour être compatibles avec la mesure sur voileure de parachute. Au final, c'est une solution numérique avec un enregistrement autonome des données qui semble la plus adaptée. Un premier essai en vol avec notre capteur a permis de valider le capteur et la chaîne de mesure.

---

## Development of a system for elongation measurement in a parachute canopy

**Abstract** – The aim of this work is to create a sensor and its measuring system to evaluate the elongation of a parachute canopy during the inflation phase. Indeed, the stress endured by the structure in this phase is the most critical. No solution is currently available to make this measurement in real condition, from the compact folding in the canopy bag to the landing operation.

We have chosen to use Conductive Polymer Composites (CPC) for the sensor material. They are made of a thermoplastic elastomer matrix (SBS) and carbon black (CB) nanoparticles. They are obtained via an original method which is solvent mixing. They have a piezoresistive behaviour at filler ratios above the percolation threshold. Moreover, because of their flexibility, they support well the large strains of the fabric.

After a preliminary study to optimize the sensor formulation, we developed a procedure to apply the sensor on the parachute. The composite employed contained 35wt.-% of CB. The sensor is deposited in the form of a thin conductive track, with a latex protective layer. Its electromechanical behaviour has been modelled with a simple law. The study of the influence of climatic conditions on the sensor behaviour shows that its electrical resistivity depends on moisture adsorption by carbon black. Temperature also influences the resistivity, namely through the phase transitions of the matrix and conductivity mechanisms such as electronic hopping.

The data acquisition system has also been realized. Both analogical and digital systems have been developed in order to be compatible with the measurement on the parachute canopy. Finally, the digital solution with a self-powered data recording appeared to be the most adapted. A first flight trial in real conditions with our sensor has allowed the validation of the whole sensor measuring system.

**Discipline** – Microondes et Microtechnologies

---

**Mots clés** – Textiles intelligents ; Capteurs de déformation souples ; Capteurs Composites Polymères Conducteurs (CPC) ; Capteurs piezorésistifs ; Nanocomposites ; Composites en voies solvant et fondue ; Essais électromécaniques ; Caractérisation climatique ; Seuil de percolation ; Mécanismes de conduction électrique d'un CPC ; Elastomères thermoplastiques ; Noir de carbone ; Chaîne d'acquisition de mesure

---

### Laboratoires d'accueil

Laboratoire Génie et Matériaux Textiles (GEMTEX),  
Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries  
Textiles (ENSAIT)  
2 allée Louise et Victor Champier – BP 30329  
59056 Roubaix Cedex 01  
Tél : +33.(0).20.25.64.56

Institut d'Electronique de Microélectronique et de  
Nanotechnologie (IEMN)

Cité Scientifique - Avenue Poincaré – BP 60069  
59652 Villeneuve d'Ascq Cedex  
Tél : +33.(0).20.19.79.79