

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

“Etude des propriétés électriques et diélectriques d’un composé nanolamellaire de type MAX combiné à un polymère”

Présenté par : Mademoiselle **TERRAS NADIA**

Soutenu publiquement, le 03 /07 /2018, devant le Jury composé de :

HALEM	NACER	PR	UMMTO	PRESIDENT
OUABADI	NADIA	MCB	UMMTO	ENCADREUR
CHAOUCHI	AHCENE	PR	UMMTO	Co-ENCADREUR
ZIDI	NAIMA	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE
SAIDI	MALIKA	MCB	UMMTO	EXAMINATRICE

A nom d'ALLAH le tout puissant clément et miséricordieux,

A cœur vaillant rien d'impossible A

conscience tranquille tout est accessible

Quand il y a la soif d'apprendre

Tout vient à point à qui sait attendre

Quand il y a le souci de réaliser un dessein

Tout devient facile pour arriver à nos fins

Malgré les obstacles qui s'opposent

En dépit des difficultés qui s'interposent

Les études sont avant tout

Notre unique et seul atout

Elles représentent la lumière de notre existence

L'étoile brillante de notre réjouissance

Comme un vol de gerfauts hors du charnier natal

Nous partons ivres d'un rêve héroïque et brutal

Espérant des lendemains épiques

Un avenir glorieux et magique

Souhaitant que le fruit de nos efforts fournis

Jour et nuit, nous mènera vers le bonheur fleuri

Aujourd'hui, ici rassemblés auprès des jurys,

Je prie dieu que cette soutenance

Fera signe de persévérance

Et que je serais enchantée

Par mon travail honoré.

N. T.

Je dédie ce mémoire à ...



h

Mon Année Soutenir

© 2008

Mes parents :

*Ma mère Zouina, à qui je dois tout à celle qui a œuvré pour ma réussite,
de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour
toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi
modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude. Mon père
El Djelali, qui peut être fier et trouver ici le résultat des longues années de sacrifice et de
privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail
porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation
et le soutien permanent venu de toi.
Celui que j'aime beaucoup et qui m'a soutenue tout au long de ce projet : Mon
fiancé Mhane ainsi qu'à ma belle-famille Aimeur
MA chère sœur Louiza et son mari necati,
Mon cher petit frère Salahi,
Mon frère Chérif et sa femme Wissam
qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.
Ainsi qu'à ma famille paternel Terras et ma famille maternelle Hassani
Mes enseignants de L'UMMTO qui doivent voir dans ce travail la fierté d'un savoir bien acquis
Ainsi qu'à tous mes amis(es)*

"Nulle pierre ne peut être polie sans friction

Nul homme ne peut parfaire son expérience sans épreuves"

"Confucius"

Mon Amour Souverain
© 2018

NADIA T

Sommaire

Avant-propos

Liste des figures

Liste des tableaux

IntroductionP01

Chapitre I : Recherches bibliographiques

I.1 GénéralitésP02

I.2 Définition et structure d'un polymèreP02

I.2.1 Présentation du polyuréthane (PU)P02

I.2.2 Présentation du polypropylène (PP)P03

I.3 Amélioration des polymères par addition de charges conductricesP05

I.4 Facteurs influençant la stabilité des polymères chargésP06

I.5 Présentation des nano charges de phase max Ti_3SnC_2 P06

I.6 Choix du solvant approprié à la dissolution des polymères utilisésP08

I.7 Les matériaux diélectriques et leurs propriétésP09

I.7.1 Constante diélectriqueP09

I.7.2 Pertes diélectriquesP10

I.7.3 Conductivité électriqueP10

Chapitre II : Matières premières et techniques expérimentales

II.1 Matières premières et mode opératoireP12

II.1.1 Cas de la matrice polyuréthane PUP12

II.1.1 a- Mode opératoireP12

II.1.1.b Protocole expérimentalP13

II.1.2 Cas de la matrice polypropylène PPP14

II.1.2.a- Mode opératoireP14

I.1.2.b Protocole expérimentaleP15

II.2. Techniques expérimentalesP16

II.2.1 Spectroscopie d'Impédance-mètreP16

II.2.2 Diffractions par les Rayons -X (DRX)P17

II.2.3 Microscopie optique (MO)P17

Chapitre III: Résultats expérimentaux et discussion

III.1	Elaboration des différentes compositions	P19
III.2	Diffraction des rayons-X avant et après dopage	P20
III.2.1	Cas de la phase Ti_3SnC_2	P20
III.2 2	Cas de la matrice PP	P21
III.2 3	Cas de la matrice PU	P22
III.3	Micrographie optique (MO) avant et après dopage	P23
III.4	Résultats obtenus par impédancemétrie	P24
III.4 1	Cas du composite PP + Ti_3SnC_2	P24
III.4 1 a	- Capacité et perte diélectrique du composite PP + Ti_3SnC_2	P25
III.4 1 b	- Permittivité diélectrique du composite PP + Ti_3SnC_2	P26
III.4 1 c	- Conductivité électrique du composite PP + Ti_3SnC_2	P27
III.4 2	Cas du composite PU + Ti_3SnC_2	P28
III.4 2 a	- Capacité et perte diélectrique du composite PU + Ti_3SnC_2	P28
III.4 2 b	- Permittivité diélectrique du composite PU + Ti_3SnC_2	P29
III.4 2 c	- Conductivité électrique du composite PU + Ti_3SnC_2	P30
III.5	Discussion des résultats.....	P30 à P32
Conclusion		P33

Références bibliographiques

Annexes

Résumé

Liste des figures

Figure I-1: Description des mailles des phases MAX	P 07
Figure I-2: Diagramme de Fresnel schéma	P11
Figure II-1: Protocole expérimentale du composite PU+Ti ₃ SnC ₂	P13
Figure II-2: Protocole expérimentale du composite PP+Ti ₃ SnC ₂	P15
Figure II-3: Image de l'impédance –mètre	P16
Figure II-4 : Image du microscope optique	P18
Figure III-1 : Diffractogramme de Ti ₃ SnC ₂ pur.....	P20
Figure III-2 : Diffractogramme de PP pur.....	P21
Figure III-3 : Diffractogramme de PP dopé	P21
Figure III-4 : Diffractogramme de PU pur	P22
Figure III-5 : Diffractogramme de PU dopé	P22
Figure III-6 : Image MO de PP pur.....	P23
Figure III-7 : Image MO de PP +0,75% Ti ₃ SnC ₂	P23
Figure III-8 : Image MO de PU pur	P23
Figure III-9 : Image MO de PU +0,75% Ti ₃ SnC ₂	P23
Figure III-10 : Variation de la capacité de PP avec l'ajout de Ti ₃ SnC ₂ , en fonction de la fréquence, à la température ambiante	P25
Figure III-11 : Variation des pertes diélectriques de PP avec l'ajout de Ti ₃ SnC ₂ , en fonction de la fréquence, à la température ambiante	P26
Figure III-12 : Variation de la permittivité de PP avec l'ajout de Ti ₃ SnC ₂ , en fonction de la fréquence, à la température ambiante	P27
Figure III-13 : Variation de la conductivité de PP avec l'ajout de Ti ₃ SnC ₂ , en fonction de la fréquence, à la température ambiante	P27
Figure III-14 : Variation de la capacité de PU avec l'ajout de Ti ₃ SnC ₂ , en fonction de la fréquence, à la température ambiante	P28
Figure III-15 : Variation de pertes diélectriques de PU avec l'ajout de Ti ₃ SnC ₂ , en fonction de la fréquence, à la température ambiante	P29
Figure III-16 : Variation de la permittivité de PU avec l'ajout de Ti ₃ SnC ₂ , en fonction de la fréquence, à la température ambiante	P29
Figure III-17 : Variation de la conductivité de PU avec l'ajout de Ti ₃ SnC ₂ , en fonction de la fréquence, à la température ambiante	P30
Figure III-18 : Comparaison des capacités de PP et PU pour 0,75 et 1% d'ajout, à la température ambiante	P30
Figure III-19 : Comparaison des conductivités de PP et PU pour 0,75 et 1% d'ajout, à la température ambiante	P31

Liste des tableaux

Tableau I-1: Caractéristiques physico chimiques du polyuréthane	P03
Tableau I-2: Caractéristiques physico chimiques du polypropylène	P05
Tableau I-3: Caractéristiques physico chimiques des phases MAX	P08
Tableau I-4: Caractéristiques physico chimiques du cyclohexanol	P09
Tableau III-1 : Récapitulatif des différentes compositions	P 19
Tableau III-2 : Valeurs des capacités et des partes relatives aux différentes compositions	P 23

Annexes

Tableaux de valeurs de PP+Ti₃SnC₂

- ✓ Tableau de valeurs de la permittivité.....P A
- ✓ Tableau de valeurs de la conductivitéP A

Tableaux de valeurs de PU+Ti₃SnC₂

- ✓ Tableau de valeurs de la capacité et pertes.....P B
- ✓ Tableau de valeurs de la permittivitéP C
- ✓ Tableau de valeurs de la conductivitéP C



Avant-propos

*Je remercie **dieu** le tout puissant de m'avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.*

*Tout d'abord, ce travail ne serait pas aussi riche et n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide et l'encadrement de **Mme Ouabadi Nadia**, je tiens à la remercier infiniment pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, ses encouragements, son amabilité, sa gentillesse, sa rigueur et sa disponibilité durant la préparation de ce mémoire. Elle mérite toute mon admiration.*

Je saisis cette occasion pour exprimer ma profonde gratitude ainsi que mon respect à tous les membres du jury

*Mes remerciements s'adressent à monsieur le professeur **Chaouchi Ahcene**, directeur du laboratoire de génie chimique de l'UMMTO pour son aide pratique, son soutien moral et ses encouragements.*

*Je suis consciente de l'honneur que m'a fait **Mr Halem Nacer**, Professeur à l'UMMTO, en présidant le jury de soutenance et l'en remercie humblement.*

***Mme Zidi Naima** et **Mme Saidi Malika** ont accepté d'examiner ce travail. je les remercie d'avoir pris sur leur temps pour cela.*

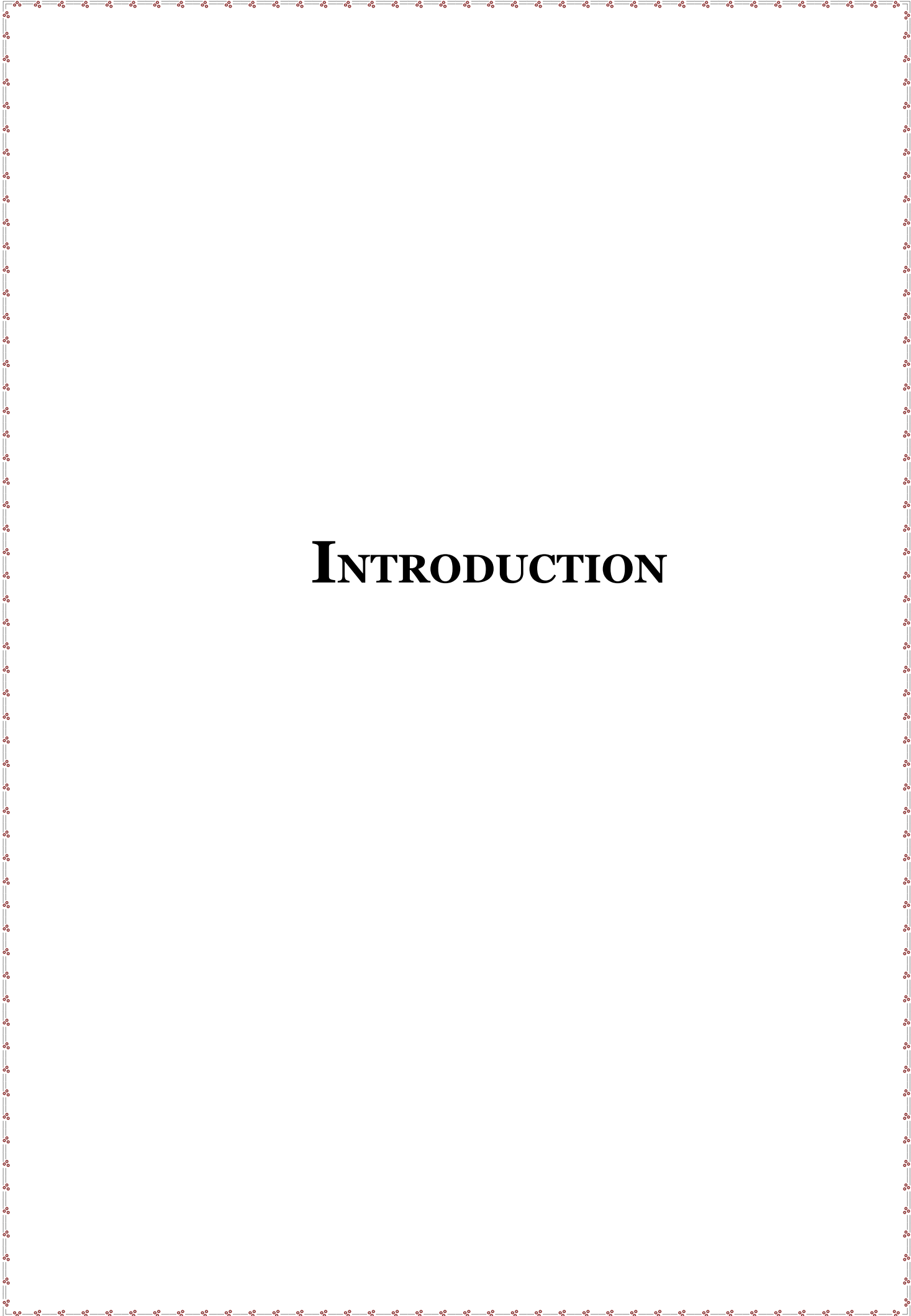
*Je remercie également **Melle Touzouirt Saida** pour son aide et ses encouragements.*

Mes remerciements s'adressent également à tous mes enseignants pour leur générosité et la grande patience dont ils font preuve au quotidien. Mes profonds remerciements vont également à toutes les personnes qui m'ont aidée et soutenue de près ou de loin principalement à tout l'effectif des laboratoires, de génie chimique, d'électrochimie, de génie mécanique, de L'UMMTO

Je n'oublie pas de réserver l'expression de ma profonde reconnaissance aux ingénieurs du laboratoire de chimie des matériaux de Boumerdès pour leur disponibilité lors des analyses DRX qu'ils m'ont réalisés.

Je remercie aussi le personnel, de la bibliothèque de chimie pour leur patience et leur compréhension, de L'administration du département chimie et enfin, à tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail (Hassiba, Zakia, Mhand, ouardia,)

*Une pensée très chaleureuse et particulière à **Mr. S. HOCINE**, le doyen de notre faculté des Sciences*



INTRODUCTION

Introduction

Voilà déjà quelques années que les polymères conducteurs font l'objet d'un intérêt croissant dans le secteur de l'électronique. En effet, la conductivité de ces matériaux qui se trouvent au premier abord à l'état isolant, est obtenue soit par un dopage chimique, soit par l'ajout d'éléments conducteurs. Ils offrent alors l'avantage des caractéristiques mécaniques modulables et flexibles des matériaux plastiques que ne possèdent pas les matériaux conducteurs classiques [1].

Les polymères conducteurs, suite à l'insertion de nano charges, peuvent acquérir de nombreuses applications potentielles telles que les écrans flexibles, les batteries légères, la protection contre la corrosion, les blindages électromagnétiques, etc...[2]

L'idée originale est de tester le comportement physico chimique d'un composite dont le renfort est une phase type MAX en l'occurrence Ti_3SnC_2 , élaborée par compression isostatique à chaud (CIC) ou high isostatic pressure (HIP)[3] et dont la matrice choisie est le polypropylène (PP).

La même expérimentation est réalisée sur un composite obtenu à partir d'une autre matrice polymère, soit le polyuréthane (PU) nano chargée par la même phase MAX et ce, afin de faire un parallèle entre les éventuelles différences de comportement qui seraient observées.

Les composites à matrice polymère ainsi élaborés seront caractérisés du point de vue structurale par diffraction des rayons-X, microstructurale par microscopie optique et électrique par l'impédance

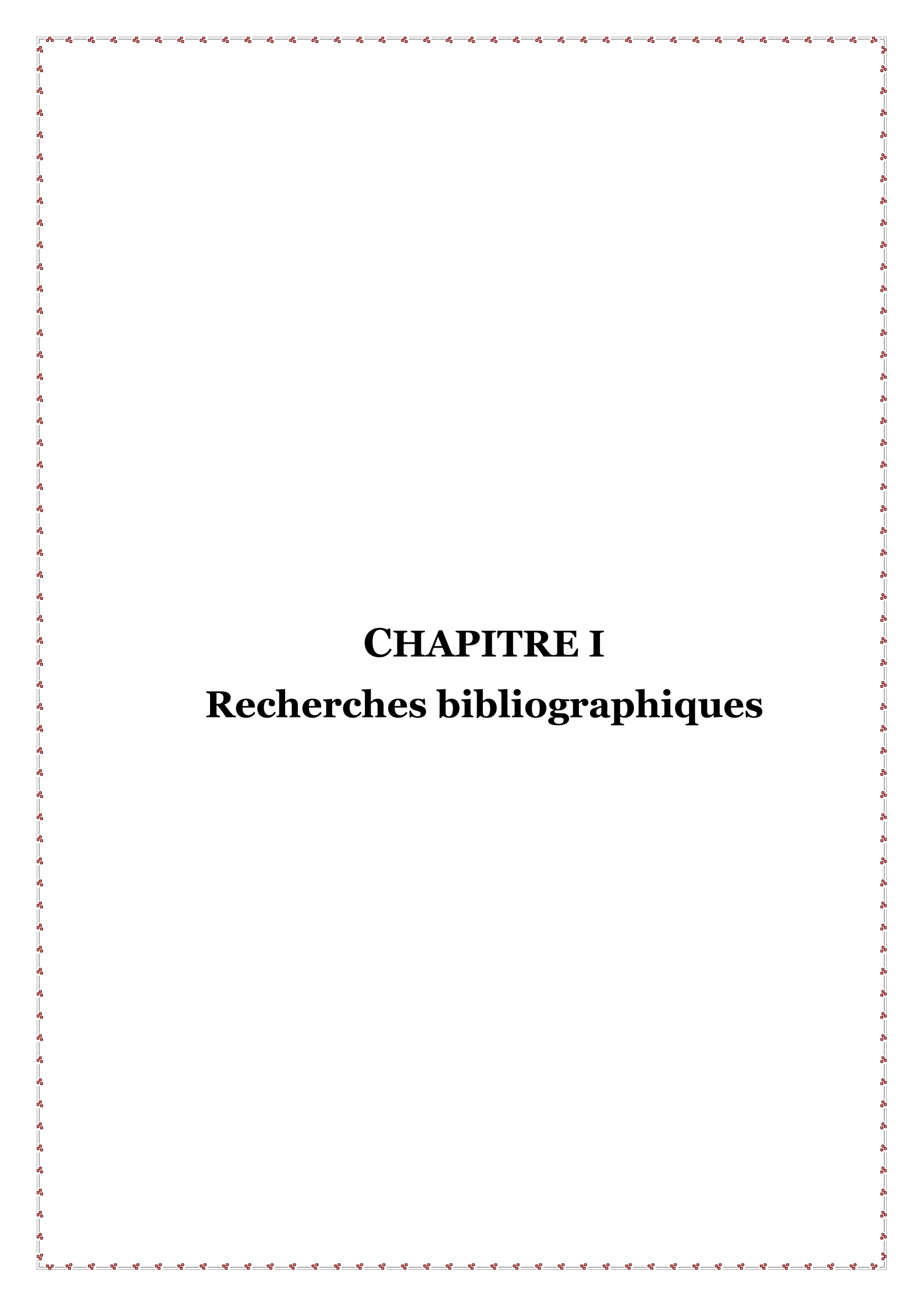
Pour ce faire, le présent manuscrit est conçu comme suit :

Un premier chapitre porte sur la présentation et l'importance des matériaux de cette étude, en l'occurrence, les polymères et les phases MAX. Il sera montré l'impact des nano charges sur les polymères.

Le second chapitre est réservé à la présentation des matériaux utilisés ainsi que les protocoles engagés dans la réalisation des modes opératoires menant aux produits composites. Les techniques de synthèse et de caractérisation utilisées y seront succinctement décrites.

Le troisième chapitre décline les résultats obtenus et une discussion en découlera.

Une conclusion viendra clore et projeter le travail en perspective. A l'issue du document, des annexes seront présentées.



CHAPITRE I

Recherches bibliographiques

I.1 Généralités

L'amélioration de la performance et de la compétitivité des dispositifs est en plein essor grâce à l'évolution des matériaux intelligents de tout type et entre autres, les polymères. Les matériaux polymères électro-actifs ont un grand intérêt en raison de leur capacité à se déformer en présence d'un champ électrique, cette caractéristique étant requise dans des applications électromécaniques de type actionneur ou capteur.

I.2 Définition et structure d'un polymère

Les polymères sont des matériaux organiques (plastique ou caoutchouc) composés de macromolécules, ces dernières étant constituées par la répétition d'unités simples appelées monomères liées entre elles par des liaisons covalentes [4], [5], [6], [7]. Le nombre de monomères formant le polymère représente le degré de polymérisation et peut atteindre plusieurs centaines de milliers d'unités [8].

En outre, la dimension d'un monomère est de l'ordre de 0.2 à 1 nm alors que celle du polymère peut atteindre quelques milliers de nm [7]. La masse molaire d'un polymère est généralement supérieure à 10 000 g mole⁻¹.

Aussi, et grâce à leur diversité et leurs nombreuses propriétés, les polymères présentent de larges applications telles que l'industrie de l'emballage, les secteurs de la santé, du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager, du textile, de l'électricité,

On distingue trois classes de polymères :

- les thermodurcissables,
- les élastomères
- et les thermoplastiques.

Cette dernière catégorie est celle qui a suscité notre intérêt du fait des propriétés qu'elle présente telles que celle de devenir malléable au chauffage, ce qui est le cas du polyuréthane PU et du polypropylène PP que nous avons choisi tous les deux comme matrice dans la suite de notre étude.

I.2.1 Présentation du polyurethane (PU) [9]

Découvert par l'allemand Otto Bayer en 1937, PU de formule (RNH-CO-OR')_n appelé aussi carbamate est obtenu par une réaction, contrôlée par des catalyseurs, entre des polyols (polyesters, polyéthers, glycols ou autres composés polyhydroxyyles), et des polyisocyanates, les polyols constituant les segments souples dans ce polymère. Parce

que la fonctionnalité de chacun des réactifs peut être choisie et ajustée, on obtient aussi une large variété de polymères ramifiés ou réticulés.

Le PU se présente sous plusieurs formes, mousse, films, colles, ..., selon les ajouts et les réactions réalisées. Ses propriétés mécaniques sont stables tout comme ses caractéristiques physiques, électriques et thermiques. En effet, PU présente une grande résistance à l'abrasion et à la dégradation chimique et sa résistance au choc thermique est appréciable. Il est aussi non corrosif et se dégage avec très peu de perte de poids. Le PU est obtenu par réaction à des températures peu élevées (souvent inférieures à 100°C). Il adhère bien à la plupart des matériaux.

Son inconvénient est notamment son coût et le fait que les précurseurs isocyanates doivent être protégés de l'humidité afin d'empêcher la formation de bulles de dioxyde de carbone. Les domaines d'application du PU sont très vastes ainsi, ses multiples combinaisons permettent la fabrication de nombreux produits de consommation courante ou à usage industriel ou médical, il a été le candidat idéal à la fabrication du 1^{er} cœur artificiel dans les années 70. Le PU présente une multitude de formes, à l'état solide ou de mousse dont on distingue deux grandes familles :

- la mousse PU souple
- et la mousse PU rigide (solide), qui sert en isolation thermique.

Le PU que nous utiliserons dans notre étude est solide, il se présente sous la forme de granulés de couleur blanche opaque.

Tableau I-1 : Caractéristiques physico chimiques du polyuréthane : [10], [11], [12]

Densité	1,13
Température de fusion T_f (°C)	160
Module de Young (MPa)	30
Permittivité relative ϵ_r	6

I.2.2 Présentation du polypropylène (PP) [13]

Le polypropylène (PP) est de formule brute $(C_3H_6)_n$, polymère léger ayant les propriétés idéales pour plusieurs applications tout spécialement sa résistivité élevée aux sels, acides et alcalins permet de multiples utilisations. Le PP, tout comme le PU, est un thermoplastique élastomère. Il existe deux familles de PP :

- Les homopolymères : même motif chimique se répétant à l'infini ex : (A.A.A.A.A.A)
- Les copolymères : mélange de deux produits différents ex:(A.B.A.B.), (A.B.B.),...

C'est la plus jeune des matières plastiques si bien qu'en quelques années, ce matériau a atteint un développement et une variété d'applications sans précédent. PP a été synthétisé en 1954 par l'équipe de Giulio Natta, de la première société de sa production sur le plan industriel.

Le PP est physiologiquement inerte et sans défaut de ce fait, il convient aussi pour le contact avec les aliments. Comme thermoplastique il sert à fabriquer des boîtes à aliments qui résistent au lave-vaisselle car sa température de fusion dépasse les 160°C.

C'est le plus rigide des polymères polyoléfiniques et il maintient cette caractéristique au-delà de 100°C. Sa résistance à l'abrasion et à la chaleur est remarquable et il possède d'excellentes caractéristiques diélectriques et d'isolation. D'autre part, Il présente une grande résistance aux pliages répétés (10 millions de flexions).

Il existe, dans le commerce, de nombreux types de PP et ses secteurs d'utilisation sont extrêmement différents, citons entre autres,

- Les articles sanitaires et appareils électroménagers, les tuyauteries,
- L'industrie des jouets et de l'automobile
- Les articles de sport et les emballages alimentaires
- Le domaine agricole
- L'industrie chimique et médicale.

Ses caractéristiques principales sont :

- Sa faible densité et sa très grande dureté
- Sa très bonne résistance à haute température
- Sa grande résistance aux agents chimiques et à la fissuration
- Son caractère thermo formable.

Tableau I-2 : Caractéristiques physico chimiques du polypropylène : [14], [15]

Densité	0,91	
Permittivité relative (constante diélectrique) : ϵ_r	50 à 1MHz	2,2 à 2,6
Angle de perte tg δ	50 ou 60 Hz	110^{-4} à 310^{-4}
	1 KHz	110^{-4} à 110^{-3}
	1MHz	110^{-4} à 510^{-3}
Température de fusion Tf (°C)	145 à 170	
Température de ramollissement (°C)	112 à 132	

1.3 Amélioration des polymères par addition de charges conductrices

Les concepteurs de matière ont vu la nécessité d'apporter des améliorations aux polymères en augmentant leur conductivité, ceci est possible en incorporant des charges conductrices aux polymères. On obtient alors des polymères chargés qui sont des composites. *Dans le cadre de notre travail nous nous intéresserons à l'influence des nano charges dans le PP ainsi que dans le PU, pour cela, il est important d'introduire cette notion de charges au sein des polymères.*

Les polymères chargés sont des enchainements de monomères, considérés à la base comme des isolants (diélectrique) utilisés en électricité et en électronique. Leur résistivité oscille généralement autour de $10^{+15} \Omega m$.

Les polymères sont souvent mélangés à de petites particules solides qui peuvent améliorer leurs propriétés et réduire leur coût : ce sont les charges. Les charges peuvent être :

- Minérales (carbonate de calcium, kaolin, talc, silice, tri hydrate d'alumine, ...),
- Métalliques (poudres d'aluminium, de cuivre, de fer, ...),
- Des sous-produits organiques (à base de bois, de riz, de blé, ...)
- Ou des composés inorganiques synthétiques.

Par ces ajouts, il est ainsi possible [16] :

- D'augmenter la résistance à l'abrasion, à la déchirure
- D'augmenter la rigidité, le module élastique et la limite élastique lorsque les particules ont beaucoup d'interactions avec le polymère
- D'augmenter la conductivité thermique
- De diminuer la dilatation thermique ou le retrait des polymères
- De diminuer le gonflement de la matrice du fait des liaisons matrice-charge
- De réduire l'effet exothermique qui se produit lors de la cuisson du polymère
- De réduire les pertes en masse
- D'améliorer la résistance au feu
- et enfin, d'augmenter la viscosité.

Les avantages procurés alors sont : [17]

- La facilité de manipulation
- La faible densité
- La large gamme de conductivité
- La résistance à la corrosion.

1.4 Facteurs influençant la stabilité des polymères chargés

Parmi les facteurs pouvant perturber la stabilité des polymères chargés, les plus fréquents sont :

- Les propriétés chimiques et physiques du polymère en tenant compte de son procédé de fabrication
- L'environnement de travail lors de la fabrication (humidité, température...)
- Les propriétés chimiques et physiques de la charge et sa concentration
- La présence d'antioxydant et de stabilisateur de lumière ou autres additifs.

Cette étude, originale, se fera avec, pour choix de nano charges, une poudre de phase MAX, en l'occurrence Ti_3SnC_2 , synthétisé au laboratoire CNRS PPRIME de Poitiers en 2007.

La particularité de cet additif est de présenter des propriétés chevauchant entre métal et céramique.

1.5 Présentation des nano charges de phase max Ti_3SnC_2

Les phases MAX proviennent des phases de Hägg, appelées phases H, connues depuis les années soixante et dont la composition chimique est M_2AX , où M est un métal de transition, A un élément des groupes IIIA et/ou IVA et X représente C et/ou N.

Malgré leur découverte relativement ancienne, les propriétés physiques de ces phases n'ont été que peu étudiées et ce n'est que depuis quelques années que des travaux systématiques de synthèse et de caractérisation ont été entrepris par une équipe américaine de l'université de Philadelphie, dirigée par le professeur Michel Barsoum[3]. Les phases MAX possèdent des propriétés mécaniques intéressantes (faible dureté mais grande rigidité). Par ailleurs, les phases MAX présentent, comme les céramiques, une bonne résistance aux acides et aux bases, de bonnes propriétés mécaniques à haute température ainsi qu'une bonne résistance à l'oxydation à haute température. Aussi, elles ont une faible masse volumique, un module d'Young élevé et un caractère réfractaire appréciable [18].

En effet, comme les carbures et les nitrures, le module de Young des phases MAX est élevé. Elles présentent de bonnes conduction électrique et thermique ce qui les place dans le domaine de conduction métallique [19], [20]

Les phases MAX sont moins dures que la plupart des céramiques et notamment que les nitrures et carbures dont elles proviennent. Du fait de leur structure lamellaire, leur dureté est également très anisotrope [21], [22].

Les phases MAX existent sous trois catégories : M_2AX , M_3AX_2 et M_4AX_3 comme le montre la représentation ci-contre. Ti_3SnC_2 représente ainsi le 2^{ème} type de phase MAX soit M_3AX_2 ou 312.

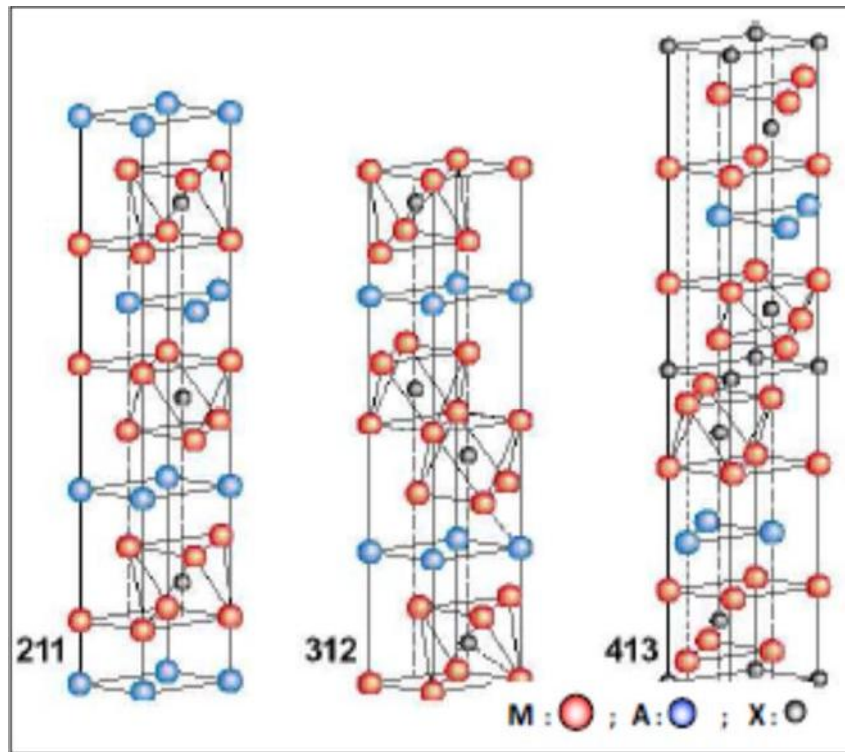


Figure I.1 :Description des mailles des phases MAX

Tableau I-3 : Caractéristiques physico chimiques des phases MAX : [19], [20]

Conductivité thermique ($W m^{-1}K^{-1}$)	$\cong 30$
Conductivité électrique ($\Omega^{-1}m^{-1}$)	$[0,3710^{+6} - 14,310^{+6}]$
Résistivité (Ωm)	$[0,0710^{-6} - 2,710^{-6}]$
Micro dureté	$\cong 9,3$

D'autre part, et afin de réaliser dans les meilleures conditions possibles, l'insertion des particules de la charge au sein du polymère concerné, le premier souci est l'homogénéisation de la répartition de ces charges à l'intérieur du polymère. Il est souvent nécessaire de faire appel à un solvant qu'il faut judicieusement choisir.

1.6 Choix du solvant approprié à la dissolution des polymères utilisés

Tout solvant peut être choisi parmi un large éventail de produits ayant pour mission de solubiliser, entre autres, les polymères. Cependant, ce choix doit être judicieusement réalisé selon l'utilisation visée.

Dans notre cas, le solvant utilisé pour dissoudre le PU est le cyclohexanol qui est un composé organique de la famille des alcools, de formule brute $C_6H_{12}O$. Il possède le même type de réactivité que la plupart des alcools secondaires [23], [24]. Il réagit notamment avec les acides organiques, les acides halogénés et avec les polymères. C'est un produit relativement stable cependant, chauffé en tube scellé vers $440^{\circ}C$, il se décompose partiellement en hydrogène et cyclohexanone. D'autre part, les oxydants puissants tels que l'acide nitrique ou le permanganate de potassium en milieu alcalin le transforment en acide adipique avec réaction pouvant être violente. Les métaux usuels, quant à eux, ne sont pas attaqués par le cyclohexanol.

A la température ambiante, le cyclohexanol pur se présente sous forme de cristaux incolores hygroscopiques ou de liquide sirupeux incolore. L'odeur du produit rappelle celle du camphre, elle est décelable dès la concentration de 0,15 ppm. Il est soluble dans l'eau (3,6 % en poids à $20^{\circ}C$) et forme avec elle un azéotrope (à 80 % d'eau) qui bout à $97,8^{\circ}C$ à la pression atmosphérique. Il est miscible à la plupart des solvants organiques. C'est un bon solvant des graisses, des huiles, des résines naturelles ou synthétiques (cellulosiques, polyoléfines, ...).

Tableau I-4 : Caractéristiques physico chimiques du cyclohexanol : [25 à 34]

Substance	Fiche technique (ou signalétique)	
	à $25^{\circ}C$ et 101,3 kPa (conditions standards)	
Cyclohexanol	N° d'indentification	108-93-0
	Etat Physique	Solide ou liquide
	Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)	100,16
	Point de fusion ($^{\circ}C$)	25,5 à 25,9
	Point d'ébullition ($^{\circ}C$)	160 à 162
	Densité	0,95

Le choix des matériaux étant réalisés, il s'agit de comprendre à quoi s'attendre en dispersant des nano charges au sein d'un polymère. Pour ce faire, il est nécessaire de tester nos échantillons ainsi obtenus, soient PP+Ti₃SnC₂ et PU+ Ti₃SnC₂.

En fait, comme tout polymère, PP et PU sont considérés comme des isolants électriques. En les nano chargeant, il se pourrait qu'on observe un changement de comportement électrique. Pour cela, il sera nécessaire de mesurer la capacité, les pertes diélectriques, la permittivité et la conductivité des échantillons utilisés. Par conséquent, il est utile de rappeler quelques notions théoriques concernant les diélectriques.

I.7 Matériaux diélectriques et leurs propriétés

Contrairement aux métaux, les matériaux diélectriques possèdent des charges électriques localisées qui ne peuvent se déplacer que très faiblement par rapport à leur position d'équilibre [35]. Autrement dit, ce sont des matériaux qui ne peuvent pas conduire le courant électrique. Ainsi ils sont assimilés à des corps électriquement isolants [36], ce qui se traduit par une résistivité électrique très élevée, allant de 10^{+8} à $10^{+16} \Omega \text{ m}$ [37]

Un diélectrique est caractérisé par sa permittivité relative (ϵ_r) appelée aussi constante diélectrique.

La permittivité relative, quant à elle est calculée par rapport à la permittivité du vide. Quelle que soit la classe à laquelle appartient un matériau diélectrique, celui-ci est caractérisé par quatre grandeurs :

- La constante diélectrique,
- Les pertes diélectriques,
- Le coefficient de température,
- La résistivité d'isolement.

I.7.1 Constante diélectrique

La constante diélectrique ϵ_r , appelée aussi permittivité relative est intrinsèque au matériau. Sa valeur varie avec la température et la fréquence, ainsi elle est liée aux phénomènes de polarisation du dipôle électrique.

Cette permittivité est définie par rapport à celle du vide par la relation (I-2) :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{et} \quad \epsilon = \frac{\epsilon_r \times \epsilon_0}{1} \dots\dots\dots(I-2) [38]$$

où,

C: capacité en (F),

S : surface des électrodes (m^2)

e: épaisseur du diélectrique en (m)

ϵ_0 : permittivité absolue du vide : $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$.

I.7.2 Pertes diélectriques

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique [37], [39]. Cette énergie est de la forme :

$$E = V \times I \times \cos(\varphi) \dots \dots \dots (I-3)$$

Φ représente le déphasage entre la tension alternative appliquée V et l'intensité I

Dans le cas d'un diélectrique parfait, le déphasage entre tension et intensité est égal à 90° et la valeur de l'énergie dissipée vaut zéro.

La notion de pertes diélectriques peut être classiquement introduite en utilisant le diagramme de Fresnel comme illustré sur la figure I.2. Ce diagramme met en relation l'intensité et la tension appliquées aux bornes d'un condensateur, afin de mettre en évidence le déphasage existant entre ces deux grandeurs.

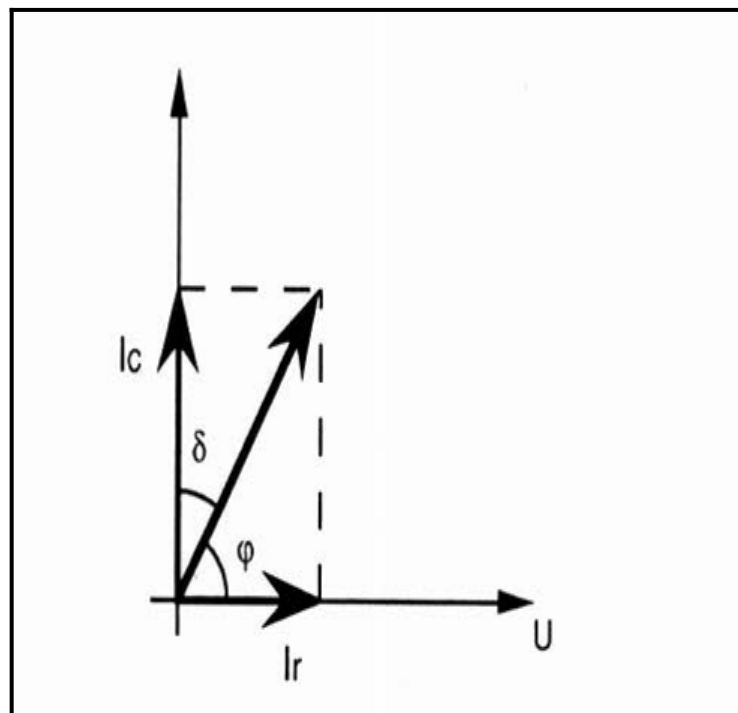


Figure I.2: Diagramme de Fresnel

I.7.3 Conductivité électrique

La conductivité électrique est donnée par la relation :

$$\sigma = \sigma_0 \times \epsilon'' = \sigma_0 \times \epsilon_0 \times \omega \times \tan \delta \dots \dots \dots (I-4) \quad [40]$$

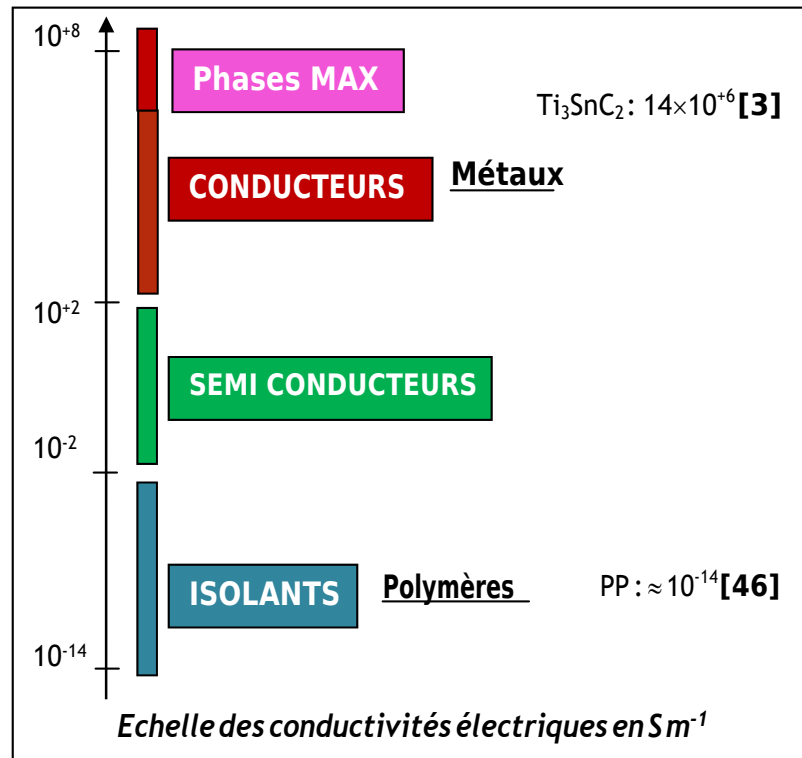
avec,

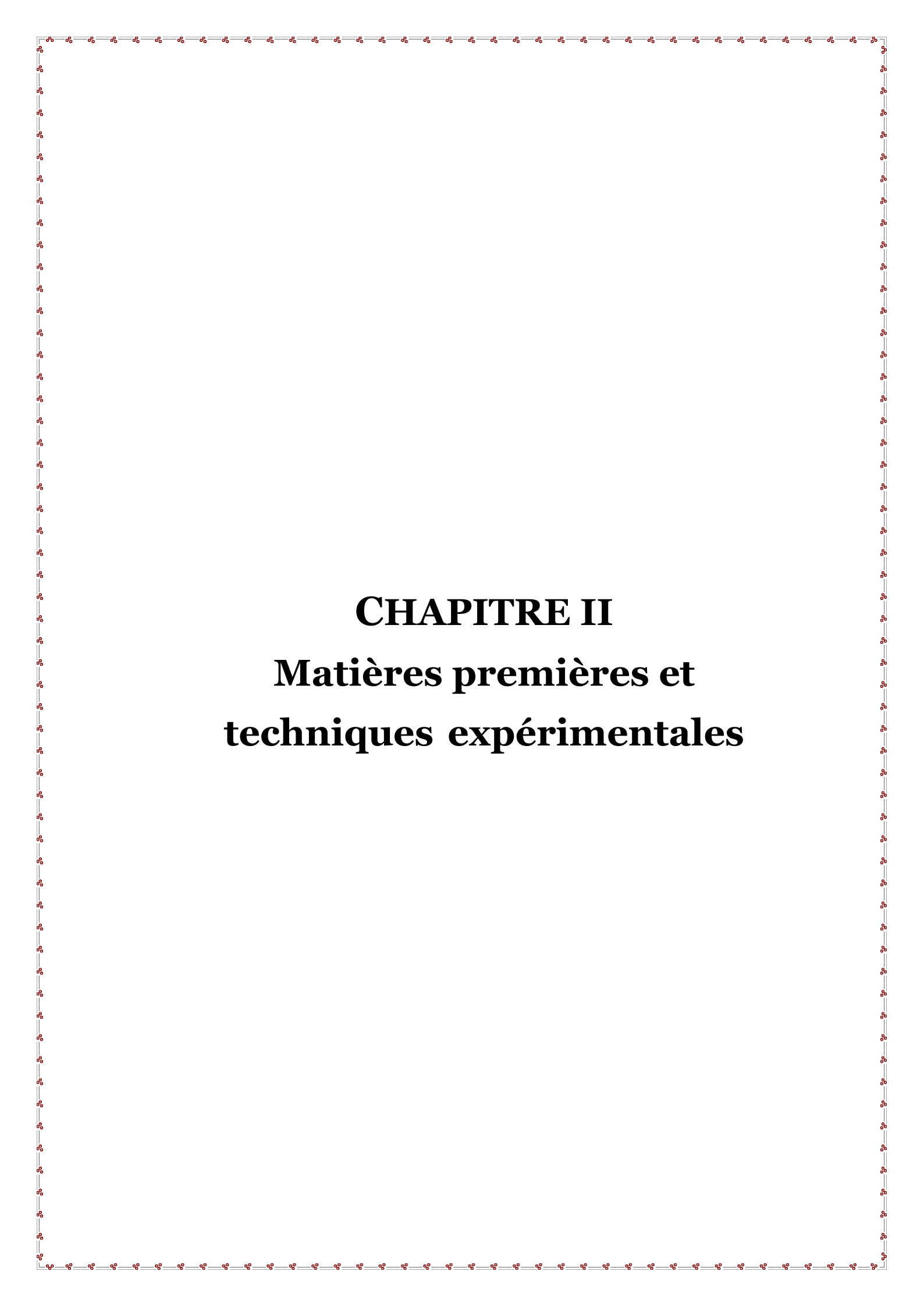
ω : pulsation de la fréquence donnée par $\omega = 2\pi f$, en rad s^{-1}

$\tan \delta$: tangente de l'angle de perte.

Enfin, toutes ces notions peuvent aussi être étudiées en faisant varier la température.

A titre indicatif, le diagramme suivant donne une échelle des valeurs de la conductivité électrique des matériaux en Siemens / mètre.





CHAPITRE II

Matières premières et techniques expérimentales

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les méthodes expérimentales que nous avons exploitées pour mener à bien notre étude. Cela passe par une présentation des produits chimiques suivie d'une description des dispositifs expérimentaux. Nous décrivons ensuite les techniques d'analyse et les méthodes de caractérisation mises en œuvre.

II.1 Matières premières et mode opératoire

Les matériaux utilisés sont les polymères "Polyuréthane" noté PU et "Polypropylène" noté PP qui joueront l'un après l'autre, le rôle de matrice, la phase MAX " Ti_3SnC_2 " [3], jouera le rôle de renfort pour nos composites.

II.1.1 Cas de la matrice polyuréthane PU

PU étant sous forme de granulés et Ti_3SnC_2 sous forme de poudre, afin que le mélange soit intime, il est nécessaire de dissoudre le PU dans un solvant approprié. Notre choix s'est porté sur le cyclohexanol, il est justifié par la facilité d'emploi de celui-ci qui ne nécessite ni une montée importante en température ni aucune autre préparation spécifique.

- PU
- Ti_3SnC_2
- Cyclohexanol

II.1.1 a- Mode opératoire

Les échantillons seront préparés comme suit :

- a) Dissolution de 1,5 g de PU dans 20 ml de solvant
- b) Agitation magnétique pendant 1 heure à 80°C sous la hotte
(ou 1h30 au sein d'un dessiccateur)
- c) Introduction de la masse "m" de poudre de phase MAX dans la solution
- d) Agitation magnétique de la solution, pendant 30 mn
- e) Transfert de la solution dans des boîtes de Pétri
- f) Séchage à l'air pendant 24 h sous la hotte (ou 48h au sein d'un dessiccateur)
- g) Séchage dans l'étuve pendant 24 h à 80°C
- h) A l'aide d'une pince, récupération du produit séché qui se présente comme un film
- i) Séchage des films dans l'étuve pendant 3 h à 120°C
- j) Découpe de carrés de 1cm² dans les films obtenus en vue de :
 - La métallisation pour la spectroscopie d'impédance (SI)
 - L'observation au microscope optique
 - L'analyse par diffraction des rayons-X (DRX).

II.1.1 b-Protocole expérimental

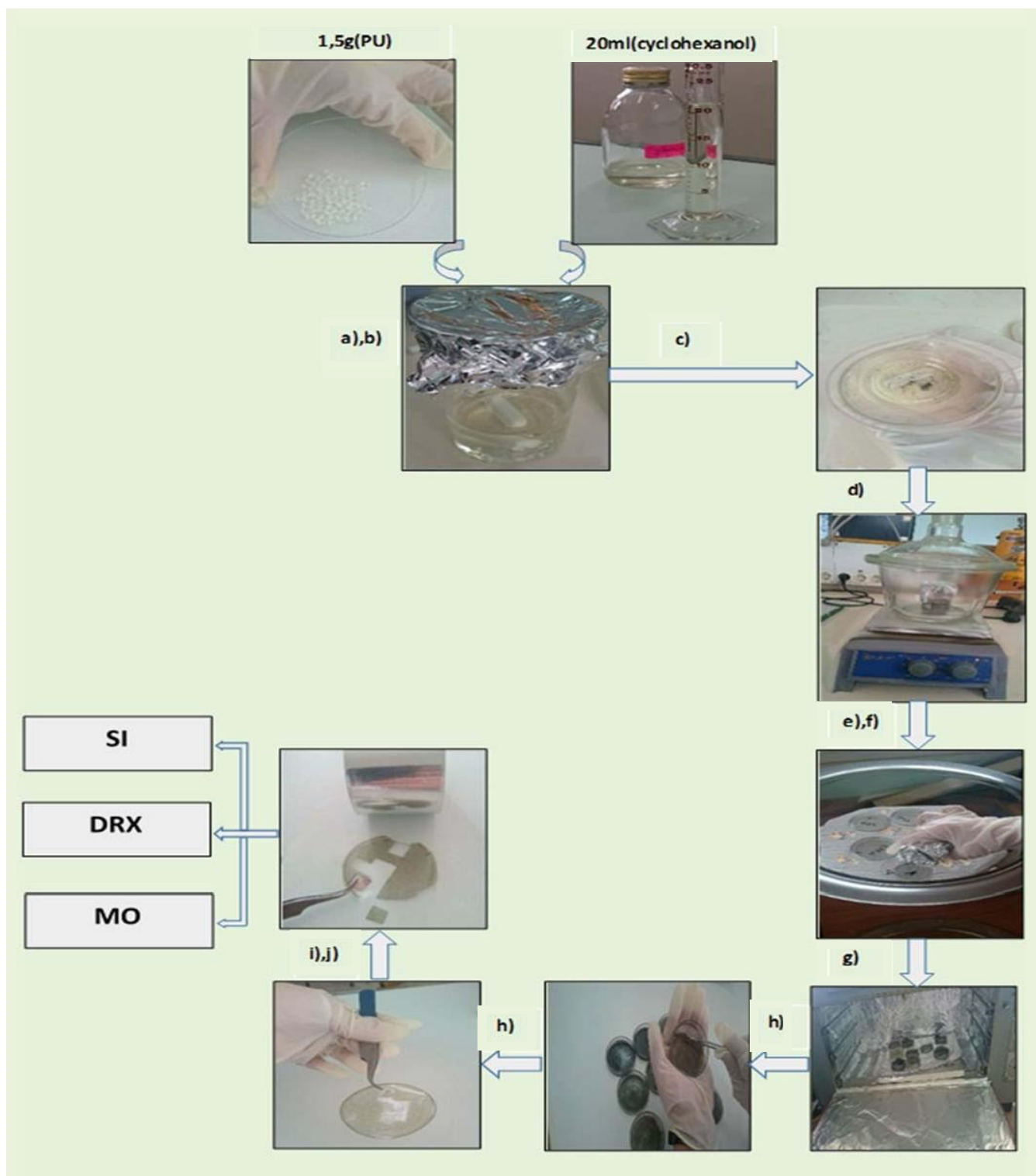


Figure II-1 : Protocole expérimentale du composite PU+Ti₃SnC₂

II.1.2 Cas de la matrice polypropylène PP

Dans le cas du PP le solvant, Diméthyle Formamide (DMF) utilisé a été sans effet pour dissoudre celui-ci qui se présente en granulés solides, les particules de la charge se présentant en poudre. En revanche, le mélange a été correctement réalisé juste en ramollissant PP sous l'effet de la chaleur et en y incorporant la poudre de phase MAX.

- PP
- Ti_3SnC_2

II.1.2 a- Mode opératoire

Les échantillons seront préparés comme suit :

- a) Ramollissement dans une boîte de Pétri, de 1,5g de PP sur une plaque chauffante jusqu'à 175°C
- b) Incorporation de "m" g de Ti_3SnC_2
- c) Application d'un poids pour aplatir et dégazer le mélange
- d) Refroidissement du mélange à l'air libre près de 5 minutes
- e) Récupération à l'aide d'une pince, du film obtenu
- f) Découpe de carrés de 1cm^2 dans les films obtenus en vue de :
 - La métallisation pour la spectroscopie d'impédance (SI)
 - L'observation au microscope optique
 - L'analyse par diffraction des rayons-X (DRX).

I.1.2 b- Protocole expérimental

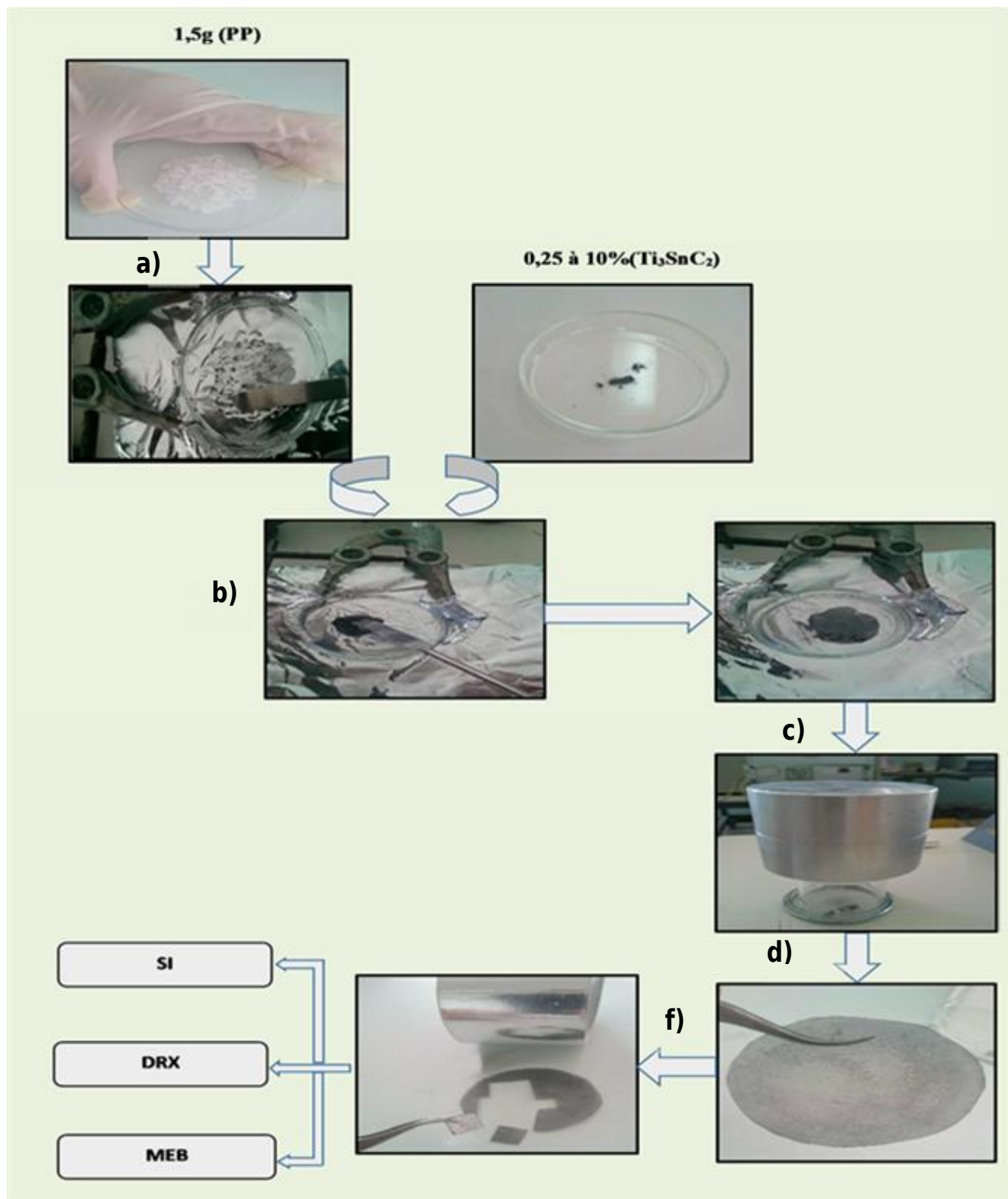


Figure II-2: Protocole expérimental du composite PP+Ti₃SnC₂

II.2. Techniques expérimentales

Les composites (PU+ Ti_3SnC_2) et (PP+ Ti_3SnC_2), une fois préparés sont soumis à des tests de :

- Spectroscopie d'Impédance (SI)
- Diffractions des Rayons –X (DRX)
- Microscopie Optique (MO)

II.2.1 Spectroscopie d'Impédance

L'impédance est une technique de caractérisation qui permet l'obtention d'informations parmi lesquelles la capacité électrique d'un matériau, les pertes diélectriques,

Pour notre analyse, une préparation préalable des échantillons est nécessaire. Les films sont découpés en carrés de 1cm^2 de section, puis métallisés avec de l'aluminium autocollant et placés entre des électrodes de l'appareil.

Nous avons appliqué des fréquences et avons obtenu les capacités et les pertes relatives à chaque échantillon. Ces valeurs nous permettront ultérieurement de calculer respectivement la permittivité relative ainsi que la conductivité électrique de nos matériaux composites.

Le dispositif utilisé est un impédance mètre de type HP 4278 A fournissant une gamme de fréquences s'étalant de 10^{+2} à 10^{+6} Hz et une tension maximale de 3V.



Figure II-3: Image de l'impédance -mètre

II.2.2 Diffraction des Rayons –X (DRX)

La diffraction des rayons X est l'une des méthodes d'analyse physique les plus utilisées, elle permet de connaître la structure cristalline d'un matériau. En outre, elle autorise l'identification des différentes phases constitutives du matériau analysé du fait de sa haute sensibilité aux changements affectant la maille élémentaire.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction d'un faisceau de RX de longueur d'onde donnée et les atomes ou le groupement d'atomes qui sont distribués de manière périodique dans l'espace tridimensionnel du réseau cristallin.

Les radiations en phase, émises par des plans atomiques, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté [4].

La condition de diffraction impose que les faisceaux diffractés soient en phase [41].

Cette technique basée sur la relation de Bragg, permet notamment de comprendre comment les atomes sont organisés dans la matière.

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Où :

n : nombre entier,

λ : longueur d'onde du faisceau des RX ,généralement le cuivre ($\lambda=1.5406\text{nm}$),

d : distance inter-réticulaire entre deux plans successifs,

θ : angle de diffraction.

II.2.3 Microscopie optique (MO)[42]

La microscopie optique montre, selon le cas :

- la taille et la forme des cristallites (ou des grains),
- la répartition des phases,
- la direction des lignes de glissement (intersection des plans de glissement avec la surface),
- la déformation plastique et les dislocations, dans le cas d'un matériau déformé.

L'observation simple par microscopie optique ne donne pas de renseignement particulier hormis l'état de surface (aspérités, fissures).

Les échantillons à observer ont souvent besoin d'un polissage et d'une attaque chimique suivie d'un bain à ultra-sons, afin de révéler les joints de grains.

L'appareil utilisé pour observer nos échantillons est un microscope métallographique de type H. U. N. D. WETZLAR. Il permet quatre grossissements différents 40, 100, 200 et 400. Il est équipé d'une caméra, d'un système d'acquisition et de traitement d'images PICED CORA.

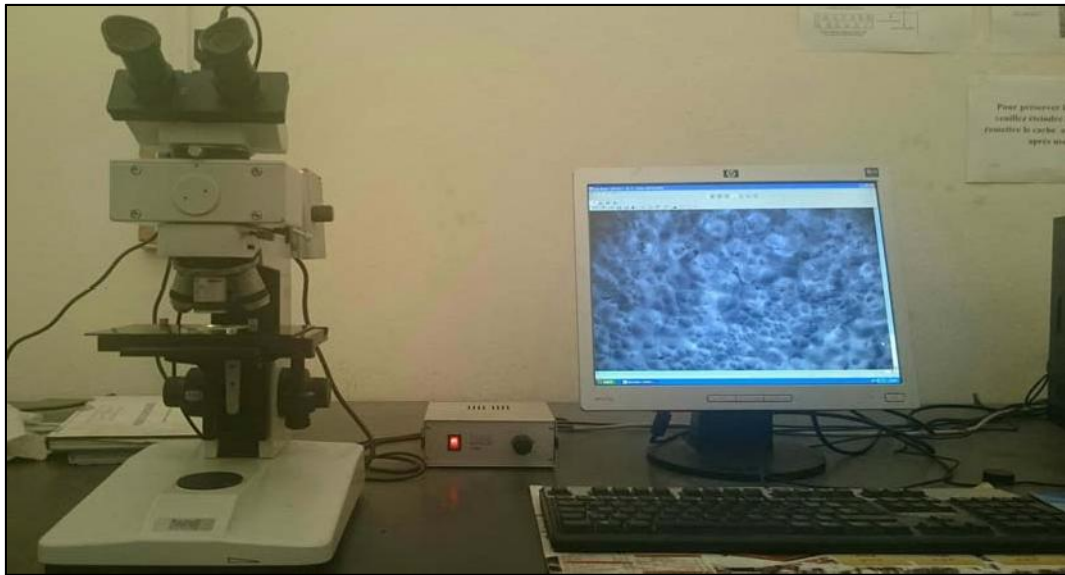
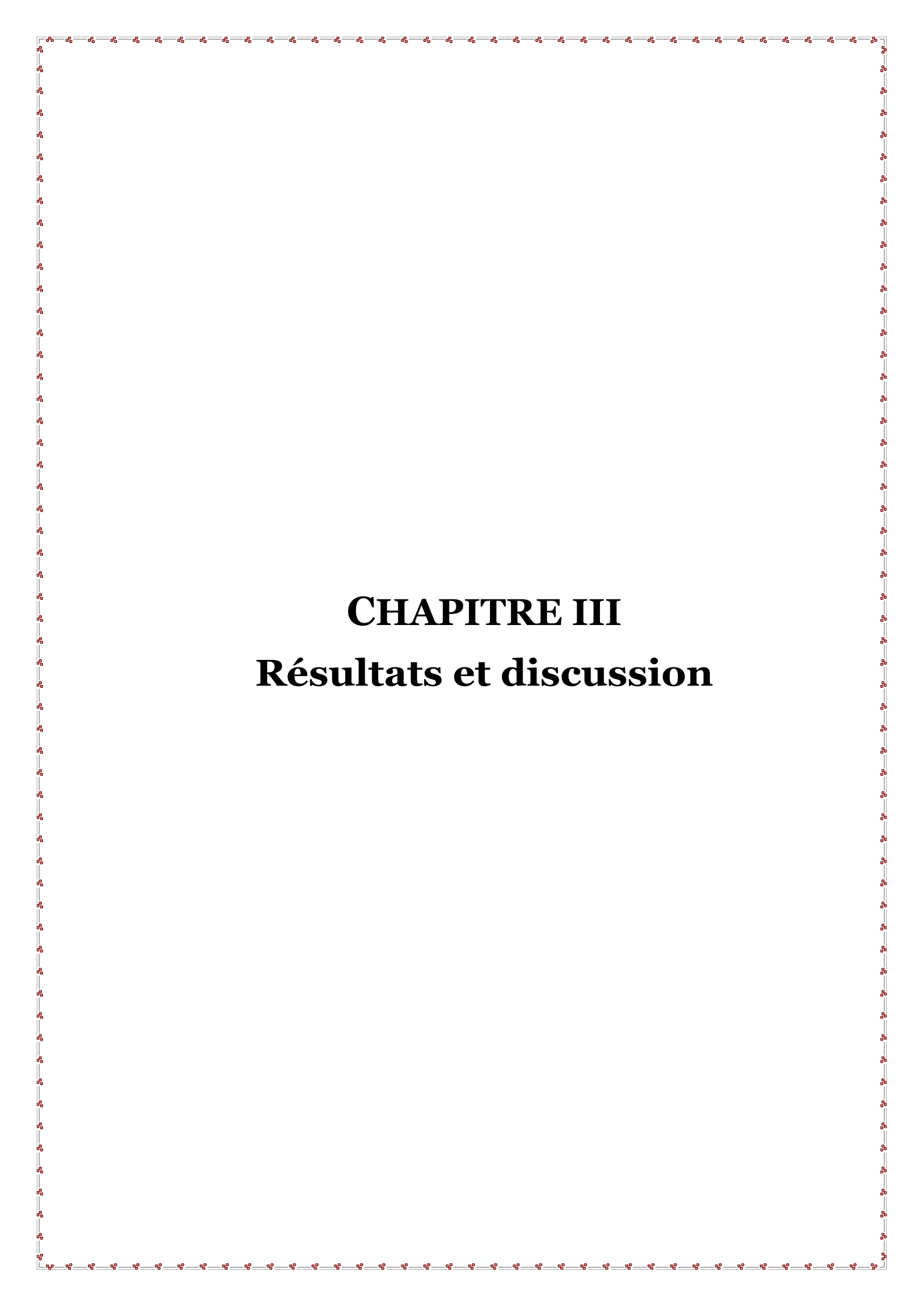


Figure II- 4:*Image du microscope optique*



CHAPITRE III

Résultats et discussion

Ce troisième chapitre est consacré à la réalisation expérimentale de notre étude et à la discussion des éventuels résultats obtenus.

Il décrit en premier lieu les calculs réalisés afin d'obtenir les différentes compositions formant chacun des composites en partant des produits de base PP, PU et Ti_3SnC_2 . Suivront alors, les deux protocoles de synthèse qui produiront les composites sous la forme de films. Les films ainsi obtenus seront analysés par diffraction des rayons-X avant et après le dopage puis observés par microscopie optique.

Les films, préalablement métallisés seront ensuite testés par spectroscopie d'impédance afin d'étudier :

- d'une part, leurs propriétés diélectriques, en l'occurrence la capacité, les pertes et la permittivité
- et d'autre part, leurs propriétés électriques en nous limitant à la détermination de la conductivité.

III.1 Elaboration des différentes compositions

Les composites utilisés sont formés de PU et de PP auxquels nous avons incorporé respectivement la phase MAX sous forme pulvérulente.

Les compositions massiques correspondant aux différents échantillons sont déterminées par la relation :

$$\begin{array}{ccc} 1,5\text{g (PP)} & \longrightarrow & 100\% \\ x \text{ g (Ti}_3\text{SnC}_2\text{)} & \longrightarrow & m\% \end{array}$$

$$\square(\square) = \frac{\square, \square}{\square \square \square \times \square}$$

Les valeurs des compositions obtenues sont consignées au tableau III-1 ci-contre.

Tableau III-1: Récapitulatif des différentes compositions

Matrices	Nano charges(Ti_3SnC_2)	
	% <i>massique</i>	<i>Masse (g)</i>
PU (1.50 g)	0.00	0.00
	0.50	0.0075
	0.75	0.0112
	1.00	0.015
	3.00	0.045
	5.00	0.075
	10.00	0.150

PP (1.50 g)	% massique	Masse (g)
	0.00	0.00
	0.25	0.003
	0.5	0.0075
	0.75	0.0112
	1.00	0.150
	3.00	0.045
	5.00	0.075
	10.00	0.150

III.2 Diffraction des rayons-X avant et après dopage

Les matières premières pures PP, PU et Ti_3SnC_2 puis dopées $\text{PP}+0,75\%\text{Ti}_3\text{SnC}_2$ et $\text{PU}+0,75\%\text{Ti}_3\text{SnC}_2$ ont été analysés par diffraction de rayons-X afin de vérifier la présence, des pics de diffraction des produits utilisés ainsi que, l'absence d'inclusion indésirable.

III.2.1 Cas de la phase Ti_3SnC_2

La figure III-1 ci-dessous montre que les pics de diffraction des rayons X sont attribués à la phase MAX Ti_3SnC_2 ainsi qu'aux phases FeSn_2 , FeSn , TiC et Sn . En fait, cette phase MAX, nouvellement synthétisée, n'a pas d'existence sans ces phases. Il a été montré [3] que sans fer, seule la phase MAX 211 (Ti_2SnC) est synthétisée.

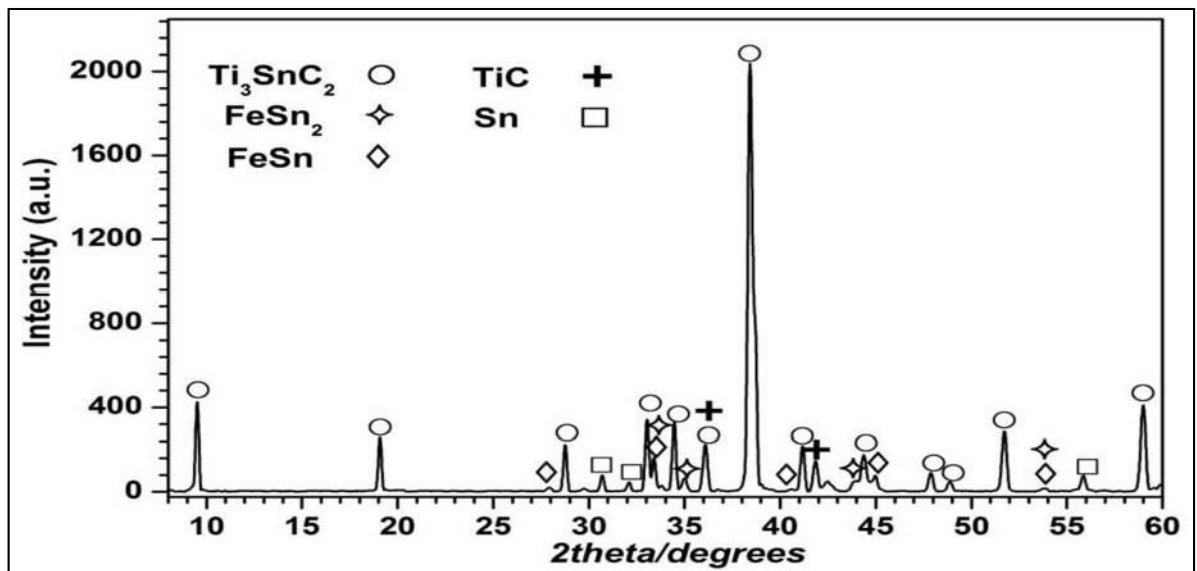


Figure III-1 : Diffractogramme de Ti_3SnC_2 pur

III.2.2 Cas de la matrice PP

La figure III-2 ci-dessous montre que les pics de diffraction des rayons-X coïncident avec ceux du PP [43]. Le polymère utilisé est donc pur et ne contient aucune autre trace susceptible d'être décelée par l'appareil.

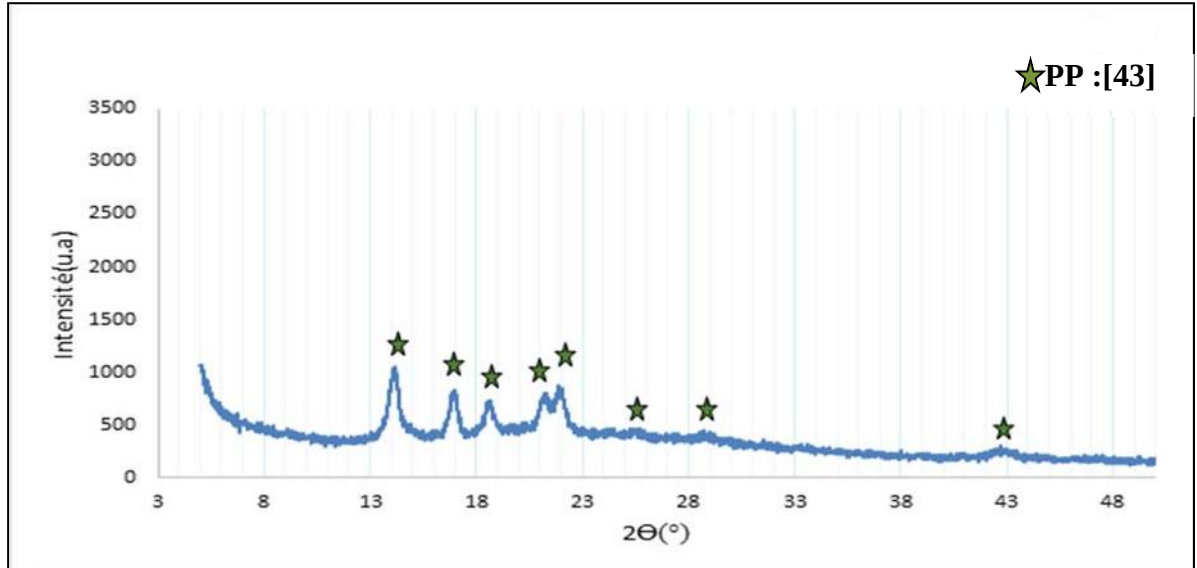


Figure III-2 : Diffractogramme de PP pur

Suite à l'insertion des nanocharges de phase MAX (cf. figure III-3), nous remarquons que les pics de DRX relatifs au PP se superposent avec ceux, donnés par les tables JCPDS. Aux angles $2\theta = 39.5^\circ$ et 40.5° , nous constatons l'apparition de deux nouveaux pics qui correspondent à la phase MAX Ti_3SnC_2 (cf. figure III-1).

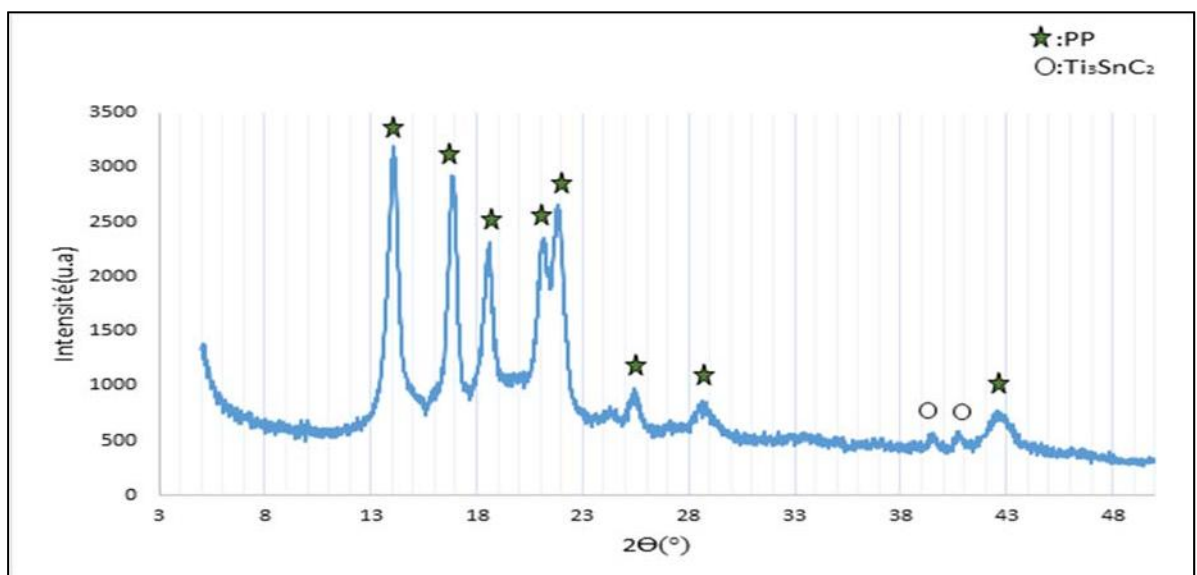


Figure III-3 : Diffractogramme de PP dopé

III.2.3 Cas de la matrice PU

La figure III-4 ci-dessous représente les pics de diffraction des rayons X relatifs au PU et montre que la phase est pure [44].

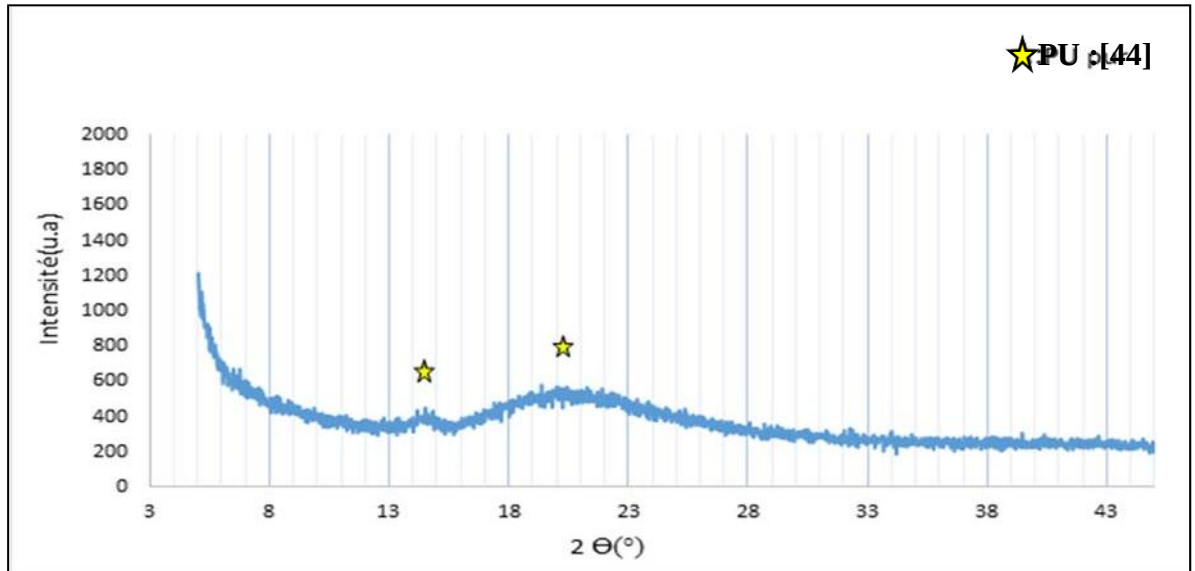


Figure III-4 : Diffractogramme de PU pur

Le PU dopé montre l'apparition des deux pics de Ti_3SnC_2 aux mêmes angles soient $2\theta = 39.5^\circ$ et 40.5° .

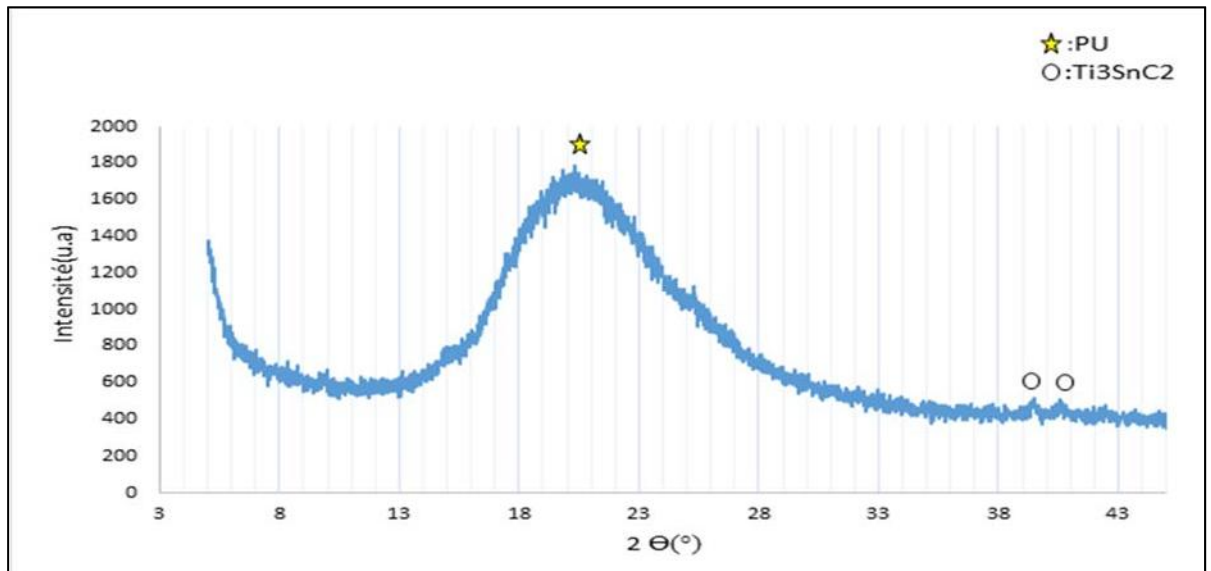


Figure III-5 : Diffractogramme de PU dopé

Les figures III-1 à III-5 montrent que les matières premières utilisées avant et après dopage sont bien constituées respectivement des pics relatifs à PP, PU ainsi qu'aux polymères chargés de 0,75% en masse de la phase MAX Ti_3SnC_2 .

III.3 Micrographie optique (MO) avant et après dopage

Les figures III-6 à III-9 montrent des images des matrices pures puis dopées.

La microscopie optique n'apporte pas beaucoup d'informations mais on peut observer la morphologie des matrices et des composites.

Les figures III-6 et III-7, relatives à PP avant et après dopage, révèlent, pour le même grossissement, pour la 1^{ère}, une organisation assez dense et une impression de cloques de tailles diverses. En revanche, dans la 2^{ème}, des agrégats de répartition très serrée laissent même entrevoir des formes sphéroïdales.

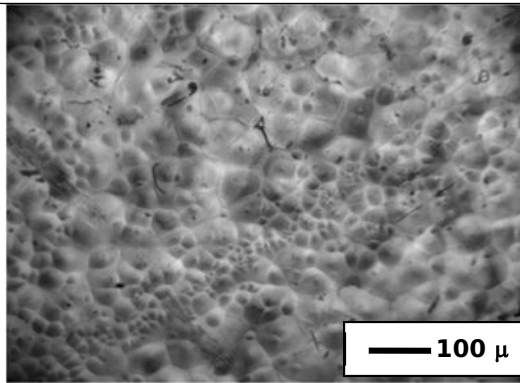


Figure III-6 : Image MO de PP pur

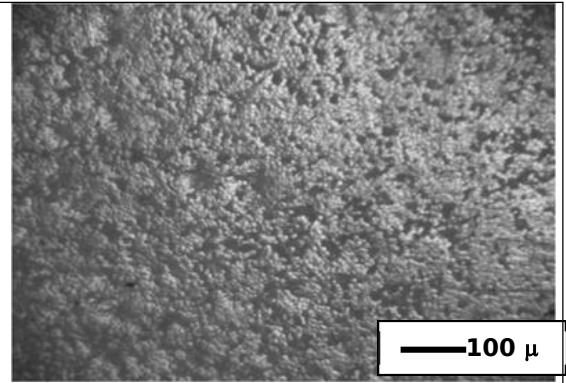


Figure III-7 : Image MO de PP + 0,75% Ti_3SnC_2

Les figures III-8 et III-9, relatives à PU avant et après dopage, montrent, pour le même grossissement, et à l'inverse du cas de PP, une microstructure plus fondue autant dans la figure III-8 que III-9. Il faut rappeler que le mode opératoire d'élaboration des deux composites étant différents, il semblerait que la dissolution du PU ait gardé une structure amorphe après l'évaporation du solvant et le séchage des films.

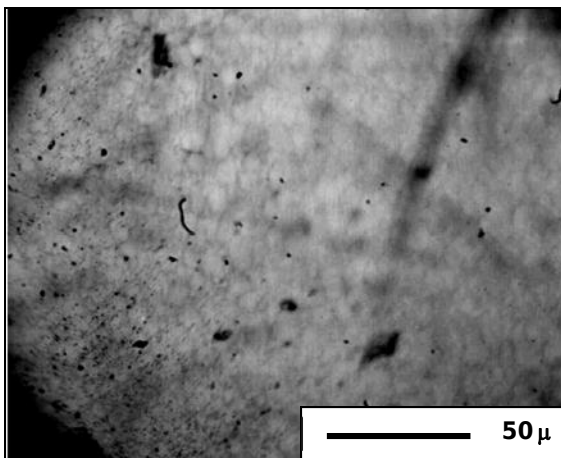


Figure III-8 : Image MO de PU pur

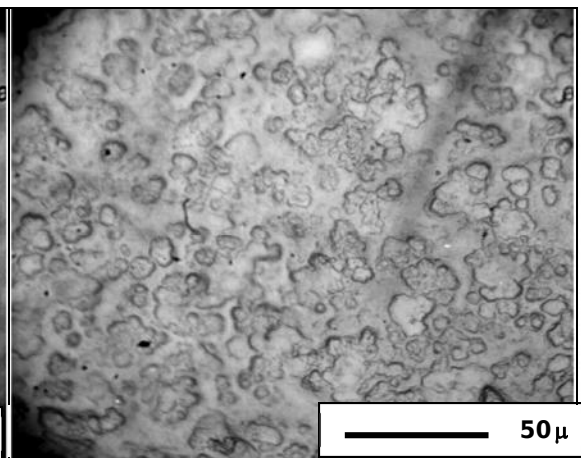


Figure III-9 : Image MO de PU + 0,75% Ti_3SnC_2

III.4 Résultats obtenus par impédance-mètre

Suite aux mesures réalisées par impédance sur les composites à base de polymères nanochargés, en l'occurrence PP + Ti_3SnC_2 et PU + Ti_3SnC_2 , les résultats obtenus sont exploités et représentés sur des graphes tracés à l'aide du logiciel graphique Excel.

En ce qui concerne les propriétés diélectriques, les valeurs des capacités et des pertes sont directement données par l'appareil qui les affiche sur son écran alors que les valeurs des permittivités sont calculées par les formules délivrées au paragraphe I-7.1, page 9 du chapitre I.

En revanche, pour l'évaluation de la propriété électrique étudiée, soit les conductivités, elles sont déterminées par un calcul préalable à partir des formules mentionnées au paragraphe 1-7.3, page 9 du chapitre I.

III.4.1 Cas du composite PP + Ti_3SnC_2

Les échantillons métallisés sont placés entre les électrodes du spectroscope à impédance. En appliquant des fréquences allant de 100 à 10^6 Hz, on obtient un signal correspondant aux valeurs de la capacité et des pertes affectées à chacune des compositions choisies (0 à 10%).

Le tableau ci-dessous regroupe les différents résultats.

Tableau III-2 : Valeurs des capacités et des pertes diélectriques des différentes compositions

1.5g PP + (X)g Ti_3SnC_2		Fréquence (Hz)										Fréquence (KHz)			
		100	120	150	200	250	300	400	500	600	800	1	10	100	1000
Echantillon 0%(e=0,25mm)	Capacité (pF)	7,04	11,795	6,796	6,945	6,517	7,016	7,03	7,053	7,06	7,067	7,068	7,103	7,065	6,986
	pertes	0,006	7	0,023	0,006	0,069	0,008	0,004	0,005	0,006	0,005	0,004	0,003	0,006	0,01
Echantillon 0,25%(e=0,59mm)	Capacité (pF)	11,795	11,79	12,122	12,122	11,976	12,231	12,275	12,305	12,321	12,354	12,352	12,423	12,443	12,438
	pertes	0,004	0,001	0,014	0,015	0,016	0,008	0,006	0,004	0,003	0,003	0,002	0,0006	0,0001	0,0003
Echantillon 0,5%(e=0,5mm)	Capacité (pF)	12,151	12,253	12,358	12,438	12,703	12,541	12,572	12,61	12,625	12,646	12,653	12,711	12,73	12,721
	pertes	0,003	0,005	0,007	0,004	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,001	0,0003	0,0007	0,0003	0,0007
Echantillon 0,75%(e=0,5mm)	Capacité (pF)	13,059	13,08	13,253	13,235	13,201	13,422	13,44	13,47	13,488	13,504	13,504	13,569	13,578	13,563
	pertes	0,002	0,002	0,003	0,005	0,018	0,005	0,003	0,003	0,003	0,002	0,001	0,0004	0,0006	0,001
Echantillon 1%(e=0,2mm)	Capacité (pF)	10,568	10,271	10,72	10,722	11,13	10,777	10,794	10,818	10,819	10,822	10,821	10,813	10,732	10,577
	pertes	0,004	0,03	0,017	0,009	0,048	0,003	0,006	0,005	0,005	0,005	0,005	0,004	0,008	0,013
Echantillon 2%(e=0,25mm)	Capacité (pF)	6,725	6,82	6,835	6,835	6,251	6,929	6,944	6,961	6,972	6,976	6,973	6,995	6,946	6,87
	pertes	0,171	0,167	0,145	0,081	0,081	0,067	0,05	0,04	0,035	0,028	0,022	0,005	0,006	0,01
Echantillon 3%(e=0,3mm)	Capacité (pF)	7,105	7,221	7,388	7,275	7,986	7,321	7,346	7,377	7,376	7,886	7,39	7,352	7,309	7,226
	pertes	0,003	0,019	0,016	0,008	0,037	0,007	0,005	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,006	0,01
Echantillon 5%(e=0,25mm)	Capacité (pF)	6,646	6,925	6,697	6,816	7,414	6,856	6,881	6,886	6,899	6,908	6,906	6,907	6,855	6,774
	pertes	0,002	0,036	0,026	0,003	0,051	0,008	0,007	0,007	0,006	0,006	0,005	0,005	0,007	0,01
Echantillon 10%(e=0,3mm)	Capacité (pF)	6,268	6,573	6,358	6,528	7,083	6,552	6,605	6,607	6,62	6,63	6,628	6,625	6,568	6,492
	pertes	0,0004	0,019	0,018	0,005	0,082	0,005	0,009	0,005	0,005	0,006	0,005	0,005	0,007	0,01

III.4.1 a –Capacité perte diélectrique du composite PP + Ti_3SnC_2

Le graphe de la figure III-10 représente les capacités obtenues pour chaque composition (PP+X% Ti_3SnC_2) en fonction de la fréquence appliquée.

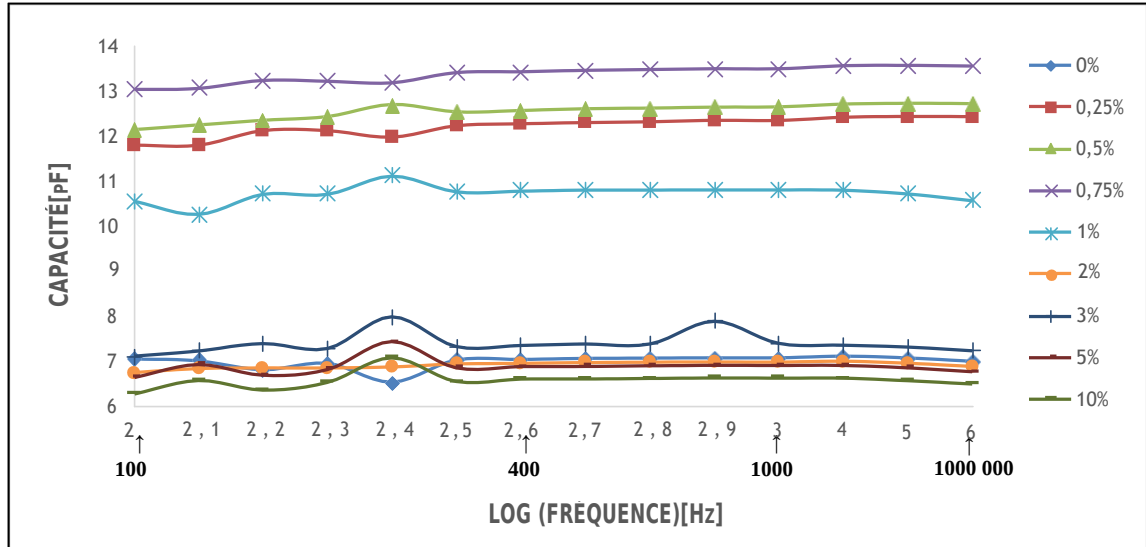


Figure III-10 : Variation de la capacité de PP avec l'ajout de Ti_3SnC_2 , en fonction de la fréquence, à la température ambiante.

- A l'exception de quelques valeurs probablement erronées, les courbes ont pratiquement la même allure, de forme polynomiale à très faible ordre.

Pour les compositions 0, 2, 3, 5 et 10% Ti_3SnC_2 , les capacités varient globalement entre 6 et 7 pF tandis que pour les compositions 0,25, 0,5, 0,75 et 1% Ti_3SnC_2 , les capacités augmentent sensiblement et se placent entre 10 et 13 pF.

Notons que la valeur de la capacité maximale de 13 pF est attribuée à la composition PP+0,75% Ti_3SnC_2 .

- Les variations des pertes diélectriques en fonction des fréquences appliquées, sont représentées sur la figure III-11 suivante :

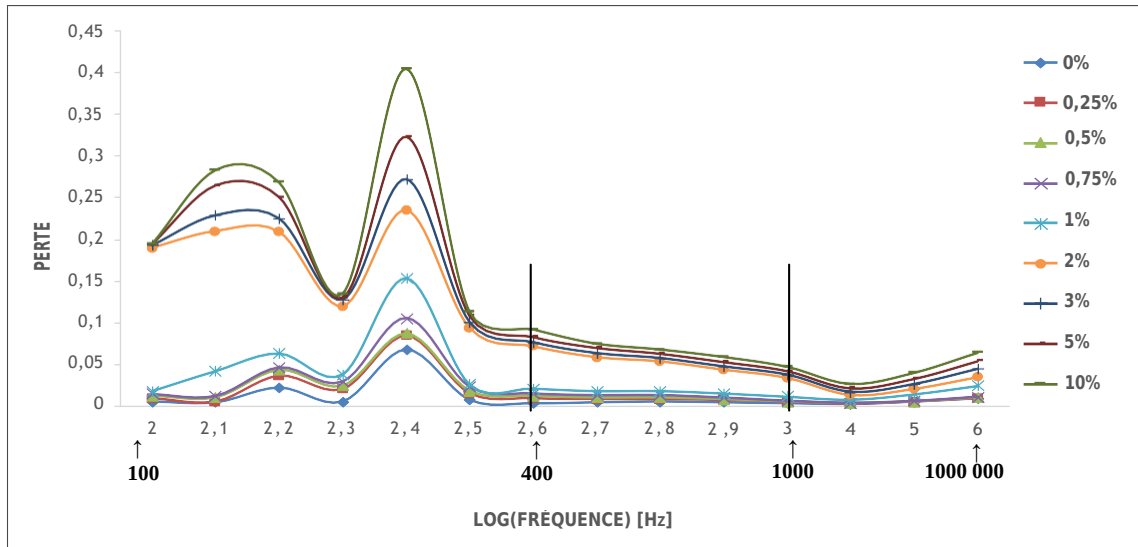


Figure III-11 : Variation des pertes diélectriques de PP avec l'ajout de Ti_3SnC_2 , en fonction de la fréquence, à la température ambiante.

La variation des pertes diélectriques est différente selon les zones de fréquences qui peuvent être réparties en basses [100-400 Hz] et hautes fréquences [400- 10^6 Hz].

En effet, aux basses fréquences, ces valeurs augmentent avec l'augmentation du dopage. En revanche, aux hautes fréquences, nous pouvons constater deux zones distinctes où les pertes semblent stabilisées, au départ, du fait que les courbes prennent une allure quasi rectiligne puis vers 1000 Hz, et au-delà, quelle que soit la composition, les pertes conservent la même allure, passant cette fois-ci par un minimum et se redressant pour augmenter.

III.4.1b - Permittivité diélectrique du composite PP + Ti_3SnC_2

Pour la détermination de la permittivité et de la conductivité, les calculs ont été faits au préalable, les tableaux de valeurs obtenues suite à ces différents calculs sont regroupés en annexe, page A.

La figure III-12 représente les variations de la permittivité en fonction de la variation de fréquence.

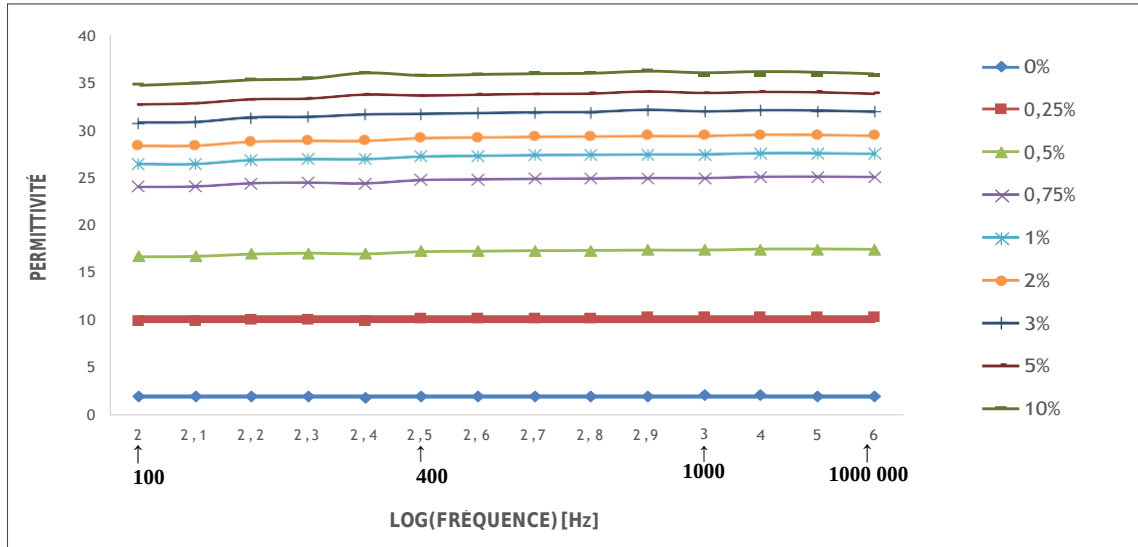


Figure III-12 : Variation de la permittivité de PP avec l'ajout de Ti_3SnC_2 , en fonction de la fréquence, à la température ambiante.

Les courbes de la permittivité ont une allure globalement monotone autant pour les basses que les hautes fréquences. La permittivité est proportionnelle à la composition. Par ailleurs, notons que les valeurs de la permittivité de PP pur sont comprises entre [1,84 et 2] conformément aux données de la littérature [14] [15].

III.4.1 c – Conductivité électrique du composite PP + Ti_3SnC_2

La figure III-13 ci-dessous montre la variation de la conductivité des composites PP+ Ti_3SnC_2 en fonction de la fréquence.

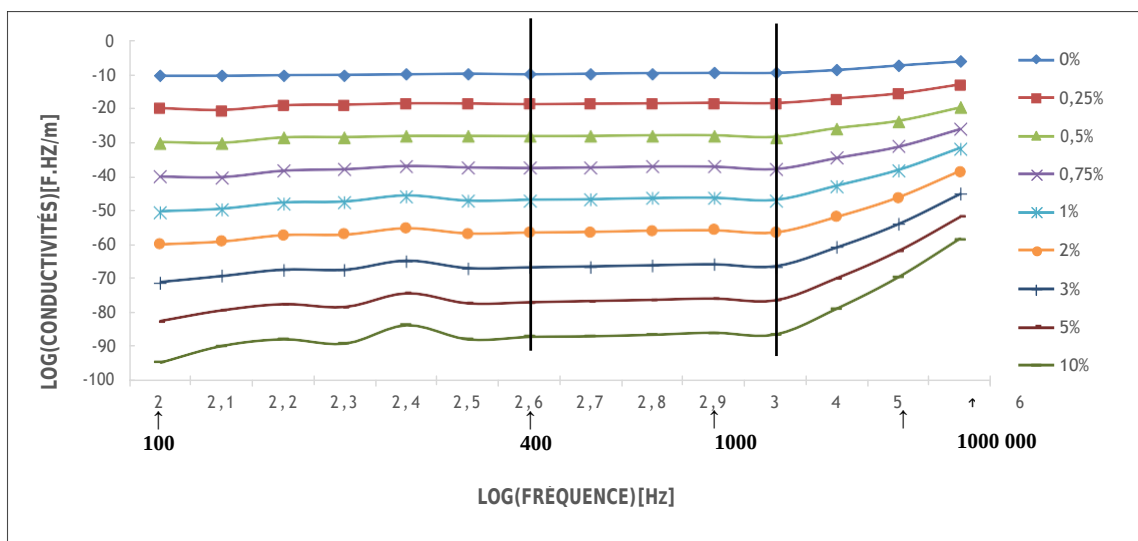


Figure III-13 : Variation de la conductivité de PP avec l'ajout de Ti_3SnC_2 , en fonction de la fréquence, à la température ambiante.

Globalement, les valeurs de la conductivité diminuent avec l'augmentation du taux de dopage et ce, pour tous les échantillons.

D'autre part, l'allure des courbes présente une réponse différente aux basses et aux hautes fréquences. En effet, à partir de 1000Hz, l'augmentation de la conductivité est significative. Aux fréquences inférieures, excepté la perturbation vers 250 Hz, les autres réponses mènent à des allures quasi constantes quel que soit le pourcentage d'ajout.

III.4.2 Cas du composite PU + Ti_3SnC_2

III.4.2 a –Capacité et perte diélectrique du composite PU + Ti_3SnC_2

Comme pour le PP+ Ti_3SnC_2 , les échantillons de matrice PU ont subi les mêmes mesures diélectriques et électriques aux mêmes fréquences et pour des compositions allant de 0 à 10% d'ajout de Ti_3SnC_2 . Les valeurs trouvées sont consignées aux différents tableaux de l'annexe, dans l'ordre suivant :

-En page B, le tableau de valeurs des capacités et pertes relatives aux différentes compositions

-En page C, respectivement, les tableaux de valeurs de la permittivité puis de la conductivité.

Les figures III-14 à III-17 montrent respectivement les variations, en fonction des fréquences :

- de la capacité
- des pertes diélectriques
- de la permittivité
- et de la conductivité des échantillons PU + Ti_3SnC_2 .

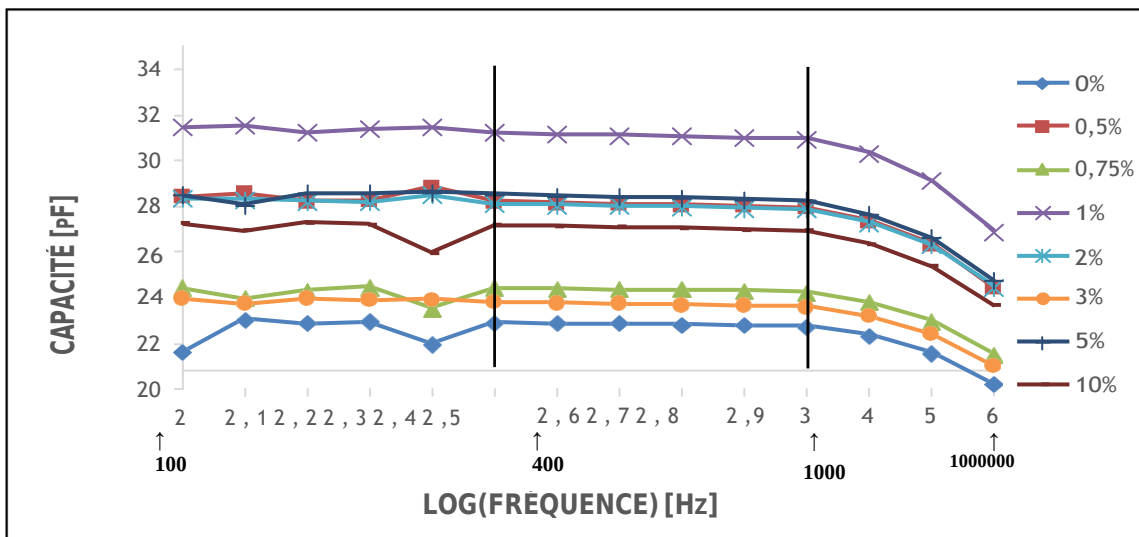


Figure III-14 : Variation de la capacité de PU avec l'ajout de Ti_3SnC_2 , en fonction de la fréquence, à la température ambiante.

Les valeurs des capacités varient entre 20 et 32 pF. La valeur la plus importante est aux alentours de 32 pF et est obtenue pour la composition 1%Ti₃SnC₂. L'allure globale reste quasi stable jusqu'à 1000 Hz, fréquence au-delà de laquelle elle décroît graduellement.

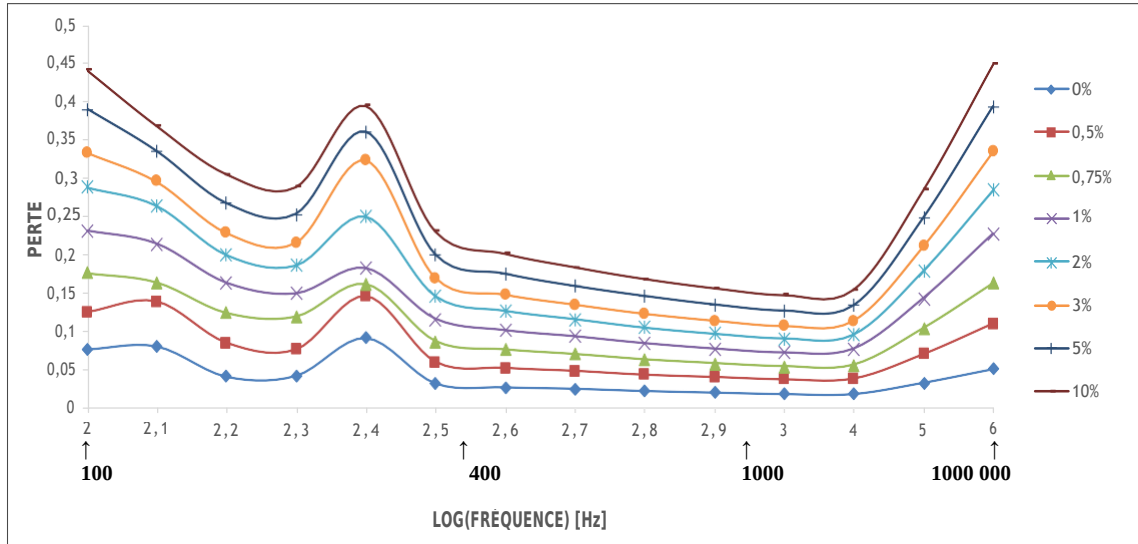


Figure III-15 : Variation de pertes diélectriques de PU avec l'ajout de Ti₃SnC₂, en fonction de la fréquence, à la température ambiante.

Exceptée la valeur correspondant à 250Hz, les pertes diélectriques diminuent au fur et à mesure que la fréquence augmente jusqu'à 1000Hz. Au-delà, elles augmentent avec l'augmentation de la fréquence.

III.4.2b - Permittivité diélectrique du composite PU + Ti₃SnC₂

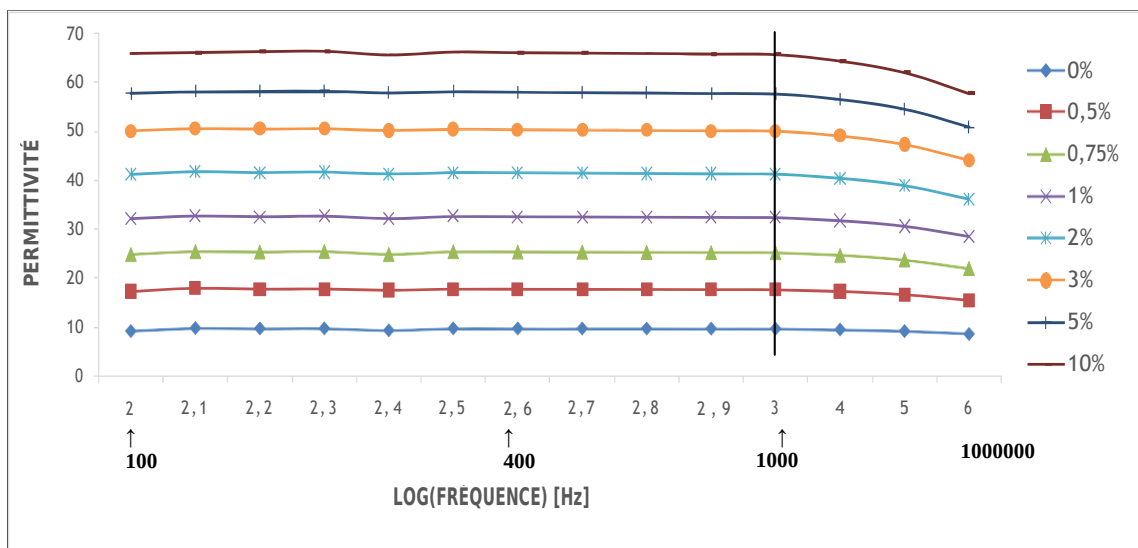


Figure III-16 : Variation de la permittivité de PU avec l'ajout de Ti₃SnC₂, en fonction de la fréquence, à la température ambiante.

La permittivité reste quasi stable sur l'intervalle de 100 à 1000Hz. Au-delà, soit, pour les hautes fréquences une faible décroissance est observée. En revanche la permittivité augmente avec le pourcentage d'ajout.

III.4.2c – Conductivité électrique du composite PU + Ti_3SnC_2

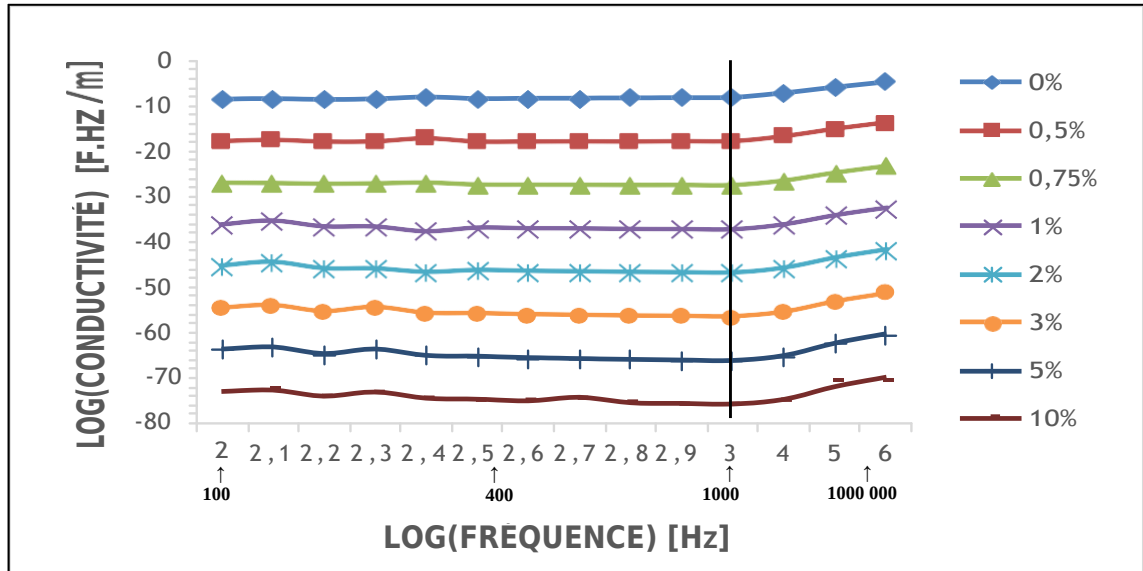


Figure III-17 : Variation de la conductivité de PU avec l'ajout de Ti_3SnC_2 , en fonction de la fréquence, à la température ambiante.

Entre 100 et 1000Hz, la conductivité a la même allure que la permittivité. Au-delà, elle décroît. D'autre part, la conductivité de PU diminue avec le taux d'ajout.

III.5 Discussion des résultats

En premier lieu, nous avons voulu savoir si les particules de nanocharges Ti_3SnC_2 se sont bien insérées au sein des matrices polymères PP et PU. En effet, dans chacun des cas, la diffraction des RX montre bien des pics de la phase MAX, ce qui confirme la présence de celle-ci dans les nanocomposites obtenus [47].

Les meilleures valeurs de capacités, après dopage et dans le domaine de fréquences allant de 100 à 10^6 Hz, oscillent respectivement entre :

- [13,06 - 13,6] pF pour PP et [21,5 - 24,5] pF pour PU, dopés à 0,75% Ti_3SnC_2
- [10-11,5] pF pour PP et [26-31,5] pF pour PU, dopés à 1% Ti_3SnC_2

comme le montre la figure III-18 suivante regroupant les compositions donnant les meilleures valeurs de capacité pour PP et PU. Ces compositions sont respectivement 0.75% et 1%.

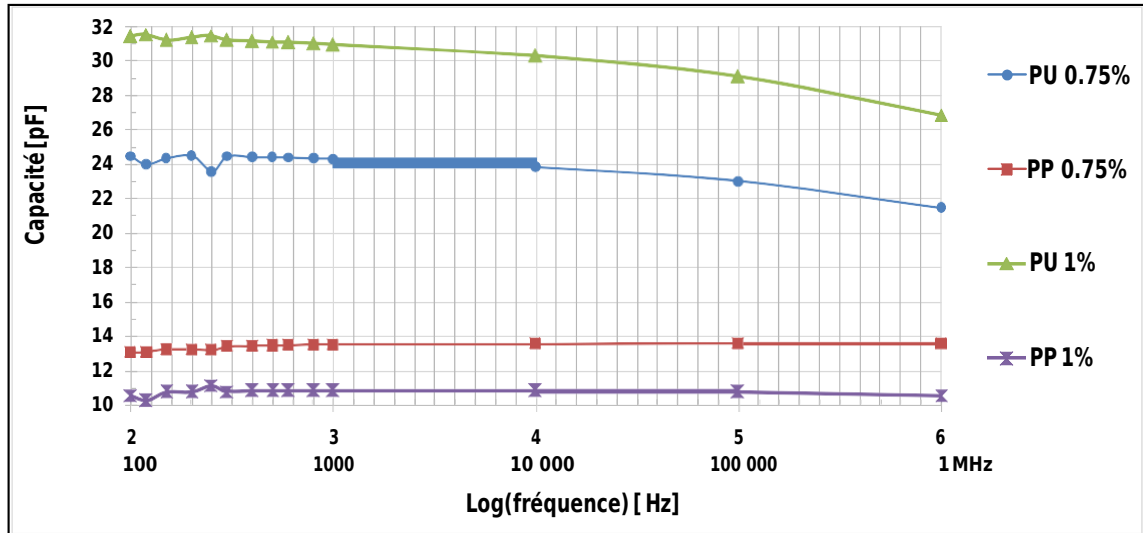


Figure III-18 : Comparaison des capacités de PP et PU pour 0,75 et 1% d'ajout, à la température ambiante.

Globalement, pour PP dopé ainsi que pour PU dopé, l'évolution des variations de la conductivité en fonction de la fréquence est la même. À juste titre, quasi stable jusqu'à 1000 Hz, elle devient croissante aux hautes fréquences.

La figure III-19 reprend les conductivités déterminées à 0,75 et 1% pour les deux composites.

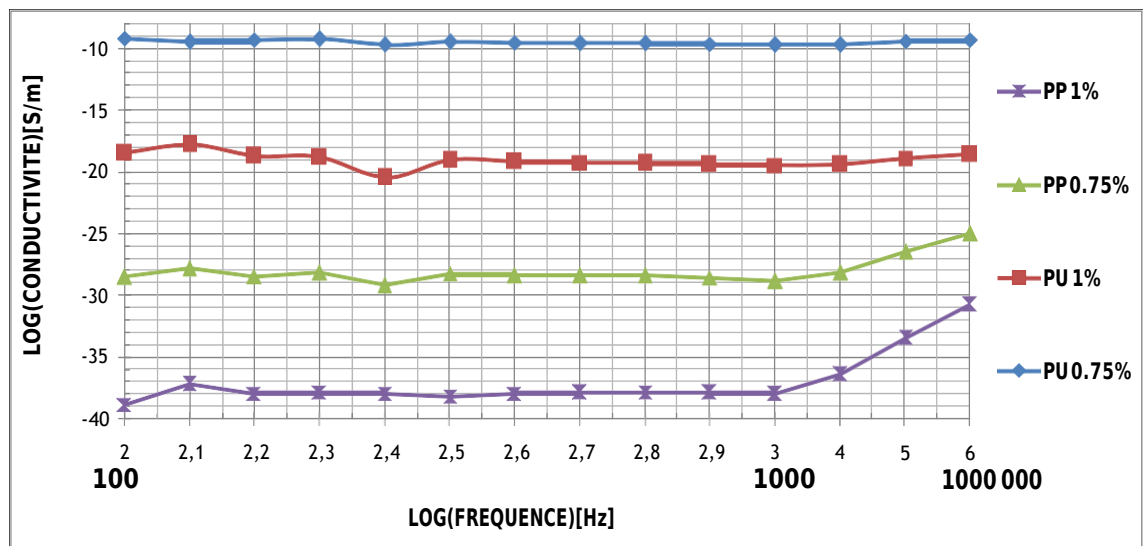


Figure III-19 : Comparaison des conductivités de PP et PU pour 0,75 et 1% d'ajout, à la température ambiante.

La conductivité est plus importante à la composition 0,75% ce qui peut être expliqué par le fait du choix judicieux de la concentration en nano charges [48]

Une concentration trop basse ou trop élevée ne permet pas la conduction. En effet si la quantité de nano charges n'a pas atteint le seuil suffisant, il n'y aura pas de conduction : C'est le seuil de percolation. En revanche, si cette quantité est trop élevée, le composite devient cassant : C'est la rupture de la jonction [49].

En ce qui concerne la forme des grains de la nanocharge, la phase MAX est nanolamellaire, ce qui est essentielle au meilleur contact possible des particules entre elles, et, avec la matrice polymère [50]. Toutefois, dans nos protocoles expérimentaux, l'élaboration des deux composites n'est pas la même : Le fait de dissoudre le mélange PU+Ti₃SnC₂ n'est-il pas néfaste ?

CONCLUSION

Conclusion

Nous avons élaboré des composites à matrices polymères et renforts de phase MAX, en l'occurrence (PP + Ti_3SnC_2) et (PU + Ti_3SnC_2). Le 1^{er} a été obtenu par ramollissement des granulés de PP puis incorporation de la poudre de phase MAX. Le 2nd lui, a été dissout dans du cyclohexanol après quoi, la poudre de phase MAX a été incorporée. Des échantillons de pourcentages massiques différents, allant de 0 à 10% en phase MAX, ont été ainsi réalisés

Les échantillons, obtenus sous forme de films, dont les épaisseurs oscillent autour de 0.2 mm ont été découpés en carrés de section 1cm^2 afin de les examiner par des techniques de caractérisation (DRX et MO).

Certains de ces échantillons à forme carrée ont été métallisés en vue de les analyser électriquement en impédance et d'en déduire des valeurs de capacité, de pertes, de permittivité et de conductivité.

Il s'avère que la composition (PP + 0,75% Ti_3SnC_2) a donné des résultats satisfaisants car elle indique une valeur de capacité de 13×10^{-12} F et des valeurs de pertes diélectriques qui tendent vers zéro ($\approx 0,003$) et ce, quelle que soit la fréquence appliquée, soit entre 100 à 10^6 Hz. En ce qui concerne la conductivité, pour cette composition, elle augmente significativement aux hautes fréquences.

En revanche, pour le composite de matrice PU, la composition massique ayant mené aux meilleurs résultats est (PU +1% Ti_3SnC_2).

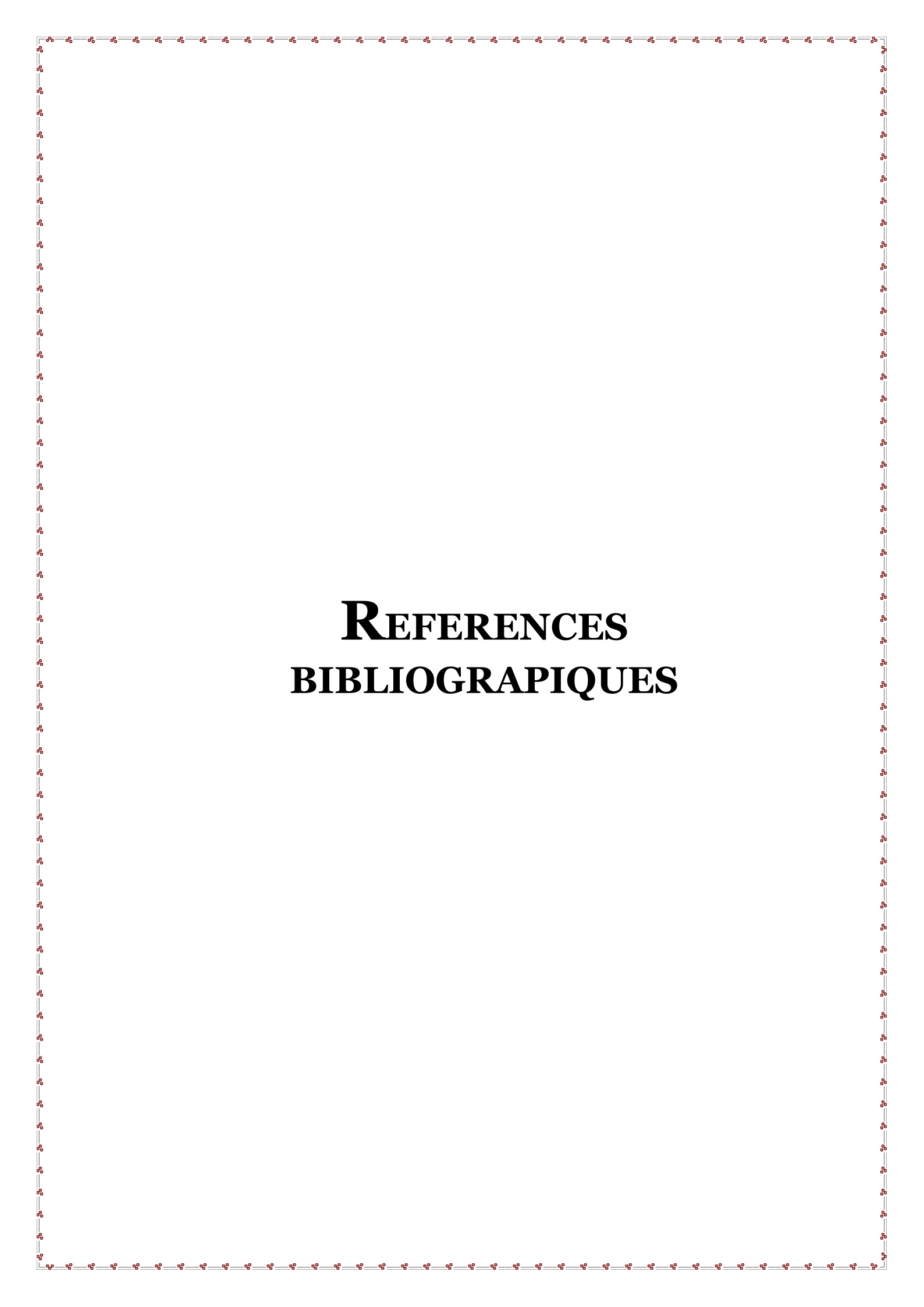
Au vu des différents comportements des deux matrices choisies pour notre étude, tout porte à croire que le PP combiné à la phase MAX est plus intéressant du fait de la méthode d'élaboration de ce composite

En perspective, l'idée originale serait de tester le comportement physico chimique de ce genre de polymère nano chargé, dont les matrices choisies seront respectivement, le polypropylène (PP), le polyuréthane (PU), ...,et dont les renforts seraient successivement, d'autres phases MAX dont Ti_3SnC_2 , Ti_3AlC_2 ,...

En outre et, éventuellement, observer l'effet des nano charges de phase MAX sur les propriétés mécaniques des polymères. Ceci eu égard à la nouveauté de ces matériaux et à la panoplie de caractéristiques qu'ils présentent, chevauchant entre métal et céramique.

De plus, la synthèse des travaux sur les nano charges dans les polymères, suggère que la taille, la forme, le nombre,..., des particules renforts sont autant de paramètres déterminants pour les propriétés des composites à matrice polymère.

Tout ceci, et plus encore, prétend à de vastes investigations et des axes d'étude ouverts attendant d'être réalisés.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C. Liang, Thèse de doctorat, université du Littoral Côte d'Opale, (2010).
- [2] A. Maziz, Thèse de doctorat, université de Cergy-Pontoise, (2014).
- [3] N. Ouabadi, Thèse de doctorat, université de Tizi ousou, (2014).
- [4] S. Le Roy, "polyéthylène sous contrainte électrique", Thèse de doctorat UPS Toulouse, (2014).
- [5] C. Dutriez, "Corrélations entre les propriétés diélectriques et mécaniques des polymères; influence de la température". Thèse de doctorat UPS Toulouse, (2014).
- [6] M. F. Ashby et D.R.H. Jones, "Matériaux.2.Microstructure et mise en œuvre", Ed. Dunod, (2003).
- [7] B. Chalmers, "Structure et propriétés des solides", Ed. Masson
- [8] N. Lahoud, "Modélisation du vieillissement des isolants organiques sous contrainte électriques : Application à la fiabilité des matériaux" Thèse de doctorat UPS, Toulouse, (2009).
- [9] L. Stuart et M. Embedding, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Second Edition. Edited by Wiley. Vol. 5, pp. 792-828, (1985).
- [10] M. I. Frecker, W. M. Aguilare. "Analytical modeling of a segmented unimorph actuator using electrostrictive P(VDF-TrFE) copolymer ", Smart Materials and Structures, vol. 13, (2004)
- [11] F. Bauer, E. Fousson, Q. M. Zhang, L. M. Lee. "Ferroelectric copolymers and terpolymers for electrostrictors : synthesis and properties", In 11th International Symposium on Electrets, (2002).
- [12] M Kismi, "MATEC Web of Conferences", Volume 2, II nd International Seminar INVACO – Innovation & Valorization in Civil Engineering & Construction Materials, (2012).
- [13] <http://www.psrc.usm.edu/french/pp.htm>
- [14] P. Robert, " Matériaux de l'électrotechnique", Volume 2 Ed. presses polytechniques romandes.
- [15] A. Anton, "Matériaux isolants solides", Caractéristiques électriques-Techniques de l'ingénieur D2315
- [16] F. Salhi et M. Salhi, "Etude et optimisation de quelque paramètre de valorisation des bouteilles en polyéthylène téréphtalate(PET) en fibres polyester", Mémoire de Master, Université A-Mira Béjaia , Algerie, (2012).
- [17] R.H. Norman, "Conductive rubbers and plastics; their production, application and test

methods”, Amsterdam ; New York : Elsevier Pub. Co,(1970).

- [18] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, J. Mater. Synth. Process, 197-216, 5, (1997).
- [19] M. Radovic, M. W. Barsoum, A. Ganguly, T. Zhen, P. Finkel, S. R. Kalidindi and E. Lara-Curzio, ActaMaterialia, 54 (10)2757-2767, (2006).
- [20] A. souchet, “Comportement tribologique d’une phase MAX ”,Thèse de l’école centrale de Lyon,(2014)
- [21] T. Goto, T. Hirai, “*Chemically vapor-deposited Ti₃SiC₂*”, Mater. Res. Bull., 1195-1201, 22, (1987).
- [22] R. Pampuch. J.Lis, L.Stobierski, M. Tymkiewicz, “ solid combustion synthesis of Ti₃SnC₂”, J.Eur.Ceram.Soc, 283-5,(1989).
- [23] K. Othmer,“Encyclopedia of Chemical Technology”, 3 ed., vol. 7, New York, John Wiley and sons, pp. 410-413 rd,(1979).
- [24] V. Grignard, “Traité de chimie organique”, vol. V, Paris, Masson, pp. 725-726, (1937).
- [25] Cyclohexanol. Fiche de données de sécurité. Paris, Rhône-Poulenc Chimie (Division Chimie de base),(1981).
- [26] “Encyclopedia of occupational health and safety”, 3rd ed., vol. 1, Genève, BIT, pp. 111,(1983).
- [27] “Toxic and hazardous industrial Chemicals safety manual for handling and disposal with toxiclty and hazard data”, Tokyo, ITI, pp. 143-144,(1985).
- [28] Occupational health guideline for cyclohexanol, Cincinnati, NIOSH/OSHA, pp.4,(1978).
- [29] Cyclohexanol. Information sheet on hazardous materials H 91. Fire Prevention, 137, pp. 47- 48,(1980).
- [30] C. Marsden, Solvents guide, 2nd ed., Londres, Cleaver Hume Press Ltd, pp. 147-151,(1963).
- [31] G. Weiss, “Hazardous chemicals data book”, 2nd ed., Park Ridge, Noyes Data Corp. pp. 321, (1986).
- [32] “Cyclohexanol. In: HSDB”. NLM, (www.toxnet.nlm.nih.gov), (2012).
- [33] “Cyclohexanol. In: Gestis-databank on hazardous substances”. BGIA, (www.dguv.de/ifa/gestis-database/index.jsp) ,(2013).
- [34] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, “Nature”432, pp. 84, (1962).
- [35] B. Q. Ming, J. F. Wang, P. Qi, G.Z. Zang, J. “Appl. Phys”. 101 (2007).

- [36] Z. P. Yang, Y. F. Chang, L. L. Wei, Appl. Phys. Lett. 90 (2007).
- [37] M. Saidi, “L’effet de dopage d’élément sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{TiO}_3$ synthétisées par la technique sol-Gel”, Mémoire de magister, université de Tizi-Ouzou, (2012).
- [38] R. E. Jaeger, Egerton L. Am Ceram Soc, 45, p. 209–13. (1962)
- [39] A. K. Jonscher, “Dielectrics relaxation in solids”, London, (1983).
- [40] S. J. Harrison J.S., and St Clair T., “Novel Polymeric Elastomers for Actuation”, Proc of 12th ISAF, vol. 2, pp. 811-814 (2000).
- [41] A. Guinier, “Théorie et technique de la radiocristallographie”, Ed Dunod, (1956).
- [42] S. Bradbury and B. Bracegirdle, “Introduction to light microscopy”, BIOS Scientific Publishers, Ltd, Oxsford, UK, p. 123 (1998)
- [43] S. Chaudemanche, Thèse de doctorat, université de Lorraine, p. 61(2013).
- [44] Polyuréthane drx, organicsdatabase.
- [45] M. Hassar et all. Effet des nanoparticules de noir de carbone sur l’efficacité du blindage électromagnétique des composites, Comptes rendus des 17èmes journées nationales sur les composites JNC17, (2011).
- [46] www.eurometalso.com
- [47] O. Yu Posudievskii, V. D. Pokhodenko, Theor. Exp. Chim, 32 p 213 (1996)
- [48] J. C. Dubois, “Propriétés diélectriques plastiques”, Techniques de l’ingénieur AM3140 (2011)
- [49] M. Ouaki, “Formation of magnetic particules”, in fine particules T. Sugimoto, Ed. New York Mercel Dekker, Inc. pp 662-682 (2000)
- [50] D. Soumeur, Thèse de magister, Université d’Oran (2012).

Résumé

Dans le but de contribuer à l'essor des technologies de pointe visant à améliorer la conduction dans les polymères via l'inclusion de nanocharges, notre étude s'est focalisée sur les composites à matrices polymères dont le polypropylène(PP) puis le polyuréthane(PU) et à renfort Ti_3SnC_2 avec des teneurs variant entre [0 à 10%].

Ti_3SnC_2 est une phase MAX originale car elle présente une structure nanolamellaire ainsi que des propriétés intermédiaires entre métal et céramique.

Les composites sont préparés par fusion (ramollissement à chaud) pour le PP et par dissolution dans du cyclohexanol pour le PU.

Les composites ainsi élaborés sont testés par impédance puis caractérisés par diffraction des rayons-X et microscopie optique. Les résultats montrent que ces composites conduisent bien le courant électrique, en l'occurrence pour un taux de 0,75% de la phase MAX. Cette bonne conductivité est due à l'effet majeur de conductance de la phase MAX.

Mots clés :

Polypropylène(PP), polyuréthane(PU), cyclohexanol, phase MAX, fusion, dissolution, conductivité.

Annexes

I) Tableaux de valeurs de PP+Ti₃SnC₂

Epaisseurs des films à matrice PP

composition	zéro%	0.25%	0.5%	0.75%	0,01	0,02	0,03	0,05	0,1
e(mm)	0,25	0,59	0,5	0,5	0,2	0,25	0,3	0,25	0,3
S=1Cm²									
Permittivité relative $\epsilon_r = (e \cdot C) / (S \cdot \epsilon_0)$									
Permittivité de vide(f/m) $\epsilon_0 = 8,85E-12$									
Conductivité $\sigma = (\epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot 2 \cdot 3,14 \cdot f \cdot \text{tng} \delta)$									
fréquence: f(HZ)									
tng δ :représente les pertes									

a) Tableau de valeurs de la permittivité

		log(permittivité relative)							
Log(F)	0%	0.25%	0.5%	0.75%	1%	2%	3%	5%	10%
2	0,2985694	0,89560669	0,83663875	0,86793666	0,37807953	0,27868903	0,38174207	0,27355707	0,32730697
2,079181246	0,29609478	0,89542255	0,84026917	0,86863448	0,36569945	0,28478111	0,38877533	0,29141652	0,34794162
2,176091259	0,28325011	0,90748302	0,84397492	0,87434093	0,38428151	0,28573526	0,39870487	0,27687704	0,33349851
2,301029996	0,29266899	0,90748302	0,84677729	0,87375068	0,38436253	0,28573526	0,39201098	0,28452632	0,34495813
2,397940009	0,26504446	0,90222053	0,85593303	0,87263356	0,40058189	0,28732085	0,43250729	0,32104932	0,38039523
2,477121255	0,29708632	0,91137071	0,8503589	0,87984397	0,38658461	0,2916673	0,39474839	0,28706755	0,34655187
2,602059991	0,29795206	0,91293024	0,85143111	0,880426	0,38726914	0,29260645	0,39622891	0,2886483	0,35005081
2,698970004	0,29937062	0,91399036	0,85274182	0,88139433	0,3882337	0,29366837	0,39805777	0,28896376	0,35018229
2,77815125	0,29980144	0,9145547	0,85325812	0,88197429	0,38827385	0,29435412	0,39799889	0,28978288	0,35103597
2,903089987	0,30023183	0,91571634	0,85397991	0,88248916	0,38839425	0,29460321	0,42703476	0,29034907	0,35169151
3	0,30029328	0,91564602	0,85422024	0,88248916	0,38835412	0,2944164	0,39882242	0,29022331	0,35156048
4	0,30243855	0,91813523	0,85620645	0,88457458	0,38803293	0,29578446	0,39658348	0,29028619	0,35136387
5	0,3001089	0,91883384	0,85685514	0,88486254	0,38476739	0,29273152	0,39403595	0,2870042	0,34761113
6	0,29522532	0,91865929	0,85654799	0,8843825	0,37844923	0,28795348	0,38907594	0,28184193	0,3425565

b) Tableau de valeurs de la conductivité

		log(conductivité)							
LOG(f)	0%	0.25%	0.5%	0.75%	1%	2%	3%	5%	10%
2	-10,1783764	-9,75743041	-9,94133708	-10,0861304	-10,2749576	-9,54137159	-11,1941934	-11,4784697	-12,1236898
2,07918125	-10,1808511	-10,2804933	-9,63667667	-10,0062514	-9,33309513	-9,4663779	-10,3063466	-10,1261565	-10,3471803
2,17609126	-10,0176044	-9,02539477	-9,38993286	-9,72754364	-9,46427539	-9,42986221	-10,2741406	-10,1851151	-10,2881945
2,30103	-9,88324685	-8,96351483	-9,50522981	-9,38134641	-9,61546205	-9,55780567	-10,4569258	-10,9903792	-10,7080986
2,39794001	-9,74701355	-8,75081657	-9,52410279	-8,72925101	-8,77533395	-9,49968546	-9,65440771	-9,62649722	-9,36090764
2,47712125	-9,57779953	-8,96351514	-9,45049567	-9,19916186	-9,91426997	-9,45819337	-10,336089	-10,3857779	-10,5304136
2,60205999	-9,75302504	-8,9619556	-9,32448473	-9,29548984	-9,48761671	-9,45942028	-10,3557978	-10,3172504	-10,1467034
2,69897	-9,55778646	-9,04007673	-9,40235527	-9,1976115	-9,46892337	-9,45835836	-10,257059	-10,2200249	-10,3049344
2,77815125	-9,39899315	-9,08526988	-9,32265772	-9,11785029	-9,38970199	-9,43648332	-10,2748466	-10,2069713	-10,2248995
2,90308999	-9,35280526	-8,95916951	-9,49802719	-9,16848794	-9,26464284	-9,4082055	-10,120872	-10,0814664	-10,020124
3	-9,35274382	-9,03842107	-9,92375559	-9,37260792	-9,16777296	-9,41621765	-10,0521743	-10,0638634	-10,0025262
4	-8,47553728	-8,55881061	-8,55379259	-8,76846252	-8,26500417	-9,05830227	-9,05441326	-9,06380053	-9,00272286
5	-7,17683693	-8,33626324	-7,92112069	-7,5920833	-6,96723971	-7,98217396	-7,88086953	-7,92095449	-7,86034756
6	-5,95987177	-6,85931654	-6,55345106	-6,37071459	-5,7627045	-6,76510325	-6,66398079	-6,7712148	-6,71050023

II) Tableaux de valeurs de PU+Ti₃SnC₂

a) Tableau de valeurs des capacités et des pertes relatives aux différentes compositions

1.5g PU + x g Ti ₃ SnC ₂		Fréquence (Hz)										Fréquence (KHz)			
		100	120	150	200	250	300	400	500	600	800	1	10	100	1000
Echantillon 0%(e=0,38mm)	Capacité (pF)	21,649	23,101	22,901	22,96	21,997	22,946	22,904	22,883	22,863	22,83	22,797	22,384	21,619	20,232
	pertes	0,077	0,081	0,041	0,042	0,092	0,032	0,027	0,025	0,022	0,02	0,018	0,018	0,033	0,051
Echantillon 0,5%(e=25mm)	Capacité (pF)	28,432	28,582	28,229	28,27	28,87	28,22	28,15	28,124	28,082	28,027	27,971	27,377	26,357	24,46
	pertes	0,048	0,058	0,044	0,034	0,054	0,028	0,025	0,023	0,021	0,02	0,019	0,02	0,037	0,059
Echantillon 0,75%(e=27mm)	Capacité (pF)	24,439	23,981	24,336	24,495	23,577	24,444	24,41	24,391	24,36	24,321	24,278	23,832	23,017	21,513
	pertes	0,051	0,025	0,039	0,043	0,016	0,027	0,024	0,022	0,02	0,018	0,017	0,018	0,034	0,053
Echantillon 1%(e=21mm)	Capacité (pF)	31,469	31,565	31,243	31,39	31,477	31,224	31,173	31,132	31,088	31,025	30,979	30,324	29,131	26,897
	pertes	0,055	0,05	0,039	0,03	0,002	0,029	0,025	0,023	0,021	0,019	0,018	0,021	0,039	0,064
Echantillon 2%(e=28mm)	Capacité (pF)	28,351	28,299	28,221	28,207	28,529	28,115	28,072	28,027	28,017	27,927	27,871	27,286	26,314	24,489
	pertes	0,057	0,05	0,037	0,037	0,068	0,03	0,026	0,023	0,021	0,02	0,019	0,019	0,036	0,057
Echantillon 3%(e=33mm)	Capacité (pF)	24,004	23,736	23,995	23,908	23,951	23,845	23,775	23,77	23,729	23,686	23,649	23,213	22,448	21,039
	pertes	0,046	0,032	0,029	0,03	0,074	0,024	0,021	0,019	0,018	0,017	0,016	0,018	0,032	0,051
Echantillon 5%(e=24mm)	Capacité (pF)	28,522	28,097	28,597	28,589	28,613	28,542	28,484	28,434	28,404	28,321	28,287	27,668	26,644	24,781
	pertes	0,056	0,039	0,038	0,037	0,036	0,03	0,027	0,024	0,023	0,021	0,02	0,02	0,037	0,058
Echantillon 10%(e=26mm)	Capacité (pF)	27,254	26,969	27,316	27,232	25,977	27,198	27,134	27,119	27,068	27	26,945	26,352	25,389	23,67
	pertes	0,051	0,033	0,038	0,035	0,034	0,03	0,026	0,0243	0,022	0,021	0,02	0,02	0,036	0,055

Epaisseurs des films à matrice PU

composition	0%	0.5%	0.75%	1%	2%	3%	5%	10%
e(mm)	0,38	0,25	0,27	0,21	0,28	0,33	0,24	0,26
S=1Cm²								

b) Tableau de valeurs de la permittivité

	log(Permittivité)							
Fréqenc	0%	0.5%	0.75%	1%	2%	3%	5%	10%
2	0,96827817	0,90480415	0,87250392	0,87315897	0,95278314	0,95185429	0,88844795	0,90346033
2,0791812	0,99647111	0,90708935	0,86428778	0,87448182	0,95198585	0,9469782	0,88192792	0,89889492
2,1760913	0,99269477	0,90169223	0,87066969	0,87002875	0,95078716	0,95169142	0,88958845	0,90444718
2,30103	0,99381221	0,90232255	0,87349794	0,87206734	0,95057166	0,95011392	0,88946694	0,90310962
2,39794	0,97520378	0,91144352	0,85690904	0,87326936	0,95550131	0,95089432	0,88983137	0,88261907
2,4771213	0,99354732	0,90155375	0,87259277	0,86976456	0,94915285	0,948968	0,88875237	0,90256705
2,60206	0,99275166	0,90047514	0,87198827	0,86905462	0,94848812	0,94769119	0,88786895	0,9015439
2,69897	0,99235329	0,90007383	0,8716501	0,86848305	0,94779137	0,94759985	0,88710593	0,90130375
2,7781513	0,99197354	0,89942477	0,87109778	0,86786881	0,94763639	0,94685011	0,88664747	0,90048625
2,90309	0,99134624	0,89857335	0,87040192	0,86698781	0,94623905	0,94606239	0,88537656	0,89939384
3	0,99071803	0,89770473	0,8696334	0,86634342	0,94536731	0,94538345	0,88485486	0,89850827
4	0,98277802	0,88838259	0,86158098	0,85706251	0,93615464	0,93730194	0,87524574	0,88884366
5	0,96767593	0,87189271	0,84646921	0,83963142	0,92040163	0,92274832	0,8588674	0,87267567
6	0,93887914	0,83945319	0,81712147	0,80497987	0,88918581	0,89459576	0,8273868	0,84222834

c) Tableau de valeurs de la conductivité

	Log (conductivité)							
Log(F)	0%	0.5%	0.75%	1%	2%	3%	5%	10%
2	-8,40032819	-9,33361386	-9,22121557	-9,253492	-9,04855614	-9,18791658	-9,23817749	-9,18888661
2,0791812	-8,27095971	-9,22094896	-9,53677668	-8,30177797	-9,10493544	-9,35119782	-9,40669702	-9,38902827
2,1760913	-8,4735272	-9,35009773	-9,34266729	-9,40775453	-9,24135547	-9,39043527	-9,40560429	-9,31454583
2,30103	-8,33700559	-9,46032374	-9,29680488	-9,51683105	-9,23953239	-8,37750502	-9,41888518	-9,35172046
2,39794	-7,91816547	-9,26889635	-9,73362128	-10,7083092	-8,96909353	-8,9796845	-9,42963957	-9,3844357
2,4771213	-8,27927854	-9,54567832	-9,50058354	-9,53476225	-9,33433444	-9,47697976	-9,51182613	-9,41992438
2,60206	-8,22892167	-9,5967706	-9,55341917	-9,60053467	-9,39785702	-9,53691324	-9,55974385	-9,48397886
2,69897	-8,16583379	-9,63378246	-9,59194722	-9,6376566	-9,45237085	-9,58116702	-9,61175073	-8,5143491
2,7781513	-8,14254961	-9,6743198	-9,63454128	-9,6783317	-9,49264862	-9,60555284	-9,63144234	-9,55880866
2,90309	-8,05963087	-9,69698783	-9,68184605	-9,72337424	-9,51611625	-9,63256149	-9,67300951	-9,58137537
3	-8,00910656	-9,72076105	-9,70830677	-9,74826825	-9,53990878	-9,6604411	-9,69539945	-9,60397193
4	-7,01704656	-9,7157468	-9,70085774	-9,69865479	-9,55840236	-9,62658277	-9,71309008	-9,62324566
5	-5,76890722	-9,48016705	-9,45625298	-9,46235234	-9,31403756	-9,40701191	-9,47685031	-9,40051949
6	-4,60864777	-9,33875307	-9,32524329	-9,31123627	-9,18033258	-9,2639601	-9,3412572	-9,27838723

- [1] C. Liang, Thèse de doctorat, université du Littoral Côte d'Opale, (2010).
- [2] A. Maziz, Thèse de doctorat, université de Cergy-Pontoise, (2014).
- [3] N. Ouabadi, Thèse de doctorat, université de Tizi ouzou, (2014).
- [4] S. Le Roy, "polyéthylène sous contrainte électrique", Thèse de doctorat UPS Toulouse, (2014).
- [5] C. Dutriez, "Corrélations entre les propriétés diélectriques et mécaniques des polymères; influence de la température". Thèse de doctorat UPS Toulouse, (2014).
- [6] M. F. Ashby et D.R.H. Jones, "Matériaux.2.Microstructure et mise en œuvre", Ed. Dunod, (2003).
- [7] B. Chalmers, "Structure et propriétés des solides", Ed. Masson
- [8] N. Lahoud, "Modélisation du vieillissement des isolants organiques sous contrainte électriques : Application à la fiabilité des matériaux" Thèse de doctorat UPS, Toulouse, (2009).
- [9] L. Stuart et M. Embedding, "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", Second Edition. Edited by Wiley. Vol. 5, pp. 792-828, (1985).
- [10] M. I. Frecker, W. M. Aguilare. "Analytical modeling of a segmented unimorph actuator using electrostrictive P(VDF-TrFE) copolymer ", Smart Materials and Structures, vol. 13, (2004)
- [11] F. Bauer, E. Fousson, Q. M. Zhang, L. M. Lee. "Ferroelectric copolymers and terpolymers for electrostrictors : synthesis and properties", In 11th International Symposium on Electrets, (2002).
- [12] M Kismi, "MATEC Web of Conferences", Volume 2, II nd International Seminar INVACO – Innovation & Valorization in Civil Engineering & Construction Materials, (2012).
- [13] <http://www.psrc.usm.edu/french/pp.htm>
- [14] P. Robert, "Matériaux de l'électrotechnique", Volume 2 Ed. presses polytechniques romandes.
- [15] A. Anton, "Matériaux isolants solides", Caractéristiques électriques-Techniques de l'ingénieur D2315
- [16] F. Salhi et M. Salhi, "Etude et optimisation de quelque paramètre de valorisation des bouteilles en polyéthylène téréphtalate(PET) en fibres polyester", Mémoire de Master, Université A-Mira Béjaia , Algerie, (2012).
- [17] R.H. Norman, "*Conductive rubbers and plastics; their production, application and test*

methods”, Amsterdam ; New York : Elsevier Pub. Co,(1970).

- [18] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, J. Mater. Synth. Process, 197-216, 5, (1997).
- [19] M. Radovic, M. W. Barsoum, A. Ganguly, T. Zhen, P. Finkel, S. R. Kalidindi and E. Lara-Curzio, ActaMaterialia, 54 (10)2757-2767, (2006).
- [20] A. souchet, “Comportement tribologique d’une phase MAX ”,Thèse de l’école centrale de Lyon,(2014)
- [21] T. Goto, T. Hirai, “*Chemically vapor-deposited Ti₃SiC₂*”, Mater. Res. Bull., 1195-1201, 22, (1987).
- [22] R. Pampuch. J.Lis, L.Stobierski, M. Tymkiewicz, “ solid combustion synthesis of Ti₃SnC₂”, J.Eur.Ceram.Soc, 283-5,(1989).
- [23] K. Othmer,“Encyclopedia of Chemical Technology”, 3 ed., vol. 7, New York, John Wiley and sons, pp. 410-413 rd,(1979).
- [24] V. Grignard, “Traité de chimie organique”, vol. V, Paris, Masson, pp. 725-726, (1937).
- [25] Cyclohexanol. Fiche de données de sécurité. Paris, Rhône-Poulenc Chimie (Division Chimie de base),(1981).
- [26] “Encyclopedia of occupational health and safety”, 3rd ed., vol. 1, Genève, BIT, pp. 111,(1983).
- [27] “Toxic and hazardous industrial Chemicals safety manual for handling and disposal with toxiclty and hazard data”, Tokyo, ITI, pp. 143-144,(1985).
- [28] Occupational health guideline for cyclohexanol, Cincinnati, NIOSH/OSHA, pp.4,(1978).
- [29] Cyclohexanol. Information sheet on hazardous materials H 91. Fire Prevention, 137, pp. 47- 48,(1980).
- [30] C. Marsden, Solvents guide, 2nd ed., Londres, Cleaver Hume Press Ltd, pp. 147-151,(1963).
- [31] G. Weiss, “Hazardous chemicals data book”, 2nd ed., Park Ridge, Noyes Data Corp. pp. 321, (1986).
- [32] “Cyclohexanol. In: HSDB”. NLM, (www.toxnet.nlm.nih.gov), (2012).
- [33] “Cyclohexanol. In: Gestis-databank on hazardous substances”. BGIA, (www.dguv.de/ifa/gestis-database/index.jsp) ,(2013).
- [34] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, M. Nakamura, “Nature”432, pp. 84, (1962).
- [35] B. Q. Ming, J. F. Wang, P. Qi, G.Z. Zang, J. “Appl. Phys”. 101 (2007).

- [36] Z. P. Yang, Y. F. Chang, L. L. Wei, Appl. Phys. Lett. 90 (2007).
- [37] M. Saidi, “L’effet de dopage d’élément sur les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{TiO}_3$ synthétisées par la technique sol-Gel”, Mémoire de magister, université de Tizi-Ouzou, (2012).
- [38] R. E. Jaeger, Egerton L. Am Ceram Soc, 45, p. 209–13. (1962)
- [39] A. K. Jonscher, “Dielectrics relaxation in solids”, London, (1983).
- [40] S. J. Harrison J.S., and St Clair T., “Novel Polymeric Elastomers for Actuation”, Proc of 12th ISAF, vol. 2, pp. 811-814 (2000).
- [41] A. Guinier, “Théorie et technique de la radiocristallographie”, Ed Dunod, (1956).
- [42] S. Bradbury and B. Bracegirdle, “Introduction to light microscopy”, BIOS Scientific Publishers, Ltd, Oxsford, UK, p. 123 (1998)
- [43] S. Chaudemanche, Thèse de doctorat, université de Lorraine, p. 61(2013).
- [44] Polyuréthane drx, organicsdatabase.
- [45] M. Hassar et all. Effet des nanoparticules de noir de carbone sur l’efficacité du blindage électromagnétique des composites, Comptes rendus des 17èmes journées nationales sur les composites JNC17, (2011).
- [46] www.eurometalso.com
- [47] O. Yu Posudievskii, V. D. Pokhodenko, Theor. Exp. Chim, 32 p 213 (1996)
- [48] J. C. Dubois, “Propriétés diélectriques plastiques”, Techniques de l’ingénieur AM3140 (2011)
- [49] M. Ouaki, “Formation of magnetic particules”, in fine particules T. Sugimoto, Ed. New York Mercel Dekker, Inc. pp 662-682 (2000)
- [50] D. Soumeur, Thèse de magister, Université d’Oran (2012).

Résumé

Dans le but de contribuer à l'essor des technologies de pointe visant à améliorer la conduction dans les polymères via l'inclusion de nanocharges, notre étude s'est focalisée sur les composites à matrices polymères dont le polypropylène(PP) puis le polyuréthane(PU) et à renfort Ti_3SnC_2 avec des teneurs variant entre [0 à 10%].

Ti_3SnC_2 est une phase MAX originale car elle présente une structure nanolamellaire ainsi que des propriétés intermédiaires entre métal et céramique.

Les composites sont préparés par fusion (ramollissement à chaud) pour le PP et par dissolution dans du cyclohexanol pour le PU.

Les composites ainsi élaborés sont testés par impédance puis caractérisés par diffraction des rayons-X et microscopie optique. Les résultats montrent que ces composites conduisent bien le courant électrique, en l'occurrence pour un taux de 0,75% de la phase MAX.

Cette bonne conductivité est due à l'effet majeur de conductance de la phase MAX.

Mots clés :

Polypropylène(PP), polyuréthane(PU), cyclohexanol, phase MAX, fusion, dissolution, conductivité.