



## Open Archive Toulouse Archive Ouverte

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible

This is an author's version published in: <https://oatao.univ-toulouse.fr/18284>

**To cite this version:**

Bedel, Vincent and Bouquet, Michel and Lonjon, Antoine and Dantras, Eric. Étude du phénomène de percolation électrique dans les composites à matrice polymère pour une application de protection foudre sur structures aéronautiques. (2017) In: JNC 20 : Journées Nationales sur les Composites 2017, 28 June 2017 - 30 June 2017 (Champs sur Marne, France).

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: [tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr](mailto:tech-oatao@listes-diff.inp-toulouse.fr)

*Étude du phénomène de percolation électrique dans les composites à matrice polymère pour une application de protection foudre sur structures aéronautiques*

*Electrical percolation in polymer composites : lightning strike protection in aircraft structures*

Vincent BEDEL<sup>1,2</sup>, Michel BOUQUET<sup>1</sup>, Antoine LONJON<sup>2</sup> et Éric DANTRAS<sup>2</sup>

1 : Institut de Recherche Technologique Saint-Exupéry  
118 Route de Narbonne, 31432 Toulouse  
e-mail : vincent.bedel@irt-saintexupery.com

2 : Physique des polymères, CIRIMAT  
Université Paul Sabatier Toulouse 3  
31062 Toulouse Cedex 9  
e-mail : antoine.lonjon@univ-tlse3.fr et eric.dantras@univ-tlse3.fr

### Résumé

L'étude propose la réalisation de composites conducteurs faiblement chargés pour des applications aéronautiques exposées à de forts courants électriques de type foudre. Les fils submicroniques d'argent de haut facteur de forme (250), sont introduits dans une matrice poly(époxy). L'étude de la matrice poly(époxy) par analyse calorimétrique diatherme a validé le choix de la matrice époxy, avec une température de transition vitreuse de 173°C, conforme aux exigences aéronautiques. Les propriétés mécaniques ont été étudiées par analyse mécanique dynamique et ont permis de montrer l'influence de l'humidité ainsi que du rapport stœchiométrique (résine/durcisseur). Il a été mis en évidence que l'humidité et un surplus de durcisseur plastifient le poly(époxy). Puis, les mesures de conductivité électrique effectuées démontrent l'intérêt des charges conductrices à haut facteur de forme au sein de la matrice pour de faible taux de charge.

### Abstract

In this study, conductor composites feebly filled were investigated for aeronautic applications such exposed to lightning strike currents. Silver nanowires, with an aspect ratio about 250, are introduced into a poly(epoxy) matrix. The analyse of the poly(epoxy) by differential scanning calorimetry confirmed the choice of this matrix, with a glass transition temperature at 173°C, compliant with the aeronautic specifications. The mechanical properties were investigated by dynamic mechanical analysis and allowed to highlight the influence of the moisture content, as well as the influence of the stoichiometric ratio (resin/hardener): the moisture and the excess of hardener plasticize the poly(epoxy). Finally, the electrical conductivity emphasized the interest in conductor fillers with high aspect ratio introduced in a polymer at low filler content.

**Mots Clés :** PRFC, poly(époxy), percolation, fils submicroniques, foudre

**Keywords :** CFRP, poly(epoxy), percolation threshold, silver nanowires lightning strike

## 1 Introduction

Les composites à matrice polymère sont de plus en plus utilisés en aéronautique du fait de leur faible masse. Les composites poly(époxy) renforcés par des fibres de carbone possèdent un niveau de conductivité électrique insuffisant pour dissiper les courants engendrés par un impact foudre (jusqu'à 200kA). Ce faible niveau de conduction est lié au caractère isolant de la matrice et peut conduire à la dégradation du composite sous forme de brûlures et de délaminages. La protection actuelle des fuselages est assurée par un grillage métallique déployé, généralement en cuivre (ECF) (cf. Figure 1), disposé comme dernier pli de la structure composite. Cette solution efficace présente cependant quelques inconvénients tels qu'un surplus de masse non négligeable, des difficultés de mise en œuvre dues à la rigidité du grillage métallique, ainsi que les faibles possibilités de réparation en cas de détérioration suite à un impact foudre.

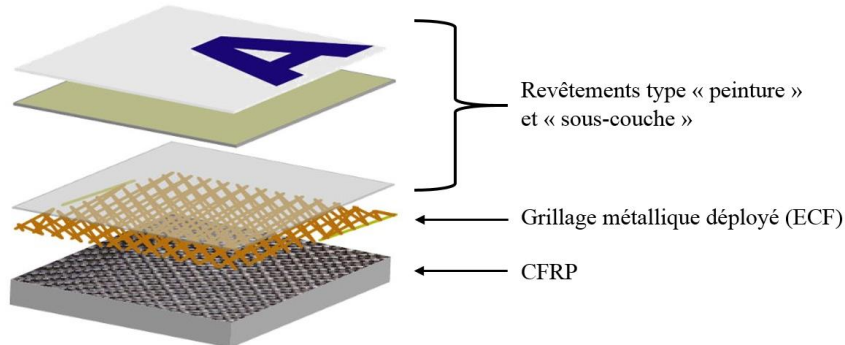


Figure 1 : Assemblage des différentes couches d'une peau de structure avion

Les revêtements polymères composites conducteurs faiblement chargés (<5% Volumique) peuvent être utilisés pour améliorer la conductivité électrique de surface de la structure. Ce type de matériaux est obtenu par l'insertion de charges conductrices de haut facteur de forme [1]. L'utilisation de fils submicroniques d'argent possédant un facteur de forme (L/D) proche de 250 conduit à des valeurs de seuil de percolation électrique théorique inférieur à 1% volumique [2][3][4]. Ce type de composite conducteur a été obtenu avec des matrices polymères thermoplastiques [5] et présente un seuil de percolation expérimental inférieur à 1% volumique pour une conductivité électrique transverse de  $10^2 \text{ S.m}^{-1}$ , soit mille fois plus importante que celle d'un composite polymère renforcé par des fibres de carbone. A partir de ces résultats, nous proposons de réaliser un revêtement composite conducteur électrique à matrice therm durcissable poly(époxy) afin d'améliorer la conductivité électrique de surface des structures aéronautiques et de réduire la masse globale du système de protection contre la foudre.

Cette matrice a été sélectionnée afin d'obtenir une excellente compatibilité avec le substrat, qui est un composite polymère poly(époxy) renforcé par des fibres de carbone, Hexcel HexPly M21E.

De nombreux travaux portant sur l'insertion de charges carbonées [1], [6]–[8] montrent un gain en terme conductivité électrique et l'influence du facteur de forme sur le seuil de percolation. Cependant les niveaux maximums de conductivité électrique sont mesurés aux alentours des  $10^{-1} \text{ S.m}^{-1}$  pour une dispersion parfaitement homogène des charges au sein de la matrice. Cette conductivité bien que suffisante pour l'évacuation de charges électrostatiques est insuffisante dans le cas d'un impact foudre.

L'insertion de charges métalliques permet d'obtenir des niveaux de conductivité supérieurs, mais des taux volumiques trop importants peuvent fragiliser la matrice [4], [5], [9].

Le but ici est de caractériser l'influence des fils submicroniques d'argent de haut facteur de forme sur les propriétés mécanique et électrique du composite.

## 2.1 Matériaux

### 2.1.1 Poly(époxy)

La matrice polymère utilisée est un poly(époxy) composé d'un mélange de résine époxyde DGEBA+DGEBF et d'un durcisseur aminé (mélange de DACH (1.2 diaminocyclohexane) et de DETDA (diéthyltoluènediamine)).

La viscosité dynamique du mélange à  $T = 30^{\circ}\text{C}$  est de  $0,5 \pm 0,1$  Pa.s pour un rapport stœchiométrique résine/durcisseur de 79/21 ce qui est un critère primordial pour la mise en oeuvre.

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) maximale est aux alentours des  $173^{\circ}\text{C}$  dans les proportions stœchiométriques. Cette valeur a été mesurée par ACD à  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et correspond aux exigences des applications aéronautiques en terme de revêtement.

### 2.1.2 Fils submicronique d'argent

Les fils submicroniques d'argent sont obtenus par cristallogenèse [10], [11]. La cristallogenèse est effectuée par le procédé polyol qui consiste à faire croître des fils submicroniques dans une direction privilégiée en utilisant un mélange de nitrate d'argent et éthylène glycol ainsi que du poly(vinylrolidone) (PVP) et d'autres agents de croissance (Figure 2).

Le PVP vient se greffer sur une phase cristalline des germes d'argent réduits par l'action de l'éthylène glycol. S'en suit une croissance contrôlée dans une direction privilégiée permettant l'obtention d'une géométrie filiforme ou 1D (Figure 3).



Figure 2 : Action du PVP sur un germe d'argent

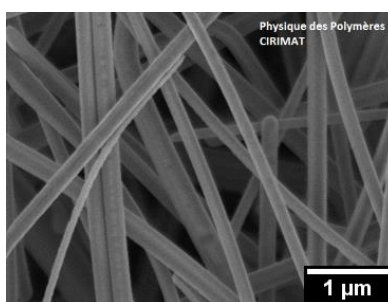


Figure 3 : Image MEB de fils submicroniques d'argent

## 2.2 Méthode

### 2.2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'analyse de la Morphologie des échantillons a été effectuée grâce à un MEB JEOL JSM 6700F sous une tension d'accélération de 16KeV. L'observation des fils submicroniques d'argent est faite par dépôt d'une suspension de fils dans de l'éthanol sur un plot métallique (Figure 3).

### 2.2.2 Mesure de conductivité électrique

- Conductivité surfacique

Les mesures de conductivité électrique surfacique sont faites suivant l'ASTM Standard D4496-87 par un montage quatre fils et un Keithley 2420 SourceMeter.

- Conductivité transverse

Les mesures de conductivité électrique transverse sont faites en plaçant l'échantillon entre deux électrodes de 45mm de diamètre reliées par un montage quatre fils à un Keithley 2420 SourceMeter. Cette valeur de conductivité  $\sigma_{dc}$  est calculée de la manière suivante

$$\sigma_{dc} = \frac{l}{R \times S} (S. m^{-1})$$

Avec  $l$  l'épaisseur de l'échantillon,  $R$  la résistance ohmique de l'échantillon mesurée et  $S$  la surface des électrodes de mesure.

### 2.2.3 Analyse Calorimétrique Diatherme passive (ACD)

Les analyses calorimétriques diathermes ont été menées sur une DSC 2920 TA Instrument sur des échantillons ayant une masse comprise entre 8 et 12 mg avec une rampe en température de 20°C/min.

### 2.2.4 Analyse Mécanique Dynamique (AMD)

Les analyses mécaniques dynamiques ont été effectuées en utilisant un rhéomètre ARES G1 (Rheometric Scientific, USA). Les mesures ont été effectuées par torsion rectangulaire entre -140°C et 230°C avec une rampe de 3°C/min sous azote avec une fréquence de sollicitation de 1 rad.s<sup>-1</sup> et une déformation de 0,1%. Les éprouvettes ont comme dimensions 50x10x1mm.

### 3 Mise en œuvre du composite conducteur

Le mélange est préparé par incorporation d'une solution contenant les fils submicronique d'argent et un solvant dans le pré-polymère résine époxyde/durcisseur.

La polymérisation se déroule en plusieurs étapes avec différents paliers en température pour adapter le procédé aux composites conducteurs.

Les différents taux de charge sont répertoriés dans le Tableau 1.

Echantillon	Taux de fils	
	% volumique	% massique
EP0	0	0
EP1	1	8,8
EP4	4	28,5
EP8	8	45

Tableau 1 : Définition des échantillons

## 4 Résultats et discussion

### 4.1 Morphologie et dispersion

Suite à la mise en œuvre des éprouvettes, des observations MEB sont effectuées afin d'observer la morphologie et la dispersion des charges au sein de la matrice polymère après polymérisation.

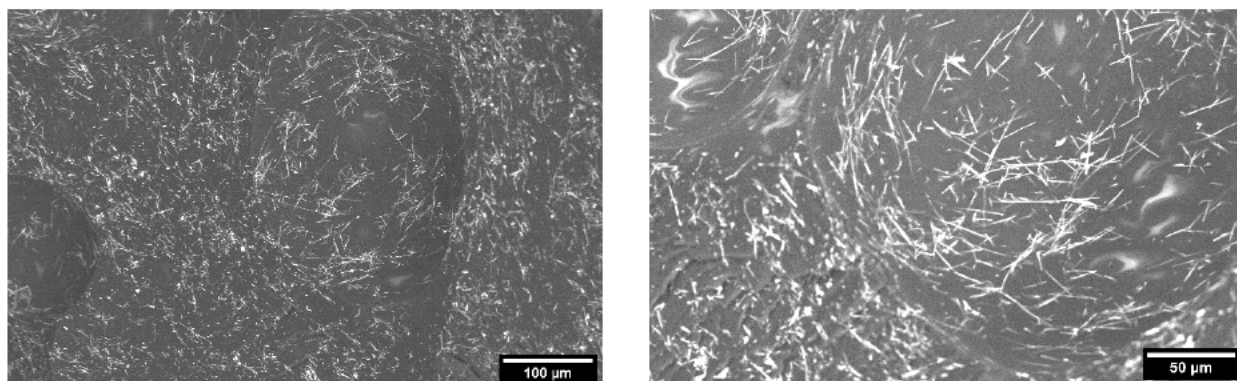


Figure 4: Observation MEB d'une éprouvette EP1 en tranche à deux grossissements différents

Les charges métalliques semblent réparties de manière homogène et le haut facteur de forme paraît conservé.

## 4.2 Niveaux de conductivité électrique

### 4.2.1 Résistivité électrique surfacique

Le meilleur niveau de résistivité électrique surfacique maximum obtenu est de  $13\text{m}\Omega.\square^{-1}$  pour un échantillon chargé à 8% volumique soit environ 45% massique en fils submicroniques d'argent et pour une épaisseur d'environ  $80\mu\text{m}$ . Des mesures intermédiaires à 4% et 1% volumique ont été effectuées.

Echantillon	Résistivité électrique surfacique $\text{m}\Omega.\square^{-1}$
EP1	123
EP4	38
EP8	13

Tableau 2 : Niveaux de résistivité électrique surfacique en fonction du taux de charge en fils submicroniques d'argent dans une matrice poly(époxy)

### 4.2.2 Conductivité électrique transverse

Des mesures de conductivité électrique transverse ont été menées en parallèle pour déterminer la valeur du seuil de percolation, celui-ci est obtenu pour une valeur  $<1\%$  volumique.

Echantillon	Conductivité électrique transverse $\text{S.m}^{-1}$
EP0	$\approx 10^{-13}$
EP1	2,4
EP4	69
EP8	480

Tableau 3: Niveaux de conductivité électrique transverse en fonction du taux de charge en fils submicroniques d'argent dans une matrice poly(époxy)

## 4.3 Propriétés mécaniques du poly(époxy) non chargé

Des analyses mécaniques dynamiques de la matrice poly(époxy) ont été faites avec différents taux d'humidité dans la matrice polymère et différentes proportions stœchiométriques résine/durcisseur (certains résultats restent encore à venir).

Cette étude permet d'observer les différents modes de relaxation du polymère : entre  $-100^{\circ}\text{C}$  et  $-50^{\circ}\text{C}$ , les relaxations  $\beta_2$  et  $\beta_1$  associées respectivement aux groupements glycéryl et diphénylpropane ; entre  $120^{\circ}\text{C}$  et  $150^{\circ}\text{C}$ , la relaxation  $\alpha$  associée à la manifestation mécanique de la transition vitreuse [12]. L'influence de l'eau peut également être mise en évidence par une plastification du poly(époxy) à travers le décalage de la température de la relaxation  $\alpha$ , ainsi que par l'apparition du mode  $\omega$  traduisant des hétérogénéités du réseau tridimensionnel.

En général, l'introduction de charges modifie la réponse de la matrice polymère à une sollicitation mécanique. Cela peut se traduire par une augmentation du module vitreux et/ou caoutchoutique [5], voire une fragilisation du composite pour des taux de charges importants [9].

L'étude porte également sur l'influence des fils submicroniques d'argent sur le comportement mécanique de la matrice poly(époxy).

## 5 Conclusion

La solution proposée doit permettre de pallier à certains inconvénients de la protection foudre actuelle, à savoir le grillage de cuivre déployé, en permettant d'obtenir une diminution globale de la masse du système et en rendant sa mise en œuvre automatisable par projection pneumatique.

Le choix de la matrice poly(époxy) est pertinent au regard de la valeur de la  $T_g$ , mesurée à 173°C, qui est en accord avec les exigences aéronautiques en terme de revêtement.

Les analyses mécaniques dynamiques ont permis montrer que l'humidité plastifie le polymère en diminuant  $T_\alpha$ . Cette étude a également mis en évidence qu'un surplus de durcisseur plastifie également la matrice polymère.

Les premières valeurs de conductivité électrique obtenues avec ce composite conducteur démontrent l'intérêt de l'utilisation de charges métalliques à haut facteur de forme pour l'obtention d'un faible seuil de percolation (<1% volumique).

Il a été observé que l'introduction des fils a une influence sur les propriétés mécaniques de la matrice polymère.

## Remerciements

Ces résultats ont été obtenus dans le cadre du projet de recherche « COMPINNOVTD » de l'IRT Saint Exupéry. Nous tenons à remercier les membres industriels et académiques de l'IRT qui ont soutenu ce projet par leurs apports, tant financiers qu'en termes de connaissances propres :

- Membres industriels : Airbus Group, Thales Alenia Space
- Membre académique : CIRIMAT

Nous remercions également le Commissariat Général aux Investissements et l'Agence Nationale de la Recherche pour leur soutien financier dans le cadre du Programme d'Investissement d'Avenir (PIA).

## Références

- [1] J. Sandler, M. S. . Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. . Windle, "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties," *Polymer (Guildf)*., vol. 40, no. 21, pp. 5967–5971, Oct. 1999.
- [2] S. Kirkpatrick, "Percolation and Conduction," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 45, no. 4, pp. 574–588, Oct. 1973.
- [3] I. Balberg, C. H. Anderson, S. Alexander, and N. Wagner, "Excluded volume and its relation to the onset of percolation," *Phys. Rev. B*, vol. 30, no. 7, pp. 3933–3943, Oct. 1984.
- [4] A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, and C. Lacabanne, "Low filled conductive P(VDF-TrFE) composites: Influence of silver particles aspect ratio on percolation threshold from spheres to nanowires," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 23, pp. 3074–3078, Dec. 2012.
- [5] L. Q. Cortes, A. Lonjon, E. Dantras, and C. Lacabanne, "High-performance thermoplastic composites poly(ether ketone ketone)/silver nanowires: Morphological, mechanical and electrical properties," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 391, pp. 106–111, May 2014.
- [6] F. Hochberg, "Method of making electrically conductive polystyrene articles." 25-Oct-1955.
- [7] F. Lux, "Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 285–301, 1993.
- [8] A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, and C. Lacabanne, "Electrical conductivity improvement of aeronautical carbon fiber reinforced polyepoxy composites by insertion of carbon nanotubes," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 15, pp. 1859–1862, Aug. 2012.
- [9] A. Lonjon, P. Demont, E. Dantras, and C. Lacabanne, "Mechanical improvement of P(VDF-TrFE) /nickel nanowires conductive nanocomposites: Influence of particles aspect ratio," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 358, no. 2, pp. 236–240, 2012.



- [10] Y. Sun, Y. Yin, B. T. Mayers, T. Herricks, and Y. Xia, “Uniform Silver Nanowires Synthesis by Reducing AgNO<sub>3</sub> with Ethylene Glycol in the Presence of Seeds and Poly(Vinyl Pyrrolidone),” *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 11, pp. 4736–4745, Nov. 2002.
- [11] A. Lonjon, “Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques : élaboration et analyse des propriétés physiques,” Université Paul Sabatier Toulouse, 2010.
- [12] F. G. G. Garcia *et al.*, “Mechanical properties of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 106, no. 3, pp. 2047–2055, 2007.