

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Domaine : **Science de la matière**

Filière : **Chimie**

Spécialité : **Chimie Physique**

Mémoire de Master

Thème

*Etude des propriétés électriques et diélectriques de nano fibres composites
à matrice PVA renforcé par des nanoparticules de phases MAX Ti_3SnC_2*

Présenté par :

HAMANE BEN SLAMA

Soutenu le 19/06/2024, devant le Jury composé de :

SAIDI Malika	MCB	UMMTO	Présidente
HAMOUCHE Hayet	MAB	UMMTO	Examinatrice
OUABADI Nadia	MCA	UMMTO	Encadreur
CHAOUCHI Ahcène	Professeur	UMMTO	Co-encadreur

Session 2023-2024

Remerciements

La présente étude s'est déroulée au sein du laboratoire de chimie appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

J'adresse mes chaleureux et vifs remerciements à mon encadreur madame **Ouabadi Nadia**, maitre de conférences classe A à l'Université Mouloud Mammeri. Elle m'a guidé, s'est montrée d'une grande disponibilité, m'a fait confiance, m'a soutenu et encouragé.

J'exprime ma vive reconnaissance à monsieur **Chaouchi Ahcène**, professeur à l'Université Mouloud Mammeri et directeur du laboratoire de recherches LCAGC, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en le codirigeant.

Je remercie également très sincèrement madame **Saidi Malika**, maitre de conférences classe B à l'Université Mouloud Mammeri, pour m'avoir suivie tout au long de mon projet. De plus je tiens à lui témoigner ma gratitude pour m'avoir aidé à accomplir ce travail, ainsi que d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie vivement Madame **Hamouche Hayet**, Maitre de conférences classe B à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour avoir honoré de sa présence et d'avoir accepté de juger mon travail en tant qu'examinatrice.

Je remercie également très sincèrement madame **Rabehi Saliha**, pour sa disponibilité et de plus, je tiens à lui témoigner ma gratitude pour m'avoir aidé à accomplir ce travail et pour ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement l'ensemble du personnel du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Recherches bibliographiques	
I .1 Présentation du l'alcool polyvinylique (PVA).....	4
I .2 Présentation de la phase MAX Ti_3SnC_2	5
I .3 Présentation des nano –composites.....	8
I .4 Les matériaux diélectrique et leurs propriétés.....	9
I .5 Présentation de l'électrospinning.....	12
Chapitre II : Matières premières et techniques expérimentales	
II.1. Les matières premières et leur élaboration.....	14
II.4. Technique de caractérisation.....	17
Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion	
III.1. Caractérisation de la matrice PVA par FTIR.....	21
III.2. Caractérisation par DRX du renfort de phase Ti_3SnC_2	22
III.3. Caractérisation par MEB.....	23
III.3. Caractérisation électrique et diélectrique.....	26
Conclusion.....	30
Références bibliographiques	32
Liste des figures et des tableaux.....	35.

Introduction générale

L'incorporation des charges dans les polymères est l'une des techniques permettant d'améliorer les propriétés des produits finis et d'élargir leurs domaines d'application. De plus, c'est un moyen économique de développer de nouveaux matériaux pour répondre à des applications parfois bien spécifiques [1].

Depuis quelques décennies, une nouvelle famille de polymères chargés est apparue, connue sous le nom de "nanocomposite". L'idée de départ consiste à incorporer des nanoparticules dans les polymères, ces matériaux ont suscité un intérêt croissant dans les domaines scientifique et industriel en raison du changement significatif des propriétés, combinant les avantages des nanoparticules inorganiques (par exemple, rigidité, stabilité thermique...) avec ceux des polymères organiques (par exemple, flexibilité, ductilité ...) [2].

Les performances de ces matériaux dépendent de :

- la granulométrie des nanoparticules,
- leur dispersion au sein de la matrice polymère
- et la qualité de l'interface entre les composants.

En effet, lorsque les nanoparticules sont parfaitement dispersées dans une matrice polymère, elles peuvent développer une interface avec une très faible quantité de charge. Or, c'est précisément cette interface qui contrôle les interactions entre la matrice et les nanoparticules, gouvernant les propriétés macroscopiques du matériau élaboré.

Utilisés sous forme de charges pour le renforcement des propriétés des polymères, les matériaux inorganiques peuvent être des argiles, des particules métalliques (or, argent, platine, ...), des oxydes métalliques (magnétite, dioxyde de titane, ...), des fibres (de verre, de carbone, ...), voire même des particules organiques (noir de carbone, graphite, ...)

Nouvellement synthétisée, une famille de matériaux paraissant encore plus performants ont été testés dans le domaine des composites. Ces matériaux, appelés communément phases MAX, ont suscité un vif intérêt pour certains chercheurs tels que Jeitschko et Nowotny [3]- [4] dans les années 60-70 et ce n'est que 30 ans après qu'un regain d'intérêt sera ressenti en 1996 avec la parution d'un premier article édité par Barsoum [5]. Celui-ci explorera un grand nombre de ces phases qu'il nommera par la suite "phases MAX" [6]. En fait, il est le premier à avoir compris que ce type de matériaux a des spécificités intéressantes. En effet, ils ont la particularité d'être à la fois rigides et tenaces (bonne tolérance aux sollicitations mécaniques) tout en ayant une bonne conductivité thermique.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposés d'incorporer une phase MAX 312, comme nanocharges dans une matrice polymère d'alcool polyvinylique PVA.

Pour ce faire, nous avons élaboré des films composites à matrice polyvinylique d'alcool (PVA) renforcée par les nano particules de phase MAX (Ti_3SnC_2)

Afin d'augmenter les points de contact et étayer ainsi la faculté d'augmentation des surfaces spécifiques pour une meilleure qualité d'interface, nous avons pensé à utiliser une technique d'électrofilage, "electrospinning".

Les films composites ainsi élaborés seront caractérisés du point de vue électrique et diélectrique par impédancemétrie, structurale par spectroscopie infrarouge (IR) et microstructurale par microscopie électronique à balayage (MEB)

A cet effet, ce manuscrit est scindé en trois chapitres :

Dans le premier, nous présenterons un état de l'art sur les matériaux diélectriques et les matériaux composites à matrice polymère, nous terminerons par des généralités sur la phase max encore méconnue

Le second chapitre sera consacré au procédé d'élaboration des films composites ainsi qu'à la description des différentes techniques de caractérisation utilisées

Le troisième chapitre développera les différents résultats obtenus et une discussion en découlera

Nous terminerons cette étude par une conclusion générale qui résumera l'essentiel de nos résultats et des perspectives seront éventuellement proposées.

Chapitre I :
Recherches bibliographiques

Les matériaux composites sont couramment utilisés dans une pléiade d'industries, en passant par l'automobile, le bâtiment, le matériel électrique ou médical, Il en résulte une forte demande de ce type de matériaux composites et dont les propriétés sont bien définies selon le besoin. Les propriétés électriques et diélectriques (permittivité, conductivité électrique, ...) des composites dépendent des propriétés des constituants notamment de leurs concentrations volumiques [1]-[4] ???. Une modification des concentrations entraîne alors une modification des propriétés du mélange, ce qui permet de les ajuster à la demande.

Par souci environnemental, certains polymères organiques ont connu un essor dans leur utilisation en qualité de matrice pour former des composites à renforts organiques et /ou inorganiques.

I-1 Présentation de l'alcool polyvinylique (PVA)

Le PVA est un polymère dont les initiales veulent dire Alcool Poly Vinylique. Un polymère est une molécule organique à très longue chaîne qu'on appelle macromolécule. Elle est formée par la succession de plusieurs entités chimiques simples identiques. Ces entités sont appelées monomères et se relient entre elles par des liaisons chimiques covalentes pour former ladite macromolécule. La formule chimique du PVA est alors $-(\text{CH}_2\text{CHOH})_n-$.

Le PVA est obtenu par hydrolyse alcaline. L'hydrolyse alcaline consiste à attaquer par réaction nucléophile une matière organique par des ions hydroxyle (OH^-). La matière organique qui était sous forme solide est transformée alors en sa phase liquide.

Dans le cas du PVA, on utilise la soude (NaOH) ou la potasse (KOH) qui attaquera l'acétate polyvinyle $-(\text{CH}_2\text{CHOAc})_n-$

L'alcool vinylique n'est pas isolable car il s'isomérisé en acétaldéhyde ou éthanal CH_3CHO (équilibre cétoénolique). Par contre, l'acétate de vinyle $\text{CH}_2=\text{CHOAc}$ est parfaitement isolable et peut se polymériser, principalement par une réaction de type radicalaire. Il est obtenu par hydrolyse du poly(acétate de vinyle) $-(\text{CH}_2\text{COOAc})_n$, ce polymère étant moins stable que sa forme tautomère, l'éthanal. Cet alcool peut être utilisé comme agent de démoulage et il possède d'excellentes propriétés adhésives et aussi il résiste aux huiles et aux graisses ainsi, l'alcool polyvinylique peut servir de barrière aux arômes et même aux gaz tels que l'oxygène, par exemple. Il est souvent utilisé dans les colles ou dans les peintures ainsi que pour des produits « jetables » comme les sachets en impression hydrographique par ce que le cliché portant l'impression est généralement en PVA.

Il existe aussi des fibres de support à base de PVA pour impression 3D par dépôt de matière fondue.

En fait, le PVA est un excellent support car il a la faculté de permettre une meilleure qualité de surface.

L'alcool polyvinylique est aussi repris comme additif dans l'alimentation industrielle. Cette solution est faussement écologique car il fond dans l'eau et pollue ainsi la nappe phréatique.

En terme de production de PVA, la Chine est en tête, elle produit 45% de la consommation mondiale, viennent ensuite les États-Unis, le Japon et l'Europe. [7]

Il faut savoir que la pandémie due à la COVID 19 a eu un impact important sur le marché du PVA. En effet celui-ci étant partie prenante dans la fabrication du papier, la consommation du papier dont les journaux ayant fortement baissée, la production mondiale a baissé significativement. [8]

I-2 Présentation de phase Max Ti_3SnC_2

Les phases MAX tiennent leur nom de leur composition chimique $M_{n+1}AX_n$ où l'indice n varie de 1 à 3 et les structures M_2AX , M_3AX_2 et M_4AX_3 correspondantes sont nommées respectivement phases MAX 211, 312 et 413[9].

La figure ci-dessous donne un aperçu de la localisation dans le tableau périodique de Mendeleïev des éléments constitutifs des phases MAX.

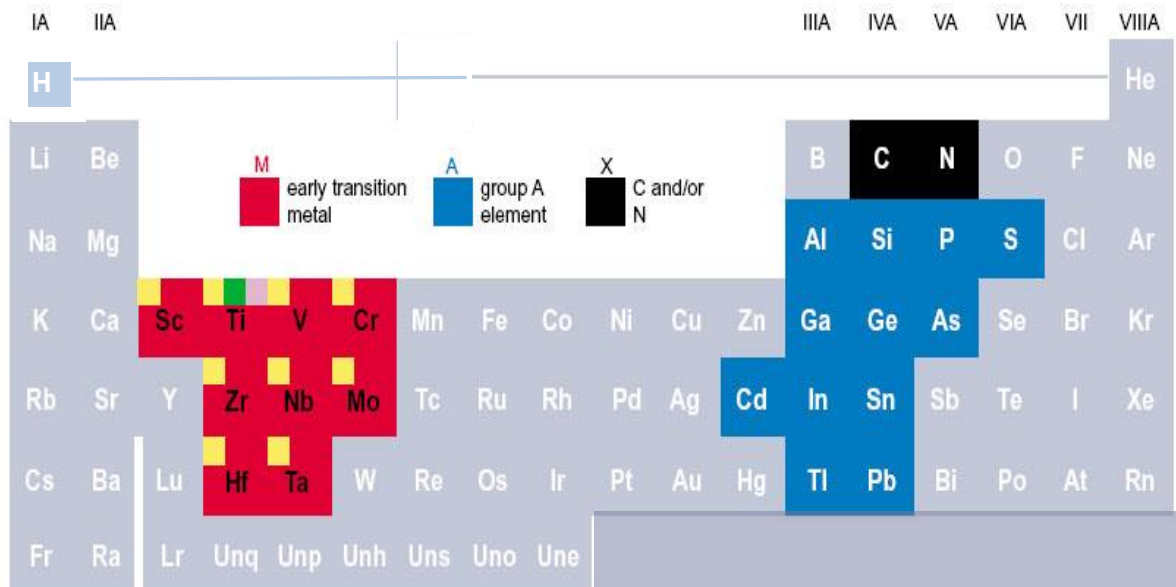


Figure I. 1: Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX

La figure I. 2. présente la géométrie des trois types de phases MAX, soient M_2AX , M_3AX_2 et M_4AX_3 .

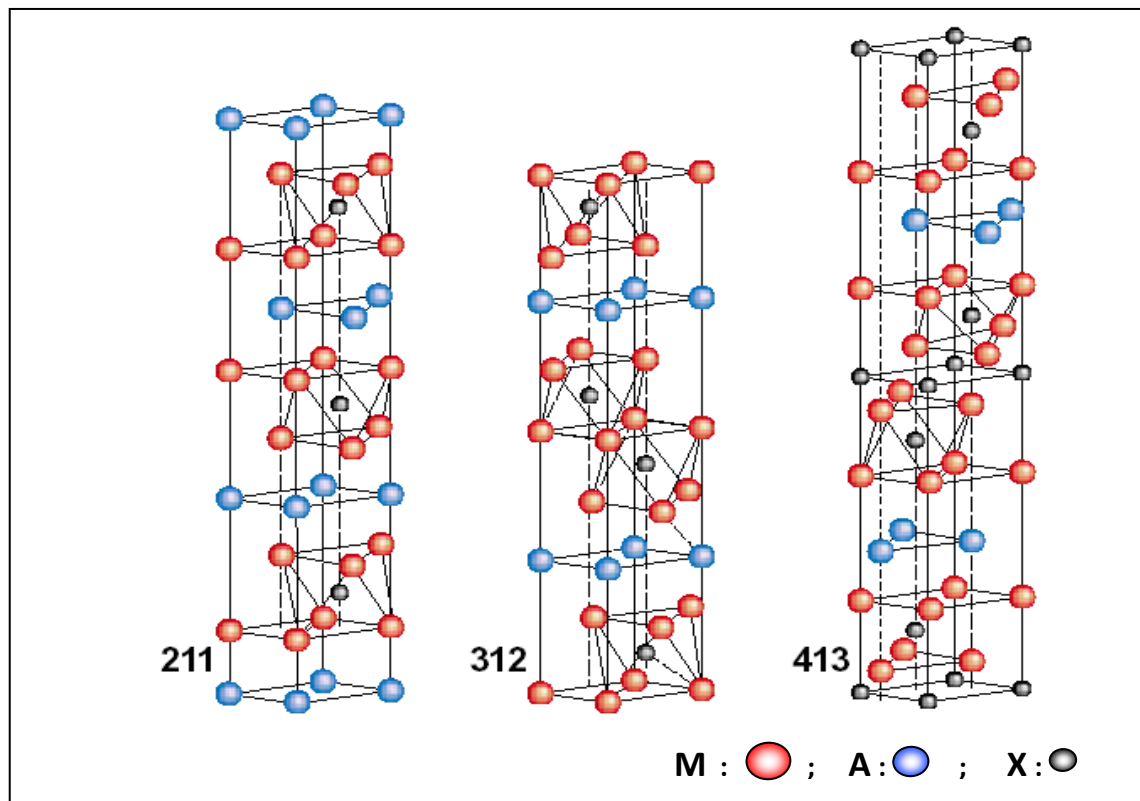


Figure I. 2. : *Géométrie des phases MAX*[10]

La formule générale des phases MAX étant $M_{n+1}AX_n$ avec $n \geq 1$, $n \in \mathbb{N}$

- ✓ M est un métal de transition des groupes III_B à VI_B (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Hf, Ta,...)
- ✓ A est un élément des groupes III_A à VI_A, (Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, In, Sn,...)
- ✓ X est soit l'azote, et on aura un nitrure, soit le carbone et on aura un carbure. Il peut aussi être une combinaison des deux.

Ces phases MAX, à symétrie hexagonale, présentent une alternance :

- ✓ de couches M_2X et de couches A pur, pour $n = 1$
- ✓ de couches M_3X_2 et de couches A pur, pour $n = 2$
- ✓ de couches M_4X_3 et de couches A pur, pour $n = 3$

De structure hexagonale, de groupe d'espace $P6_3/mmc$, les phases MAX sont un empilement de couches pures d'atomes M (*en rouge*) alternées de couches d'atomes A (*en bleu*) tandis

que l'atome X (*en noir*) occupe les sites octaédriques entre les couches M, formant ainsi des octaèdres XM_6 .

La figure I. 3. montre la projection dans le plan (110), obtenue par Microscopie Haute Résolution Electronique en Transmission (HRTEM), des éléments constitutifs de la phase MAX Ti_3SiC_2 .

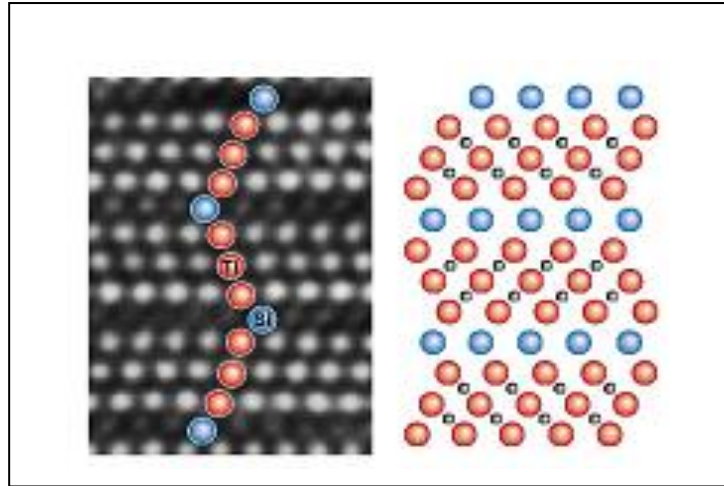


Figure I. 3.: *Projection sur le plan (110) des éléments M, A et X d'une phase MAX*^[10]

Passer de la structure 211, 312 puis 413, revient à augmenter le nombre de couches M et donc le nombre de sites d'accueil pour l'atome X, comme suit :

- Pour la structure 211, on aura 2 couches d'atomes de type M développant 1 seul site octaédrique pour accueillir donc 1 seul atome de type X
- Pour la structure 312, on aura 3 couches d'atomes de type M développant 2 sites octaédriques pour accueillir donc 2 atomes de type X
- Pour la structure 413, on aura 4 couches d'atomes de type M développant 3 sites octaédriques pour accueillir 3 atomes de type X.

Les phases MAX présentent la particularité de pouvoir former des solutions solides très étendues où les différents éléments M, A ou X restent confinés sur leurs sites. Elles possèdent donc une certaine flexibilité permettant d'envisager une adaptation de leurs propriétés à des besoins spécifiques ^[11].

Les phases MAX sont des matériaux qui constituent une nouvelle classe de produits nano lamellaires, avec des propriétés chevauchant entre celle des métaux et celles des céramiques.

Pour les propriétés thermiques, élastiques, chimiques et électriques, ces phases ont de nombreux points communs avec les carbures ou nitrures correspondants. Ce sont de bons conducteurs électriques et thermiques, cependant, mécaniquement ces matériaux sont extrêmement différents des carbures et nitrures dont ils proviennent : ils sont usinables, résistent aux chocs thermiques et ont une étonnante résistance à la présence de défauts. La combinaison particulière de ces propriétés est l'expression de la combinaison des trois types de liaisons existant dans leur structure.

La phase MAX de notre étude 312, Ti_3SnC_2 , a été synthétisée en 2013[12]. Ses paramètres de maille, déduits de l'analyse de Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons-X, sont $a = 0,31366$ nm et $c = 1,8650$ nm. Un mécanisme de formation de la nouvelle phase a été étudié et a montré que Ti_3SnC_2 ne peut être formée qu'en présence de fer. Après avoir confirmé cela, des mélanges de poudres 3Ti, Sn, 2C et 10%Fe ont été soigneusement utilisés afin de reproduire les conditions de synthèse par frittage sous pression ou HIP (High Isostatic Pressure). La DRX a montré la présence des phases intermédiaires Ti_xSn_y , Fe_xSn_y et TiC. En fait, il s'avère que la fusion des (Fe-Sn) à 1100°C coïncide avec la formation de Ti_3SnC_2 . La phase liquide favorise donc l'apparition de la phase MAX 312. L'optimisation de la nouvelle phase Ti_3SnC_2 montre qu'une teneur en volume de 80% est obtenue pour une teneur de 9%Fe atomique. Enfin, la nano indentation couplée à la microscopie à force atomique (AFM) a permis de réaliser une cartographie de la dureté. Un effet de taille d'indentation (ISE) est observé et une valeur de dureté de 9,3 GPa est déduite pour Ti_3SnC_2 .

I-3 Présentation des nano-composites

Un nanocomposite est un matériau solide multiphasé dont une des phases a au moins une dimension inférieure à 100 nanomètres.

Ce nanocomposite est généralement la combinaison d'une matrice massive avec une phase de renfort nanométrique de propriétés différentes. Il en résulte alors des différences structurales et chimiques dans le matériau composite final. Un tel matériau peut se présenter sous la forme de particules, de trichites (fibres minérales) et aussi sous forme de feuillets (argiles exfoliées) ou de tubes (nanotubes de carbone) etc...

Les propriétés mécaniques des nanocomposites sont différentes de celles des matériaux composites traditionnels à cause d'un rapport surface/volume élevé du renfort.

L'interface matrice-renfort présente une grande surface réactive qui est typiquement d'un ordre de grandeur plus important que la surface présentée par un matériau composite traditionnel. Cette interface implique qu'une faible quantité de renfort nanométrique peut avoir un effet observable sur les propriétés macroscopiques du composite. Par exemple, l'ajout de nanotubes de carbone améliore les conductivités électrique et thermique d'un matériau composite.[13]

I-4 Les matériaux diélectriques et leurs propriétés

Un matériau diélectrique est un matériau ne contenant pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique, c'est-à-dire que c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. C'est par exemple, le verre, des céramiques et de nombreux plastiques, mais aussi bien sûr le vide.

Les diélectriques ne sont cependant pas inertes électriquement. En effet, les constituants du matériau peuvent présenter à l'échelle atomique des dipôles électrostatiques, qui interagiront avec un champ électrique externe appliqué.

Les matériaux diélectriques sont caractérisés en particulier par,

- leur permittivité diélectrique ϵ , ou constante diélectrique;
- leur rigidité diélectrique;
- leur angle de perte ou tangente delta, noté $\tan \delta$
- leur conductivité électrique

I-4.1 Permittivité ou constante diélectrique

La permittivité relative d'un matériau est l'expression du rapport entre sa permittivité absolue et la permittivité d'un milieu de référence, le vide. Cette propriété est aussi connue sous le terme de constante diélectrique. La permittivité ou constante diélectrique est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué. En fait, on considère non pas la constante intrinsèque du matériau mais celle, rapportée au vide qu'on appellera alors la constante ou permittivité diélectrique relative ϵ_r , qui se définit comme étant le rapport entre la permittivité ϵ intrinsèque du matériau considéré et la permittivité du vide notée ϵ_0 .

Cette permittivité est définie par rapport à celle du vide par la relation :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \text{ et } \epsilon = \frac{e \times C}{S}$$

Dans le système international SI,

C: capacité en Faraday F,

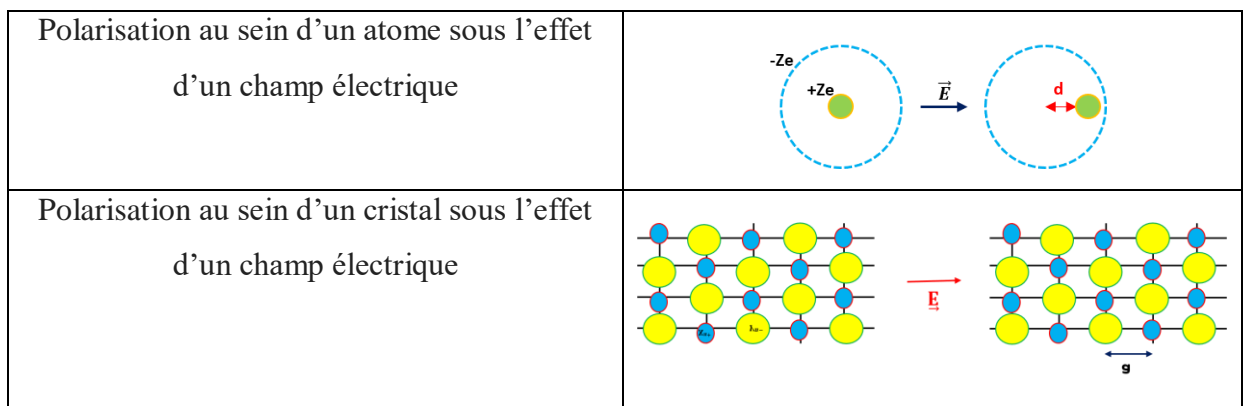
S : surface des électrodes m^2

e: épaisseur du diélectrique en m

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

Au niveau microscopique, la constante diélectrique est liée à la polarisabilité électrique des molécules ou atomes constituant le milieu.

La polarisation est la tendance à la déformation d'un atome, d'une molécule, d'un cristal, d'un grain de matériau, ..., subissant un champ électrique. La figure suivante montre les cas de polarisation dans un atome puis dans un cristal [14].



I-4.2 Pertes diélectriques

Un matériau diélectrique ne contient pas de charges susceptibles de se déplacer pour transporter le courant électrique, on dira alors de ce matériau qu'il est isolant car il empêche le courant électrique de passer. Plus le matériau est isolant et plus les pertes diélectriques, exprimée par l'angle de perte $\tan \delta$, qui pourraient résulter de cet état de soumission à un champ magnétique seront minimales.

Dans les applications où faibles pertes diélectriques et haute permittivité sont recherchées, l'utilisateur privilégiera les céramiques techniques du type alumine à haute pureté qui offrent les valeurs de constante diélectrique les plus élevées et de $\tan \delta$ les plus basses, suivies par le nitrure d'aluminium et la vitro-céramique Macor.

I-4.3 Conductivité électrique

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique, Les capacités de conductivité électrique sont propres à chaque matériau. Certains laissent mieux passer le courant électrique que d'autres, ils sont alors considérés comme de très bons, voire d'excellents conducteurs.

La conductivité électrique est définie en siemens par mètre (S.m⁻¹). On mesure la conductivité électrique avec un conductimètre. Elle est désignée par la lettre sigma σ . On la calcule, dans notre cas, à l'aide de la formule :

$$\sigma = 2 \pi \times f \times \epsilon_0 \times \epsilon_r \times \tan\delta \quad (\text{S.m}^{-1})$$

Avec

F : fréquence en Hz ou s⁻¹

ϵ_0 : permittivité ou constante diélectrique du vide en F.m⁻¹

ϵ_r : permittivité relative en F.m⁻¹

$\tan\delta$: pertes diélectriques

D'un type de matériau à un autre, la conductivité électrique peut aller de 10⁻²² à 10⁺⁸S.m⁻¹. Plus elle est élevée, plus le courant est libre de passer et plus elle est intéressante.

I-6 Présentation de l'électrospinning (électrofilage)

L'*Electrospinning* est une technique consistant à étirer des fibres polymères fondues en les soumettant à un champ électrique.[15]-[16] Cela permet de créer des membranes non tissées nanoporeuses, dont le diamètre varie de quelques nanomètres à quelques micromètres. Peu coûteux, l'électrofilage permet d'obtenir une large gamme de membranes notamment en ce qui concerne le diamètre, la densité de surface. Ses applications sont très variées : textile, biomédical, cosmétique, énergie ou encore agroalimentaire

L'électrofilage ne nécessite pas l'utilisation de hautes températures pour produire des fibres solides à partir d'une solution. [17]-[18] Cela rend le processus particulièrement adapté à la production de fibres.

Le montage de l'électrospinning est représenté ci-dessous.



Chapitre II :
Matières premières et techniques
expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des différentes méthodes expérimentales utilisées lors de l'élaboration des films composites PVA/Ti₃SnC₂ et à la description des techniques de caractérisation mises en œuvre.

Dans les tableaux suivants, sont répertoriées quelques données physico chimiques caractéristiques des produits de départ utilisés, en l'occurrence, l'alcool polyvinylique PVA, commercialisé par le laboratoire BioChemica ainsi que la phase MAX Ti₃SnC₂, synthétisée en 2013 au LMP à Poitiers.

Tableau II-1 : *Caractéristiques physico chimiques du PVA :*

Masse molaire moléculaire (g/mol)	72000
Spécification dosage min (%)	98
Perte au séchage max (%)	5

Tableau II-2 : *Caractéristiques physico chimiques des phases MAX : [19], [20]*

Masse molaire moléculaire (g/mol)	265,672
Conductivité thermique (W m ⁻¹ K ⁻¹)	≅ 30
Conductivité électrique (Ω ⁻¹ m ⁻¹)	[0,3710 ⁺⁶ - 14,310 ⁺⁶]
Résistivité (Ω m)	[0,0710 ⁻⁶ - 2,710 ⁻⁶]
Micro dureté (GPa)	≅ 9,3

En ce qui concerne la phase MAX, du fait qu'elle soit encore méconnue, les données restent insuffisantes.

II-1 Les matières premières et leur élaboration

Afin de préparer les échantillons aux différentes mesures diélectriques et éventuellement à une application ultérieure, le calcul des compositions de travail des précurseurs de base est réalisé pour élaborer les différents composites dont les matrices sont l'alcool polyvinylique et les renforts étant la phase MAX. Les compositions choisies pour les différents composites nano chargés sont respectivement PVA-2.5% Ti₃SnC₂, PVA-5% Ti₃SnC₂ et PVA-10% Ti₃SnC₂. Un exemple de calcul, pour connaître la quantité de phase MAX à insérer dans le PVA, est réalisé pour la composition 2.5% :

$$2.5 \text{ g de Ti}_3\text{SnC}_2 \rightarrow 100 \text{ mL de PVA}$$

$$X \text{ ? g de Ti}_3\text{SnC}_2 \rightarrow 5 \text{ mL de PVA}$$

$$\text{d'où } X = \frac{2.5 \times 5}{100} \Rightarrow X = 0.125 \text{ g}$$

Il faut donc introduire 0.125 g de phase MAX dans 5 mL de PVA pour avoir un composite de composition PVA-2.5%Ti₃SnC₂

Les différentes masses calculées puis prélevées sont consignées au tableau II-3 ci-contre

Tableau II.3 : *Compositions calculées pour les différents films composites*

Composite	PVA-2.5%Ti ₃ SnC ₂	PVA-5%Ti ₃ SnC ₂	PVA-10%Ti ₃ SnC ₂
Masse deTi ₃ SnC ₂ (%)	2.5	5	10
Masse deTi ₃ SnC ₂ (g)	0.125	0.25	0.5

II-1.1 Procédés d'élaboration

Le PVA mis à disposition se présente sous forme de granulés tandis que Ti₃SnC₂, lui est sous forme pulvérulente. Afin que leur mélange ultérieur soit homogène, nous avons dissout les granulés de PVA dans l'eau distillée sous agitation magnétique à chaud, ceci afin d'éviter que le PVA ne se gélifie. La composition choisie est une solution aqueuse à 10% de PVA dans l'eau distillée.

a – Préparation de la solution PVA à 10%

Les étapes de cette préparation passent par :

- La pesée de 10 g de granulés de PVA à l'aide d'une balance électronique
- Le chauffage de 100 mL d'eau distillée à 80°C
- L'introduction des 10 g de PVA avec agitation
- Le maintien en chauffage 1h à 80°C et agitation magnétique en ayant préalablement couvert le bêcher afin d'éviter l'évaporation de l'eau ce qui changerait la composition.
- La récupération de la solution dans un flacon fermé jusqu'à complet refroidissement.

b – Préparation des composites PVA/Phase MAX

Cette préparation réalisée pour les 3 compositions choisies 2.5, 5 et 10%, passent par les étapes suivantes :

- La pesée des différentes quantités (cf. tableau II-3) de Ti₃SnC₂ à l'aide d'une balance électronique
- L'incorporation de cette masse dans la solution aqueuse de PVA
- L'agitation magnétique de la solution composite pendant 20 mn

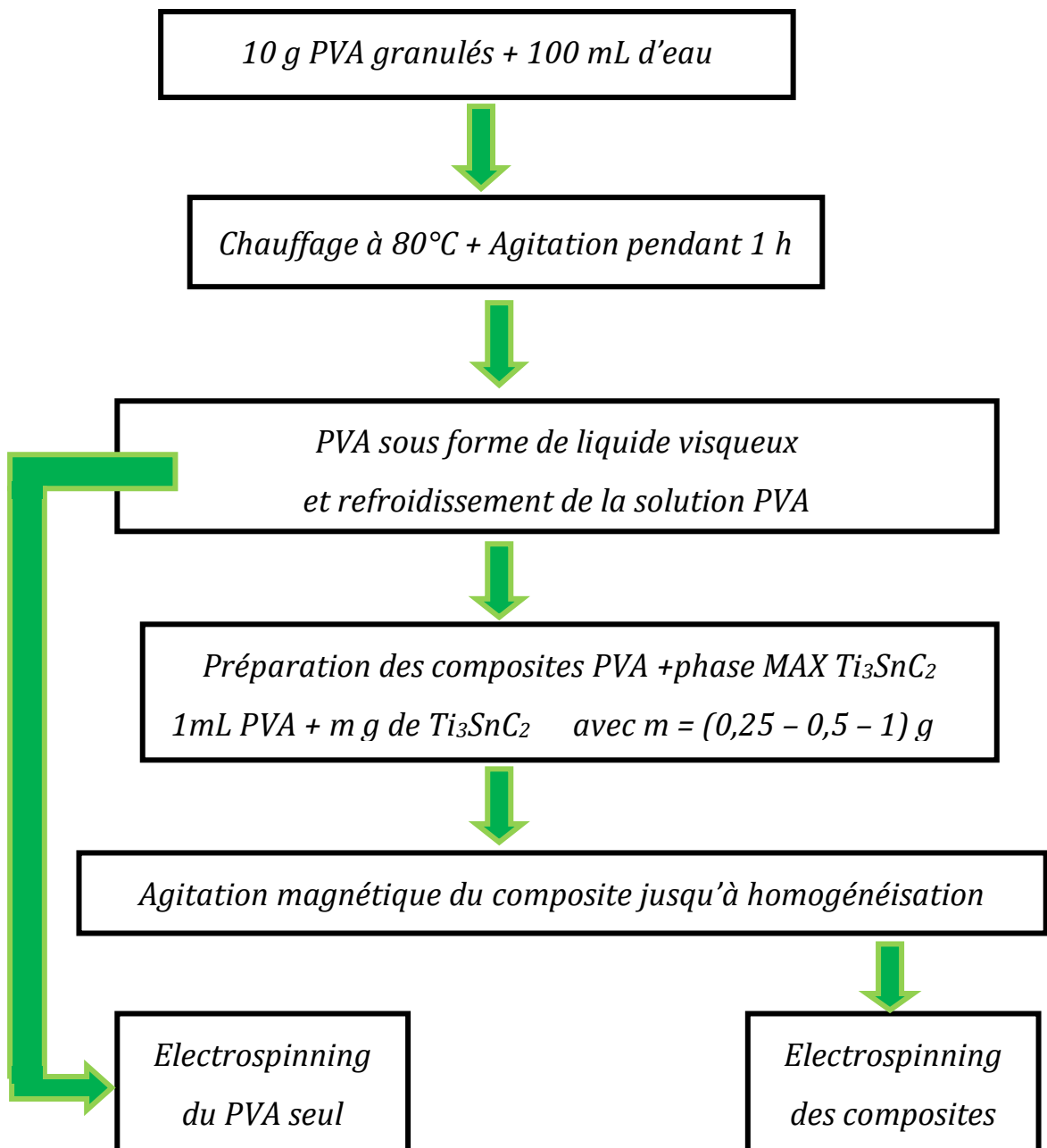
Le mélange obtenu est homogène et de couleur noire.

A ce stade, et afin de procéder à l'opération d'électrofilage ou électrospinning, le mélange est versé dans une seringue et placé dans le dispositif d'électrospinning.

Pour rappel (cf. chapitre I-6), l'électrofilage ou électrospinning par voie électrostatique est une méthode de production de fibres qui utilise une tension électrique, dans notre cas elle avoisine les 15 kV. Cette tension développe une force pour tirer des fils de polymères (dans notre cas PVA) chargés en solution (phase MAX en solution dans notre cas) ou fondus.

Ces fils présentent des diamètres de l'ordre de centaines de nanomètres [21]

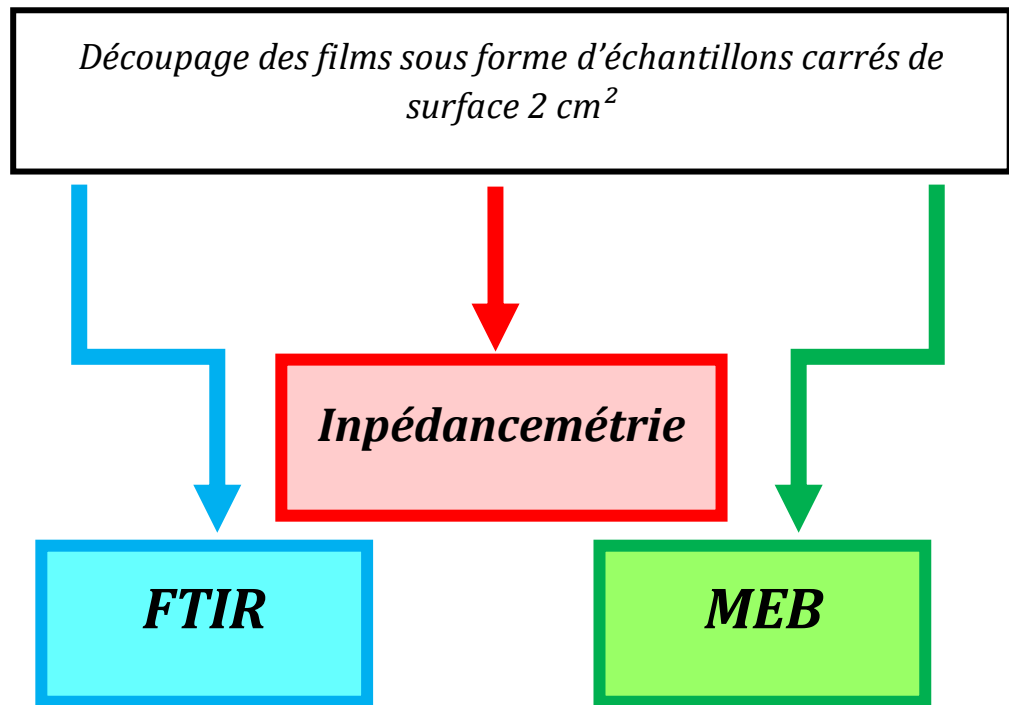
Le protocole expérimental d'élaboration des composites est représenté sur l'organigramme suivant.



Suite à la réalisation de l'électrospinning, nous avons obtenu des dépôts de composites sous forme de films minces malléables.

Ces films sont déposés sur des feuilles d'aluminium autocollant préalablement renforcées par un ruban adhésif grillagé

Les analyses de caractérisation des films composites ainsi déposés, sont réalisées comme suit :



II-2 Les techniques de caractérisation

a – Spectroscopie d'impédance

Cette technique apparaît comme une méthode de choix dans différents secteurs de la recherche. Elle permet entre autres, de déterminer la capacité C , l'impédance Z et les pertes diélectriques $\tan \delta$ et ϵ'' , en fonction de la fréquence du signal d'entrée appliquée.

Pour ce faire, les films obtenus après électrospinning sont découpés en carrés de 2 cm^2 de section puis recouverts de papier aluminium et mis en contact avec les électrodes de l'appareil.

Le dispositif utilisé dans la présente étude est un impédancemètre de type HP 4278A fournissant une gamme de fréquences s'étalant de 10^{+2} à 10^{+6} Hz et une tension maximale de 3 Volt.

La figure ci-dessous montre l'appareil utilisé pour évaluer les propriétés électriques et diélectriques.

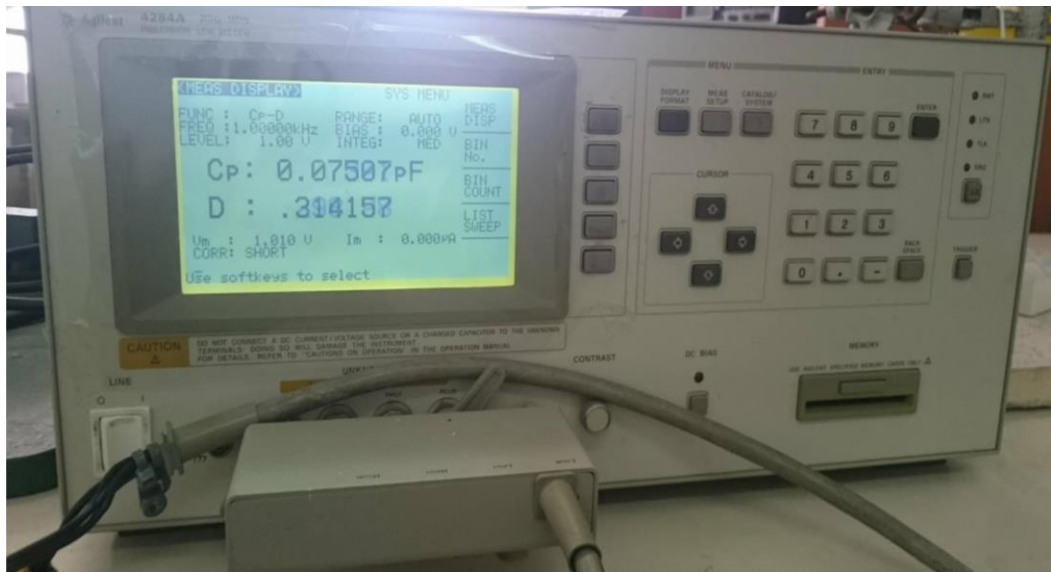


Figure II.1 : Image de l'impédance -mètre

b – Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme infrarouge IR des radiations électromagnétiques. C'est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles (élongations, déformations)

Deux types d'informations peuvent être tirées des spectres obtenus :

Qualitatives : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé.

Quantitatives : L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption.

Pour nos analyses, l'appareil utilisé est un FTIR IR Affinity-1S-



Figure II.2. : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier de type IRAffinity-1S.

c – Microscopie électronique à balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [22] ou Scanning Electron Microscopy (SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie de la surface des échantillons massifs. Cette observation donne l'impression d'une vision en relief avec, entre autres un pouvoir de résolution latérale de l'ordre de 3 à 10 nm, un grandissement efficace de 10000 à 40000 et une profondeur de champ allant de plusieurs centimètres à faible grandissement à quelques micromètres au grandissement maximal. La Microscopie Electronique à Balayage est une technique fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergeant de la surface de l'échantillon sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires, provenant du filament du MEB, qui balaie la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

L'interaction entre les électrons incidents du filament et l'échantillon entraîne l'émission d'électrons (secondaires, rétrodiffusés et Auger) ou de photons.

Nos échantillons ont été analysés par un appareil de type Philips ASEM XL 30.



Figure II.3. : Microscope Electronique à Balayage de type Philips ESEM XL.1.

Chapitre III :
Résultats expérimentaux et discussion

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus par les différentes méthodes expérimentales utilisées.

De prime abord, les matériaux de base ont été caractérisés par FTIR, pour le PVA et par DRX pour la phase MAX.

En second lieu, après sa synthèse, la phase MAX a été observée par MEB afin de voir la répartition des différentes phases contenues dans l'échantillon.

Puis, après préparation des différents composites PVA - 2.5, 5 et 10% de phase MAX, les composites ont été observés par MEB, après avoir été préparés par electrospinning ou électrofilage.

Suite aux observations topographiques, les échantillons ont été caractérisés du point de vue électrique et diélectrique par impédancemétrie.

III – 1 / Caractérisation de la matrice PVA par FTIR

La figure III. 1 montre le spectre infrarouge relatif au PVA.

Nous déduisons sur le spectre les bandes suivantes 3312, 2920, 1694, 1429, 1327, 1089 et 841 cm^{-1} , attribuables respectivement aux vibrations d'élongations du groupement O–H, CH_2 asymétrique et l'élongation de la liaison C=O, la vibration de flexion C–H de CH_2 la vibration de déformation C–H, la vibration d'étirement C–O des groupes acétyles et la vibration d'étirement C–C [23]-[24]

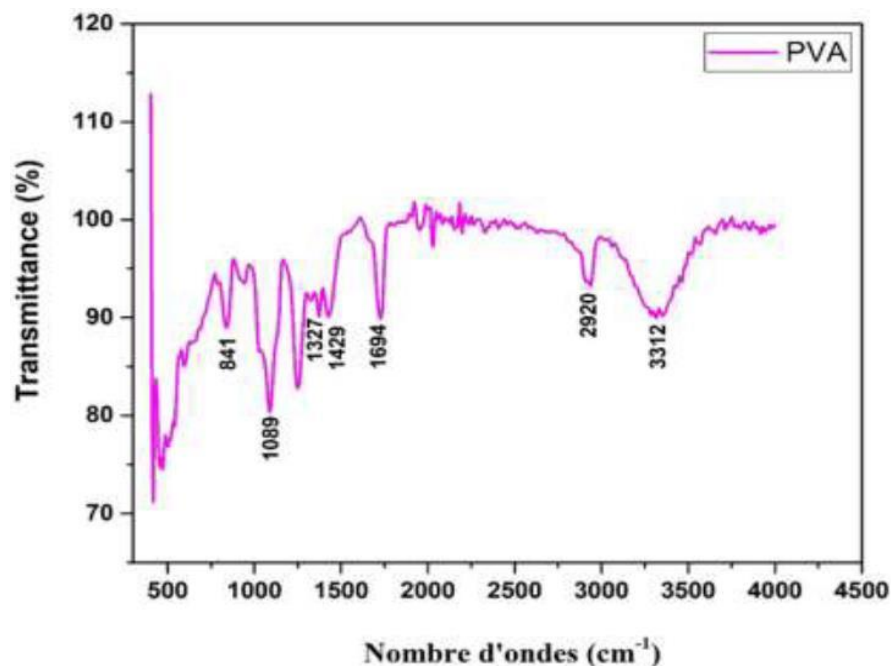


Figure III.1 : Spectre infrarouge de PVA

III – 2 / Caractérisation par DRX du renfort Ti_3SnC_2

La figure III. 2 montre le diagramme de DRX du mélange réactif frittée sous HIP à 1150°C sous 50 MPa et maintenu à ces température et pression pendant 10 heures.

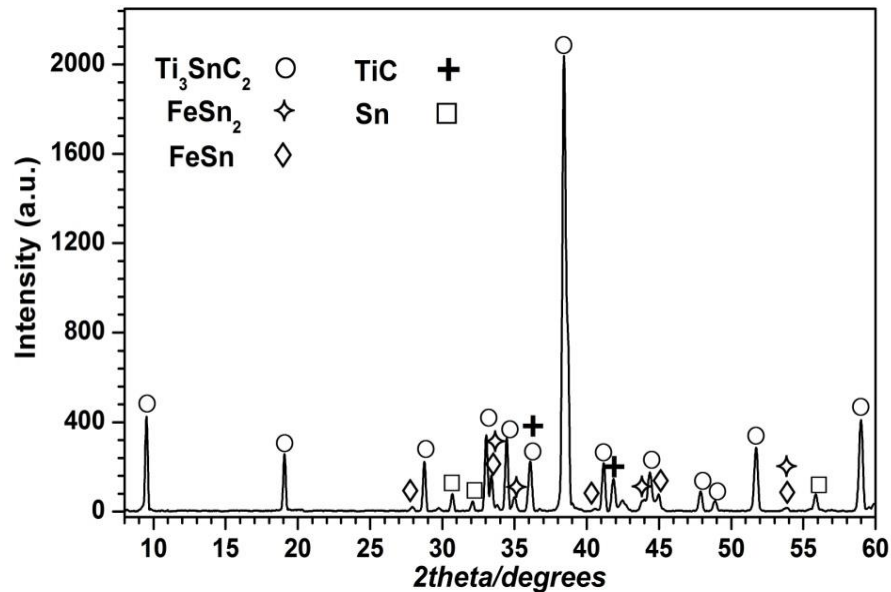


Figure III.2 : Spectre DRX de la phase MAX Ti_3SnC_2

On peut remarquer que les principaux pics appartiennent à la phase synthétisée Ti_3SnC_2 à partir du mélange réactif $3Ti+Sn+2C+0.6Fe$. De faibles quantités de TiC , de Sn , $FeSn$ et $FeSn_2$ sont également détectées.

Le dépouillement du profil des raies par le logiciel MAUD [25] permet de déterminer la fraction volumique des différentes phases en présence dans les conditions de traitement données par les cycles de pression et température.

Les valeurs de ces fractions volumiques sont :

- Ti_3SnC_2 : (80%),
- TiC : (16,2%),
- Sn : (2,2%),
- $FeSn$: (0,3%)
- $FeSn_2$: (0,8%)

Les différentes phases obtenues sont observées au MEB dans le paragraphe ci-dessous.

III – 3 / Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

III – 3. 1 / Echantillon de phase MAX utilisé

L'échantillon synthétisé dans les conditions optimales (10h à 1150°C et 50 MPa), a été observé au MEB et les microstructures obtenues à différents grossissements sont représentées par les figures III. 3 (a) et (b) suivantes.

La microstructure de la figure III. 3 (a), montre trois contrastes bien distincts, des grandes surfaces grises, des plages noires et des zones éparses blanches.

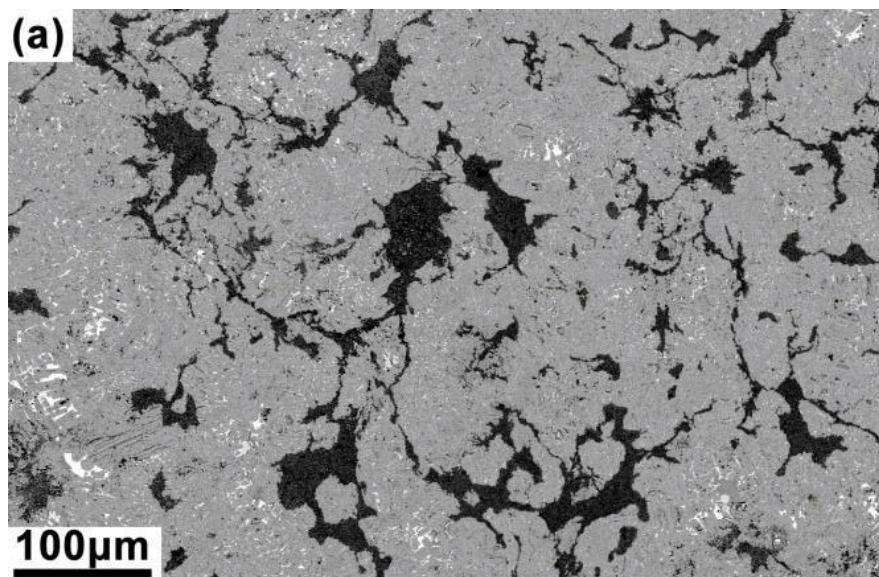


Figure III. 3. (a) : Image MEB de $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+0.6\text{Fe}$ après HIP à 1150°C sous 50 MPa et palier de 10h

Des informations plus détaillées sur la morphologie et la composition de l'échantillon peuvent être obtenues à partir de la figure III. 3 (b) qui est un grossissement de la figure III. (a).

En effet, les zones grises observées sur cette figure sont caractéristiques des phases MAX, à savoir en forme de lamelles (3-5 µm de largeur et 10-15 µm de longueur).

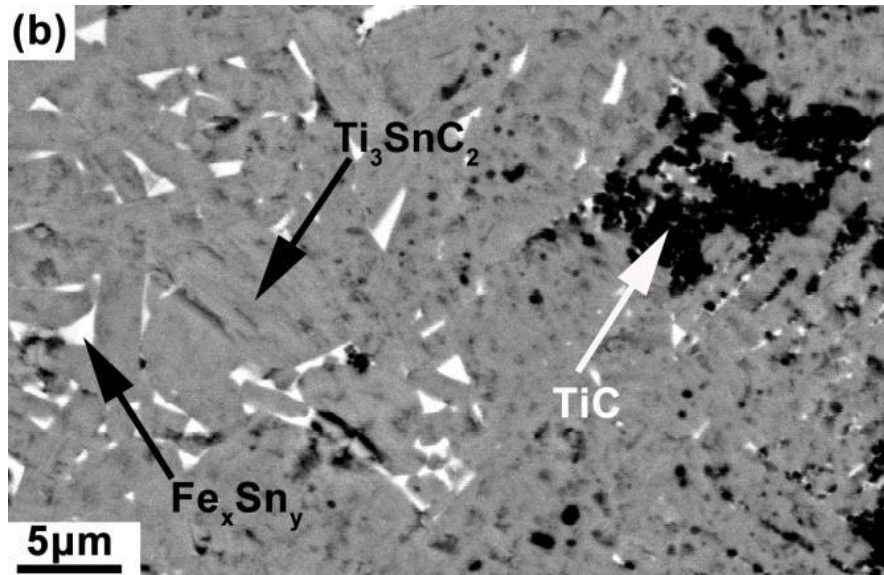


Figure III. 3. (b) : Image MEB de $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+0.6\text{Fe}$ après HIP à 1150°C sous 50MPa et palier de 10h

Les résultats des analyses EDSX permettent de détecter et d'affecter les éléments Ti, Sn et C dans les zones grises. De plus, le rapport atomique Ti / Sn étant proche de 3, on peut confirmer que les zones grises peuvent être attribuées à la présence de la phase MAX Ti_3SnC_2 . En outre, le fer n'est pas détecté dans ces lamelles.

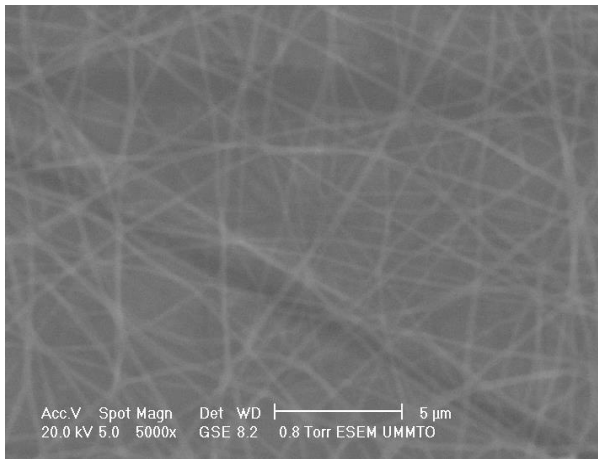
Les zones noires sont des assemblages de petits grains ronds, l'analyse EDSX montre qu'ils contiennent les éléments Ti et C. En conséquence, on peut en déduire que ces petits grains sont composés de TiC.

Enfin, les analyses EDSX montrent que les zones blanches, situées dans les joints de grains, contiennent principalement les éléments Sn et Fe. Par conséquent, ces zones blanches sont probablement composées d'un mélange de Sn, FeSn_2 et FeSn , précédemment détectés par la diffraction des rayons-X.

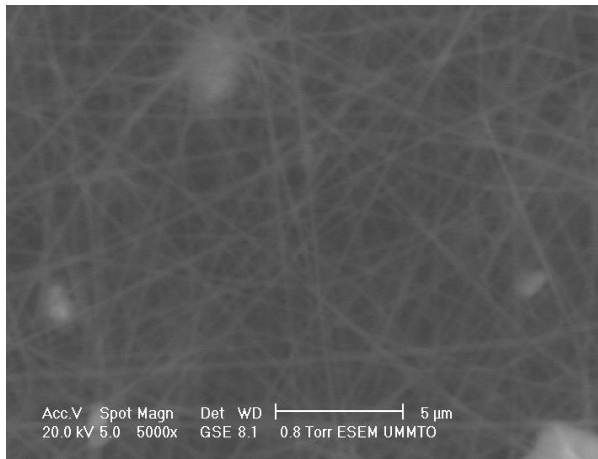
L'analyse de Rietveld calculant le paramètre de maille n'a pas été systématiquement effectuée en raison des nombreuses phases intermédiaires à exploiter au cours de la formation Ti_3SnC_2 .

III – 3. 2 / Echantillon composite PVA / phase MAX élaboré

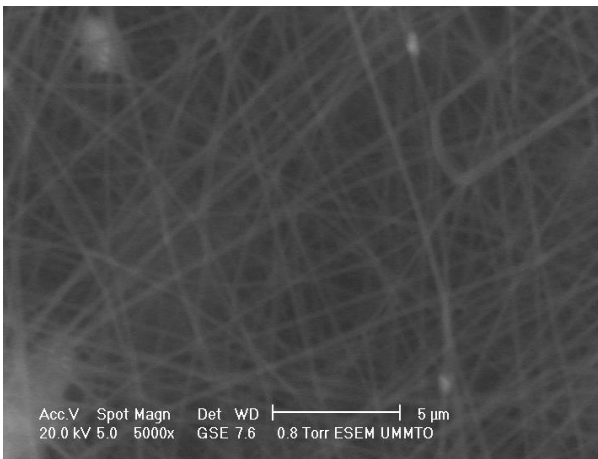
Les images MEB suivantes donnent un aperçu de la morphologie des composites (PVA/phase MAX Ti_3SnC_2) après l'opération d'électro filage.



PVA + 2.5% MAX



PVA + 5% MAX



PVA + 10% MAX

Figure III- 4 : Micrographie MEB pour les composites PVA avec respectivement 2.5%, 5% et 10% de phase MAX Ti_3SnC_2

Les images MEB des trois composites préparés sous forme de films minces ou membranes, présentent un filage homogène (nanofils) mais la répartition des charges Ti_3SnC_2 dans la matrice polymère d'alcool polyvinylique (PVA) n'est pas observée.

Par ailleurs, les plages observées montrent que pour le même grandissement, les nanofils deviennent de plus en plus denses au fur et à mesure de l'augmentation du taux de charge.

III – 4 / Caractérisation électrique et diélectrique

Suite aux mesures réalisées par impédancemétrie sur les composites à base d'alcool polyvinylique (PVA) et phase max Ti_3SnC_2 , les résultats obtenus sont exploités et représentés sur des graphes ci-dessous.

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 1^{er} chapitre.

En revanche, pour l'évaluation de la propriété électrique étudiée, soit la conductivité, elle est déterminée par un calcul préalable à partir des formules mentionnées au 1^{er} chapitre et ce, pour chaque composition utilisée.

III – 4. 1 / La capacité

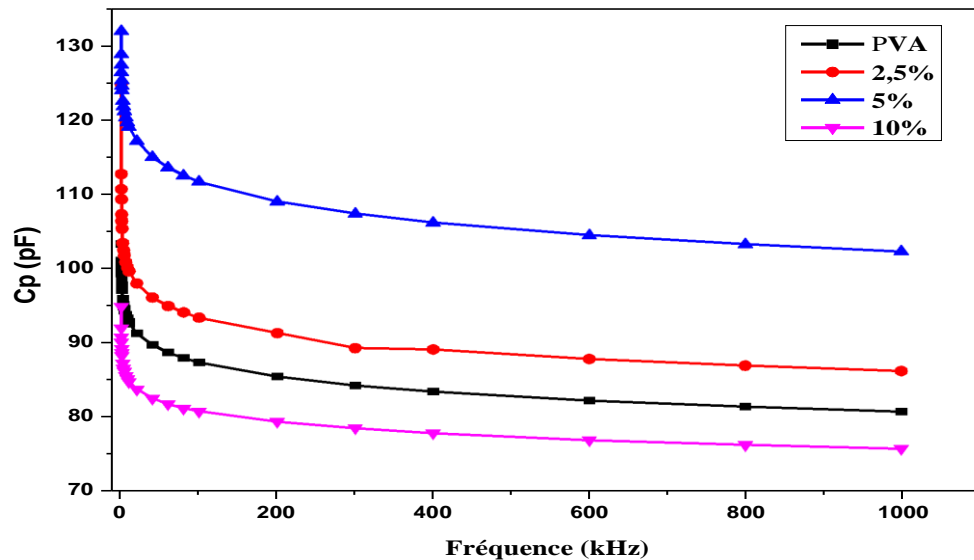


Figure III- 5 : Variation de la capacité de PVA avec l'ajout de Ti_3SnC_2 en fonction de la fréquence

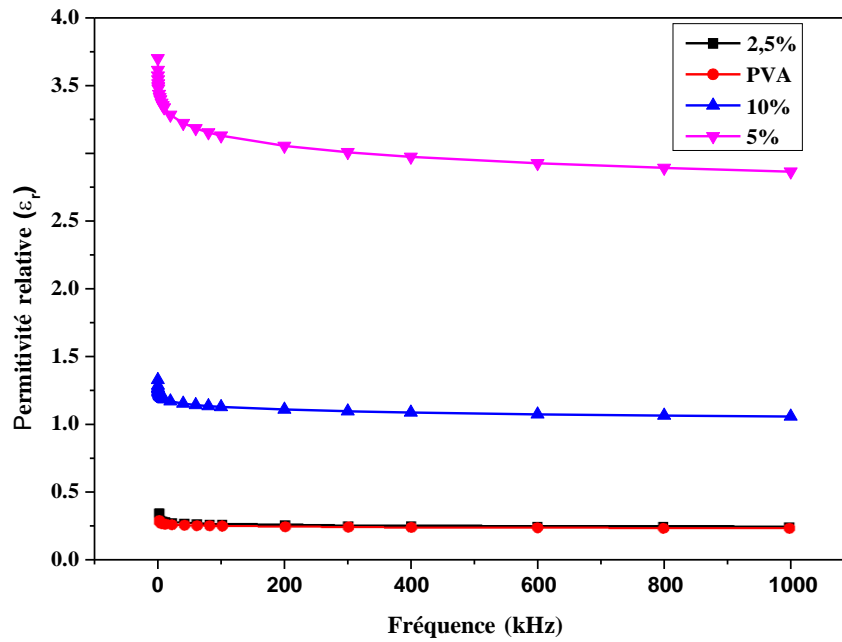


Figure III- 6 : Variation de la permittivité de PVA avec l'ajout de Ti_3SnC_2 en fonction de la fréquence

Les figures ci-dessus montrent que la capacité et la permittivité ont pratiquement la même allure.

Aux basses fréquences, les valeurs de la capacité et la permittivité relative sont élevées, ce qui peut être expliqué par l'ensemble des phénomènes de polarisation qui interviennent, en plus de la polarisation interfaciale.

Puis elles diminuent avec l'augmentation de la fréquence, ce qui est due à la diminution de la polarisation.

On remarque aussi que la capacité et la permittivité relative augmentent avec la teneur en phase MAX jusqu'à 5%, ce qui est due à la polarisation interfaciale qui apparaît dans les matériaux hétérogènes. En revanche, ces propriétés diminuent toutes les deux quand le taux de charges est augmenté à 10%

Par exemple, pour une fréquence de 100 Hz, la capacité passe de 103,29 pF pour le PVA seul à 132,2 pF pour le composite à 5 % en phase MAX alors que pour 10%, la capacité devient égale à environ 95 pF.

III – 4. 2 / Les pertes diélectriques

L'évolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence est représentée dans les figures III-6 a et b, ci-dessous. La figure a montre les pertes affichées aux basses fréquences (0.1 à 5) kHz alors que b représente les pertes aux fréquences plus hautes soit, de 5 à 1000 kHz

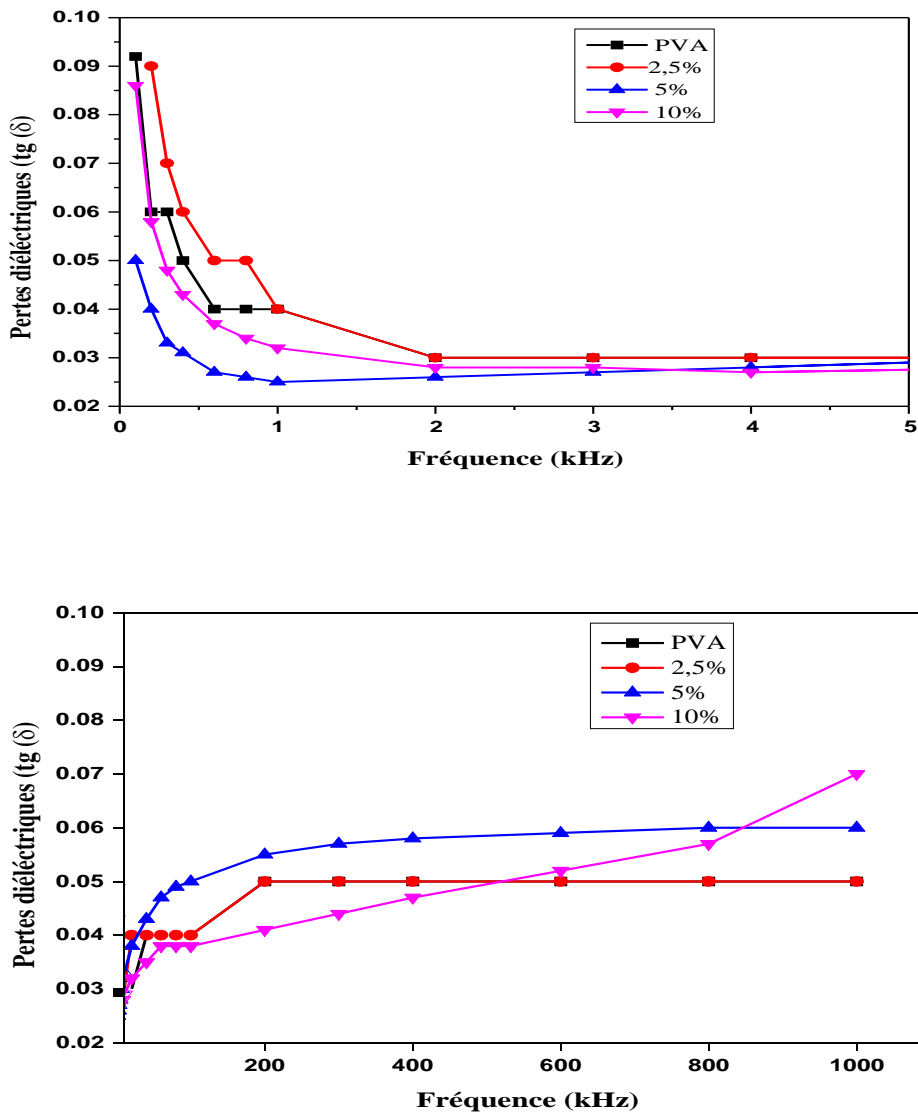


Figure III- 7 (a et b) : Variation des pertes diélectriques de PVA avec l'ajout de Ti₃SnC₂ en fonction de la fréquence

On observe que la variation des pertes diélectriques suit le même comportement pour tous les composites, Pour des fréquences entre 0.1 et 2 kHz les valeurs de $\tan\delta$ diminuent avec l'augmentation de la fréquence, [26].

D'autres part $\tan\delta$ augmente avec la teneur en Ti_3SnC_2 , ce qui est probablement dû à l'accumulation des charges électriques aux interfaces et à la formation de dipôles [27].

III – 4. 3 / Conductivité électrique

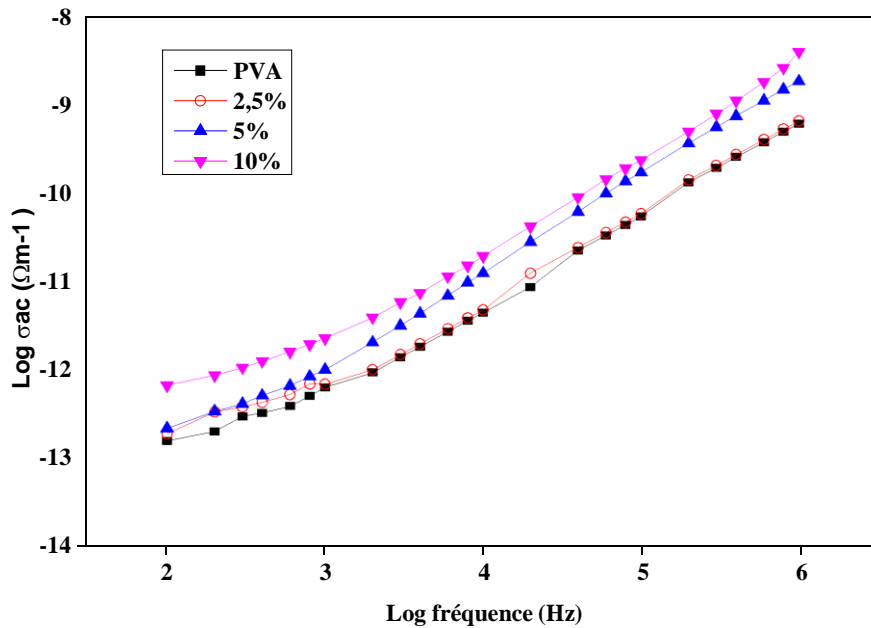


Figure III- 8 : Variation de la conductivité électrique de PVA avec l'ajout de Ti_3SnC_2 en fonction de la fréquence

La figure ci-dessus illustre la variation de la conductivité des différents composites en fonction de la fréquence

Cette figure montre que la conductivité dépend de la fréquence et des phénomènes de relaxation dus aux porteurs de charges.

On observe que la conductivité croît avec la fréquence, ce qui peut être attribué à la réduction de la polarisation de charges d'espace à des hautes fréquences.

Chapitre III :
Résultats expérimentaux et discussion

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus par les différentes méthodes expérimentales utilisées.

De prime abord, les matériaux de base ont été caractérisés par FTIR, pour le PVA et par DRX pour la phase MAX.

En second lieu, après sa synthèse, la phase MAX a été observée par MEB afin de voir la répartition des différentes phases contenues dans l'échantillon.

Puis, après préparation des différents composites PVA - 2.5, 5 et 10% de phase MAX, les composites ont été observés par MEB, après avoir été préparés par electrospinning ou électrofilage.

Suite aux observations topographiques, les échantillons ont été caractérisés du point de vue électrique et diélectrique par impédancemétrie.

III – 1 / Caractérisation de la matrice PVA par FTIR

La figure III. 1 montre le spectre infrarouge relatif au PVA.

Nous déduisons sur le spectre les bandes suivantes 3312, 2920, 1694, 1429, 1327, 1089 et 841 cm^{-1} , attribuables respectivement aux vibrations d'élongations du groupement O–H, CH_2 asymétrique et l'élongation de la liaison C=O, la vibration de flexion C–H de CH_2 la vibration de déformation C–H, la vibration d'étirement C–O des groupes acétyles et la vibration d'étirement C–C [25]-[26]

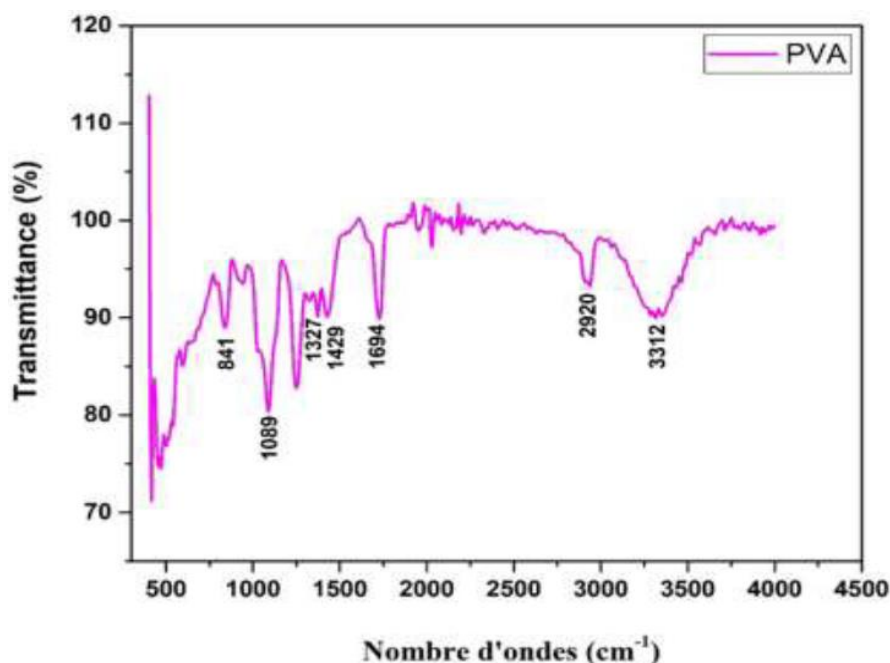


Figure III.1 : Spectre infrarouge de PVA

III – 2 / Caractérisation par DRX du renfort Ti_3SnC_2

La figure III. 2 montre le diagramme de DRX du mélange réactif frittée sous HIP à 1150°C sous 50 MPa et maintenu à ces température et pression pendant 10 heures.

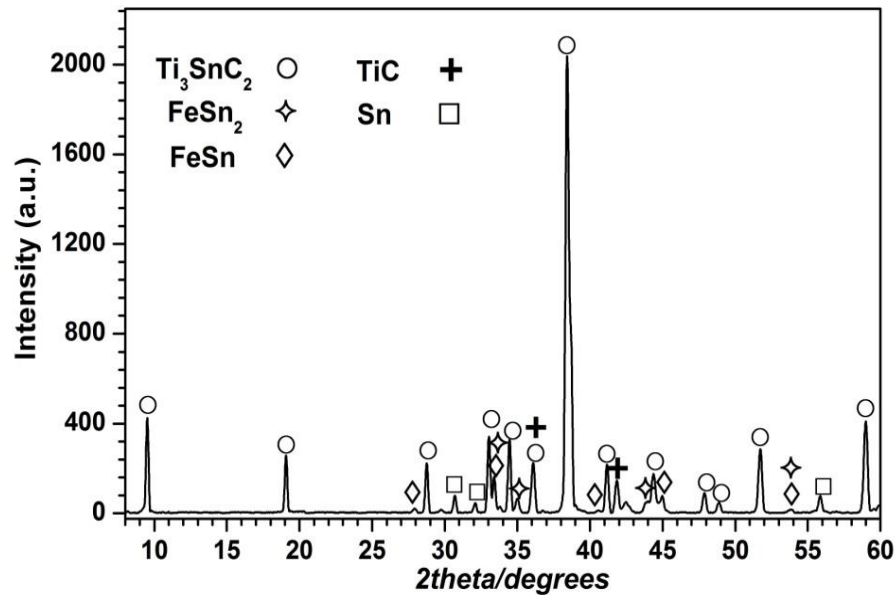


Figure III.2 : Spectre DRX de la phase MAX Ti_3SnC_2

On peut remarquer que les principaux pics appartiennent à la phase synthétisée Ti_3SnC_2 à partir du mélange réactif $3Ti+Sn+2C+0.6Fe$. De faibles quantités de TiC , de Sn , $FeSn$ et $FeSn_2$ sont également détectées.

Le dépouillement du profil des raies par le logiciel MAUD [27] permet de déterminer la fraction volumique des différentes phases en présence dans les conditions de traitement données par les cycles de pression et température.

Les valeurs de ces fractions volumiques sont :

- Ti_3SnC_2 : (80%),
- TiC : (16,2%),
- Sn : (2,2%),
- $FeSn$: (0,3%)
- $FeSn_2$: (0,8%)

Les différentes phases obtenues sont observées au MEB dans le paragraphe ci-dessous.

III – 3 / Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

III – 3. 1 / Echantillon de phase MAX utilisé

L'échantillon synthétisé dans les conditions optimales (10h à 1150°C et 50 MPa), a été observé au MEB et les microstructures obtenues à différents grossissements sont représentées par les figures III. 3 (a) et (b) suivantes.

La microstructure de la figure III. 3 (a), montre trois contrastes bien distincts, des grandes surfaces grises, des plages noires et des zones éparses blanches.

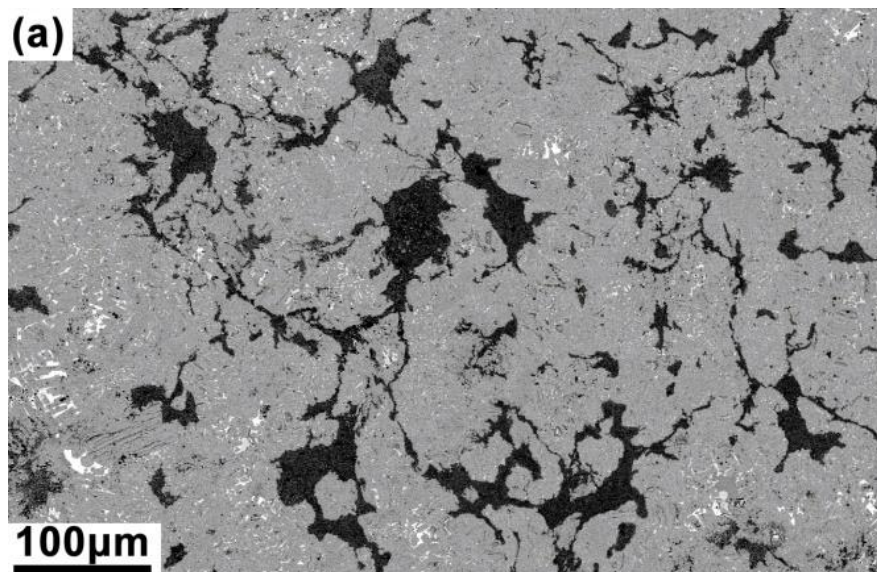


Figure III. 3. (a) : Image MEB de $3\text{Ti}+\text{Sn}+2\text{C}+0.6\text{Fe}$ après HIP à 1150°C sous 50 MPa et palier de 10h

Des informations plus détaillées sur la morphologie et la composition de l'échantillon peuvent être obtenues à partir de la figure III. 3 (b) qui est un grossissement de la figure III. (a).

En effet, les zones grises observées sur cette figure sont caractéristiques des phases MAX, à savoir en forme de lamelles (3-5 μm de largeur et 10-15 μm de longueur).

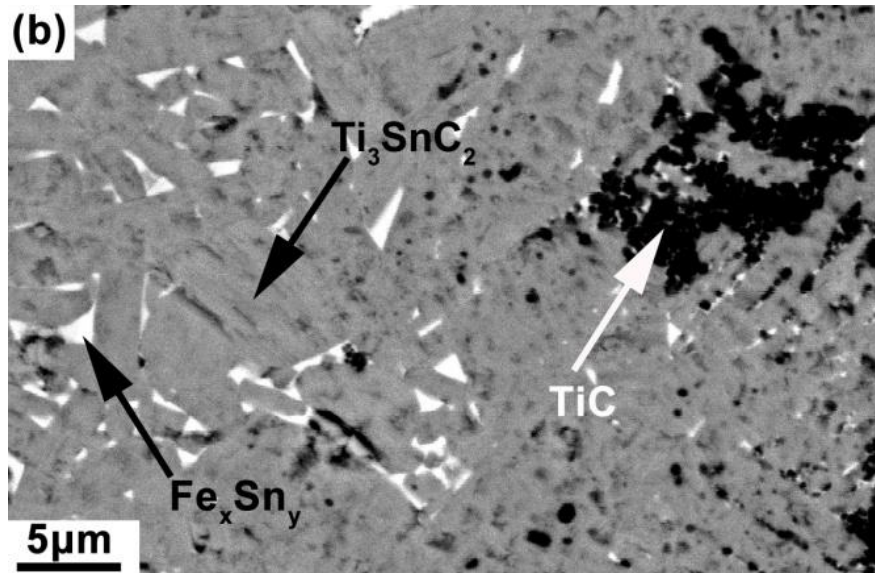


Figure III. 3. (b) : Image MEB de 3Ti+Sn+2C+0.6Fe après HIP à 1150°C sous 50MPa et palier de 10h

Les résultats des analyses EDSX permettent de détecter et d'affecter les éléments Ti, Sn et C dans les zones grises. De plus, le rapport atomique Ti / Sn étant proche de 3, on peut confirmer que les zones grises peuvent être attribuées à la présence de la phase MAX Ti_3SnC_2 . En outre, le fer n'est pas détecté dans ces lamelles.

Les zones noires sont des assemblages de petits grains ronds, l'analyse EDSX montre qu'ils contiennent les éléments Ti et C. En conséquence, on peut en déduire que ces petits grains sont composés de TiC.

Enfin, les analyses EDSX montrent que les zones blanches, situées dans les joints de grains, contiennent principalement les éléments Sn et Fe. Par conséquent, ces zones blanches sont probablement composées d'un mélange de Sn, $FeSn_2$ et $FeSn$, précédemment détectés par la diffraction des rayons-X.

L'analyse de Rietveld calculant le paramètre de maille n'a pas été systématiquement effectuée en raison des nombreuses phases intermédiaires à exploiter au cours de la formation Ti_3SnC_2 .

III – 3. 2 / Echantillon composite PVA / phase MAX élaboré

Les images MEB suivantes donnent un aperçu de la morphologie des composites (PVA/phase MAX Ti_3SnC_2) après l'opération d'électro filage.

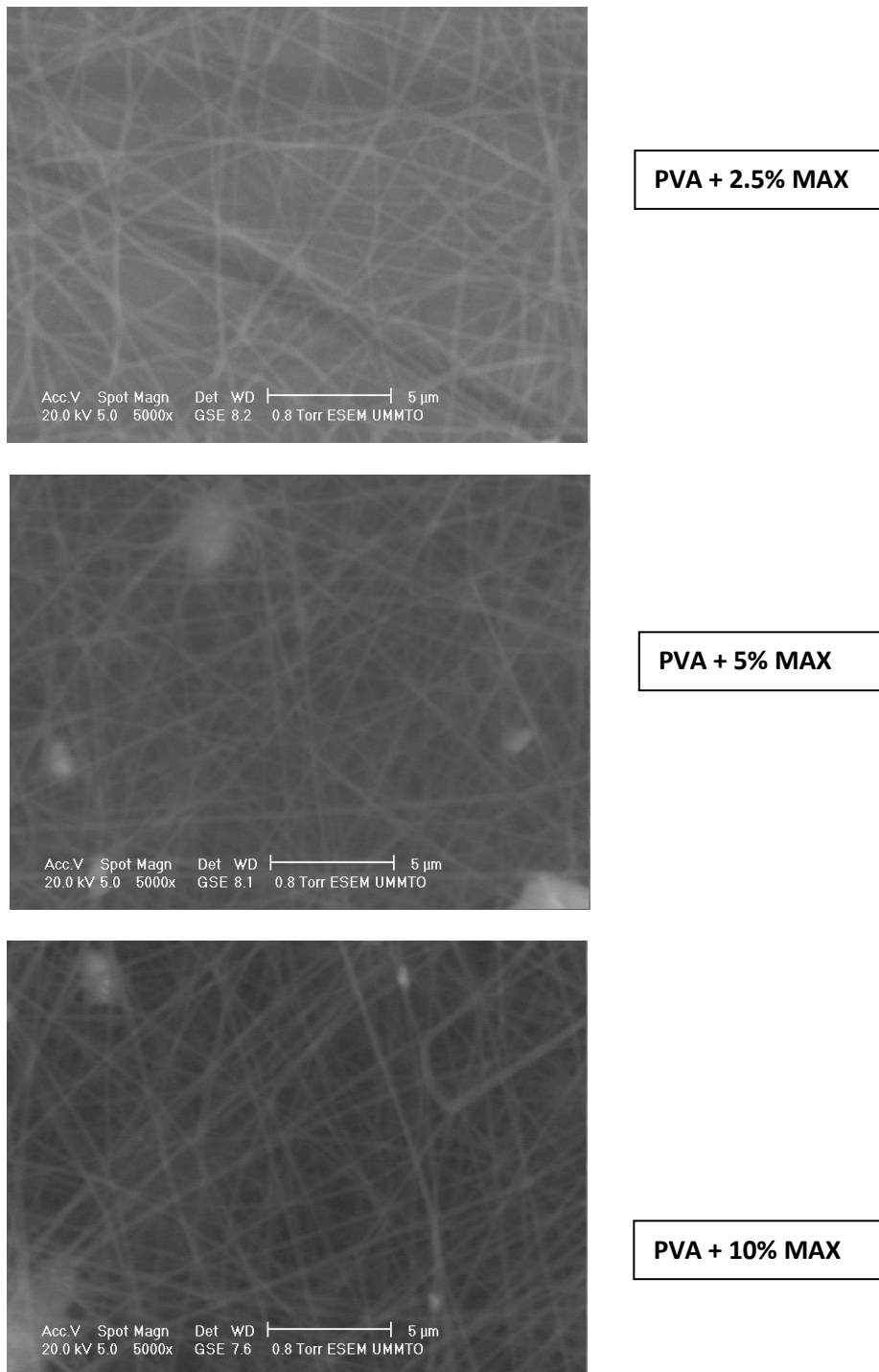


Figure III- 4 : *Micrographie MEB pour les composites PVA avec respectivement 2.5%, 5% et 10% de phase MAX Ti_3SnC_2*

Les images MEB des trois composites préparés sous forme de films minces ou membranes, présentent un filage homogène (nanofils) mais la répartition des charges Ti_3SnC_2 dans la matrice polymère d'alcool polyvinylique (PVA) n'est pas observée.

Par ailleurs, les plages observées montrent que pour le même grandissement, les nanofils deviennent de plus en plus denses au fur et à mesure de l'augmentation du taux de charge.

III – 4 / Caractérisation électrique et diélectrique

Suite aux mesures réalisées par impédancemétrie sur les composites à base d'alcool polyvinylique (PVA) et phase max Ti_3SnC_2 , les résultats obtenus sont exploités et représentés sur des graphes ci-dessous.

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 1^{er} chapitre.

En revanche, pour l'évaluation de la propriété électrique étudiée, soit la conductivité, elle est déterminée par un calcul préalable à partir des formules mentionnées au 1^{er} chapitre et ce, pour chaque composition utilisée.

III – 4. 1 / La capacité

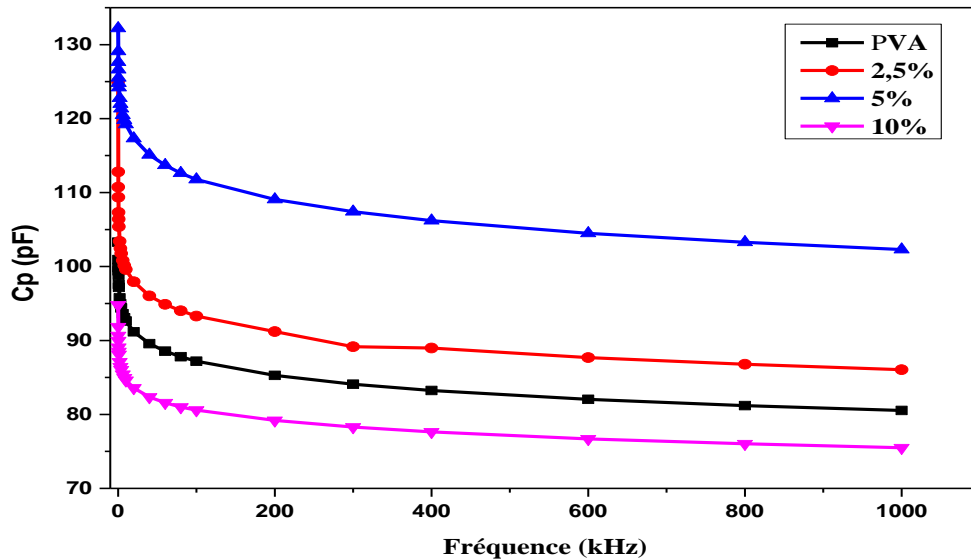


Figure III- 5 : Variation de la capacité de PVA avec l'ajout de Ti_3SnC_2 en fonction de la fréquence

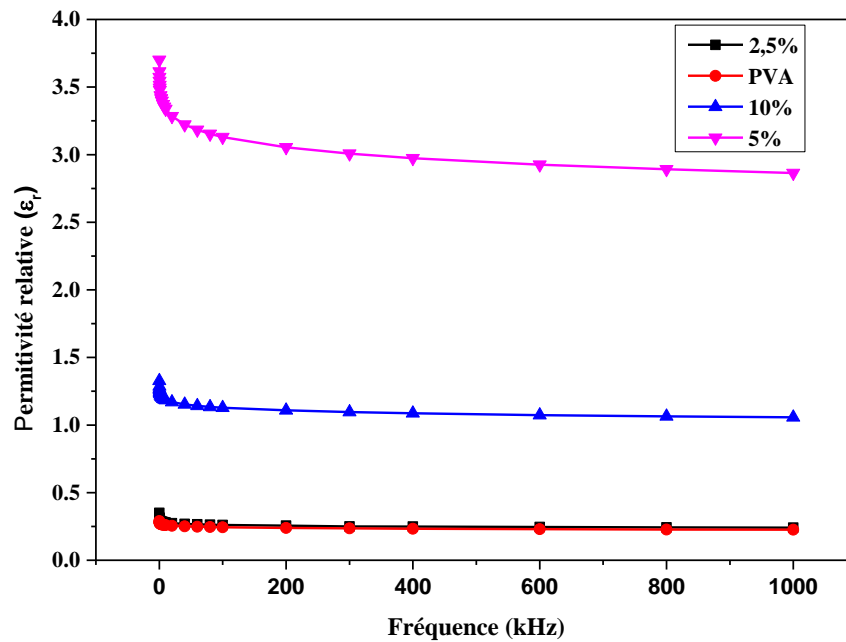


Figure III- 6 : *Variation de la permittivité de PVA avec l'ajout de Ti_3SnC_2 en fonction de la fréquence*

Les figures ci-dessus montrent que la capacité et la permittivité ont pratiquement la même allure.

Aux basses fréquences, les valeurs de la capacité et la permittivité relative sont élevées, ce qui peut être expliqué par l'ensemble des phénomènes de polarisation qui interviennent, en plus de la polarisation interfaciale.

Puis elles diminuent avec l'augmentation de la fréquence, ce qui est due à la diminution de la polarisation.

On remarque aussi que la capacité et la permittivité relative augmentent avec la teneur en phase MAX jusqu'à 5%, ce qui est due à la polarisation interfaciale qui apparaît dans les matériaux hétérogènes. En revanche, ces propriétés diminuent toutes les deux quand le taux de charges est augmenté à 10%

Par exemple, pour une fréquence de 100 Hz, la capacité passe de 103,29 pF pour le PVA seul à 132,2 pF pour le composite à 5 % en phase MAX alors que pour 10%, la capacité devient égale à environ 95 pF.

III – 4. 2 / Les pertes diélectriques

L'évolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence est représentée dans les figures III-6 a et b, ci-dessous. La figure a montre les pertes affichées aux basses fréquences (0.1 à 5) kHz alors que b représente les pertes aux fréquences plus hautes soit, de 5 à 1000 kHz

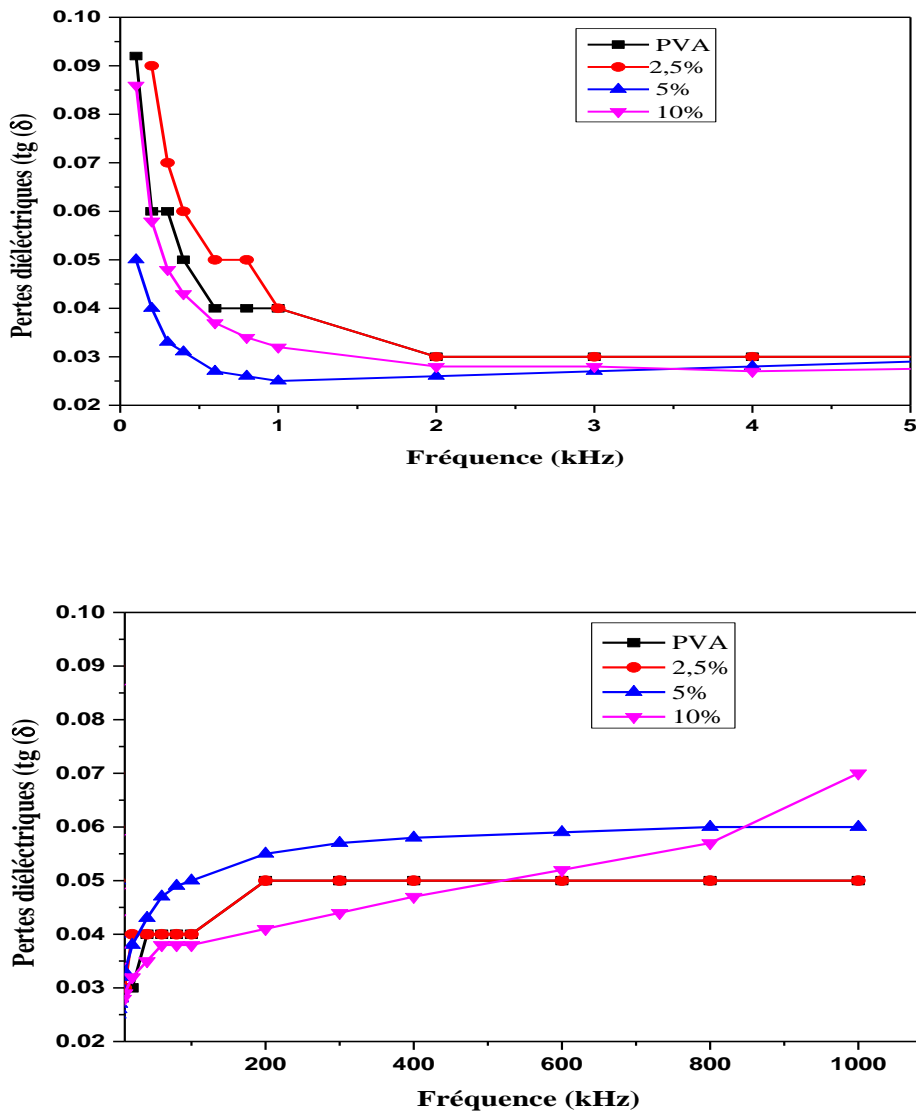


Figure III- 7 (a et b) : Variation des pertes diélectriques de PVA avec l'ajout de Ti_3SnC_2 en fonction de la fréquence

On observe que la variation des pertes diélectriques suit le même comportement pour tous les composites, Pour des fréquences entre 0.1 et 2 kHz les valeurs de $\tan\delta$ diminuent avec l'augmentation de la fréquence, [23] .

D'autre parts $\tan\delta$ augmente avec la teneur en Ti_3SnC_2 , ce qui est probablement dû à l'accumulation des charges électriques aux interfaces et à la formation de dipôles [24] .

III – 4. 3 / Conductivité électrique

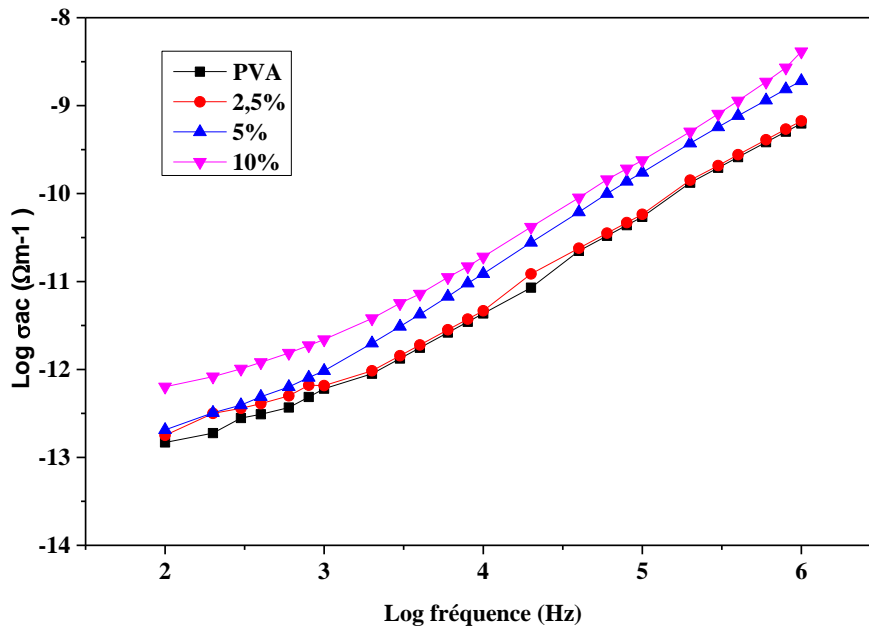


Figure III- 8 : Variation de la conductivité électrique de PVA avec l'ajout de Ti_3SnC_2 en fonction de la fréquence

La figure ci-dessus illustre la variation de la conductivité des différents composites en fonction de la fréquence

Cette figure montre que la conductivité dépend de la fréquence et des phénomènes de relaxation dus aux porteurs de charges.

On observe que la conductivité croît avec la fréquence, ce qui peut être attribué à la réduction de la polarisation de charges d'espace à des hautes fréquences.

Conclusion

Le présent travail a été orienté vers l'élaboration et la caractérisation physicochimiques puis l'étude des propriétés électriques et diélectriques de films composites à matrice alcool polyvinylique (PVA) renforcée par des nanoparticules de phase MAX (Ti_3SnC_2) à différents pourcentages massiques (2,5 - 5 et 10%)

Pour ce faire, nous avons utilisé la technique d'électrofilage afin de former des nanofibres pour améliorer la surface spécifique en augmentant les contacts entre nanoparticules de poudre du renfort et la matrice PVA

Le renfort de phase MAX Ti_3SnC_2 utilisé dans notre étude a été synthétisé dans les conditions optimales soit, 10h à 1150°C et 50 MPa, par la technique de frittage sous pression par compaction isostatique à chaud (CIC) ou high isostatic pressure (HIP)

Les techniques auxquelles nous avons fait appel sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie d'impédance

La caractérisation par spectroscopie infrarouge a montré que les bandes apparues sont à elles seules attribuées aux élongations des liaisons contenues dans le polymère PVA et qui varient entre 841 et 3312 cm^{-1}

Après l'opération d'électrofilage, la microscopie électronique à balayage des composites PVA et phase MAX montre des répartitions fibreuses homogènes mais nous n'observons aucune répartition des charges Ti_3SnC_2 du fait de leur insertion dans le PVA

La caractérisation par spectroscopie d'impédance des composites a montré que les propriétés diélectriques telles que la permittivité relative et la capacité sont inversement proportionnelles à la fréquence

Nous avons constaté aussi que la permittivité relative augmente avec le taux de charge pour 2.5 et 5% puis elle diminue pour 10%

En ce qui concerne la conductivité, elle varie de la même façon que la fréquence et que le taux de charges.

Références bibliographiques

- [1] Yu, C. B.; Wei, C.; Lv, J.; Liu, H. X.; Meng, L. T. Preparation and thermal properties of mesoporous silica/Phenolic Resin nanocomposites via in Situ Polymerization. *Expr. Polym. Lett.* 2012, 6 (10), 783–793. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.84>
- [2] Xu, L.; Wang, L.; Shen, Y.; Ding, Y.; Cai, Z. Preparation of Hexadecyltrimethoxysilanemodified silica nanocomposite hydrosol and superhydrophobic cotton coating. *Fibs. P*
- [3] : W. Jeitschko, H. Nowotny and F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* 95, 435 (1964)
- [4] : W. Jeitschko, H. Nowotny et F. Benesovsky, *J. Less Common Metals* 7,133–138 (1964)
- [5] : M. W. Barsoum et T. El-Raghy, *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 1953, (1996)
- [6] : M. W. Barsoum, *Progress in Solid State Chemistry*, 28(1-4),pp. 201-281, (2000).
- [7] : G. Speight, Norbert Adolph Lange, *Lange's handbook of chemistry*, McGraw-Hill, 2005, 16e éd., 1623 p. (ISBN 0-07-143220-5), p. 2.807
- Charles E. Wilkes, James W. Summers, Charles Anthony Daniels, Mark T. Berard, *PVC Handbook*, Hanser Verlag, 2005, 1re éd.
- [8] : Alcool polyvinylique soluble dans l'eau Analyse des projections de croissance du marché et prévisions jusqu'en 2030 - INFO DU CONTINENT (info-du-continent.com), site WEB consulté le 27/06/2022 à 14h00 GMT
- [9] : M. W. Barsoum, "*The $M_{n+1}AX_n$ Phases: A New Class of Solids: Thermodynamically Stable Nanolaminates*", *Progress in Solid State Chemistry*, 28(1-4),pp. 201-281, (2000).
- [10] : Y. Du, J.C. Schuster, H. Seifert, and F. Aldinger, “*Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-silicon-carbon system*”, *J. Amer. Cer. Soc.*, 83, 197-203, (2000).
- [11] : Vincent Dolique, “*Elaboration et caractérisation structurale de films minces et revêtements de Ti_2AlN* ”, Thèse de l'école doctorale sciences pour l'ingénieur et aéronautique de l'université de Poitiers, (2007).

- [12] : N. Serkhane – Ouabadi, " *Synthèse, caractérisation microstructurale et propriétés mécaniques de composés nanolamellaires de type MAX* ", Thèse de Doctorat ES-Sciences, UMMTO 2014
- [13] Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun, *Nanocomposite science and technology*, Wiley, 2003 (ISBN 3-527-30359-6)
- [14]. : Chapitre 3 polymeres.pdf (univ-batna2.dz), site WEB consulté le 27/06/2022 à 22h30 GMT
- [15] : P. Viswanathamurthi , N .Bhattaria, H.Y .Kim et D.R. Lee , *Nanotechnology* 15, 320 (2004) .
- [16] : R. Siddheswaran , R.Sankar, M.R. babu ,M. Rathnaku-mari, R. Jayavel, P. Murugakoothan et P. Sureshku-mar. *Crist. Rés. Technol.* 41, 446 (2006) .
- [17] : P. Heikkila, A. Harlin , *Etude paramétrique de l'électrofilage du polyamide-6*, *Eur.polym . J.* 44 (2008) 3067-3079 .
- [18] : S.A. Tehron, E. Zussman, A .L. Yarin , *Enquête expérimentale sur les paramètres déterminants dans l'électrofilage de solutions de polymères*, *Polymer* 5 (2004) 2017-2030 .
- [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] : ICPEES-institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé. ICPEES – 2013-2022, site WEB réalisé par la direction numérique DNUN
- [22] : F. Maurice, L. Meny et R. Tixier, "Microanalyse et microscopie à balayage", Les Editions de Physique 1978

- [23] : F.zeboudj,M_A Handala,E .Belhiteche ,N.Kireche&H,Goudjil ,effets des décharges partielles sur la résine époxy utilisée dans l'isolation des machines électriques,9ème conférence de la société française d'Electrostatique ,toulouse,France,(27-29 aout 2014).
- [24] : K. Batra, N.Sinha ,B.kumar ,Flexible lead-free piez- /ferroelectric Bi_{0,5}(Na_{0,6}K_{0,4})ceramic incorporated PDMS polymer composite for energy harvesting application,journal of materials science:Materials in Electronics,30(6),6157-6165,(2019).
- [25] : N Bhat ,V ;Nate, M . M ;Kurup ,M .B.; Bambole , V. A.;Sabharwal, S. Nucl. Instrum. Methods Phys . Res., Sect. B (2005), 237,585-592. Doi :10.1016/ j.nimb.04.058,(2005).
- [26] : I. Omkaram, Chakradhar, R.P.S.,Rao ,J.L.physica B (2007), 388,318 –325 . Doi:10.1016/ j. physb .06.134, (2006)
- [27] : L. Lutterotti, S. Matthies, and H.-R. Wenk, “*MAUD: A Friendly Java Program for Material Analysis Using Diffraction*”, IUCr: Newslett. CPD, 21 – 14, (1999).

Liste des figures

Figure I.1.: Localisation dans le tableau périodique des éléments constitutifs des phases MAX

Figure I.2. : Géométrie des phases MAX

Figure I.3. : Projection sur le plan (110) des éléments M, A et X d'une phase MAX

Figure.II.1 : Image de l'impédance -mètre

Figure II.2. : Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier de type IRAffinity-1S.

Figure II.3. : Microscope Electronique à Balayage de type Philips ESEM XL.1.

Figure III.1 : Spectre infrarouge de PVA.

Figure III.2 : DRX de la phase MAX Ti_3SnC_2 .

Figure III.3. : (a): Image MEB de $3Ti+Sn+2C+0.6Fe$ après HIP à $1150^{\circ}C$

Figure III.3. : (b): Image MEB de $3Ti+Sn+2C+0.6Fe$ après HIP à $1150^{\circ}C$ sous 50MPa et palier de 10h

Figure III.4 : Micrographie MEB pour les composites PVA avec respectivement 2.5%, 5% et 10% de phase max Ti_3SnC_2

Figure III.5 : Variation de la capacité de PVA avec l'ajout de Ti_3SnC_2 en fonction de la fréquence

Figure III.6 : Variation de la permittivité de PVA avec l'ajout de Ti_3SnC_2 en fonction de la fréquence

Figure III.7 (a et b) : Variation des pertes diélectriques de PVA avec l'ajout de Ti_3SnC_2 en fonction de la fréquence

Figure III.8 : Variation de la conductivité électrique de PVA avec l'ajout de Ti_3SnC_2 en fonction de la fréquence

Liste des tableaux

Tableau II-1 : Caractéristiques physico chimiques du PVA :

Tableau II-2 : Caractéristiques physico chimiques des phases MAX

Tableau II.3 : Compositions calculées pour les différents films composites.

Résumé

L'objectif de notre étude est basé sur l'élaboration des nano-composites à matrices alcool polyvinylique (PVA) renforcées (charge) par les nano particules de phase MAX(Ti_3SnC_2) à différentes proportions (pourcentages) massiques (2.5, 5 et 10 %). Les films composites élaborés ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) spectroscopie infrarouge (FTIR) et spectroscopie d'impédance. Les observations par MEB des films composites ont montré des nanofibres. La caractérisation par impédance métrique a montré que l'introduction des particules de Ti_3SnC_2 dans le PVA engendre une amélioration des caractéristiques électriques et diélectriques du composite. La meilleure valeur observée est pour l'ajout de 5% de phase MAX

Mots Clés : Polymère, nano-composites de phase MAX, électrofilage, diélectrique

Summary

The objective of our study is based on the development of polyvinyl alcohol matrix (PVA) nano-composites reinforced (charged) by nano-particles of phase MAX(Ti_3SnC_2) at different proportions (percentages) of mass (2.5, 5 and 10%). The composite films developed were characterized by scanning electron microscopy (SEM) infrared spectroscopy (FTIR) and impedance spectroscopy. SEM observations of composite films showed nanofibres. The impedance characterization showed that the introduction of Ti_3SnC_2 particles into the PVA leads to an improvement in the electrical and dielectric characteristics of the composite. The best observed value is for the addition of 5% MAX phase

Keywords: Polymer, MAX phase nano-composites, electrospinning, dielectric