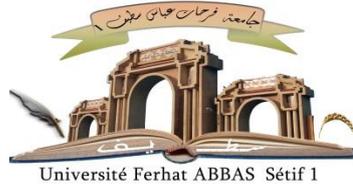


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière: Génie des procédés

Option: Génie de polymères

Par

DJAHNIT Leila

THÈME

Etude de l'effet compatibilisant de l'oxyde de zinc dans le poly (méthacrylate de méthyle), polyacétal, poly(vinyle phénol) et dans le blend polyacétal/poly(vinyle phénol) Novolaque

Soutenue le 22/ 06 /2020 devant le Jury:

BENACHOUR D.	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
HADDAOUI N.	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
BENANIBA M.T.	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examinateur
DJIDJELLI H.	Professeur	Univ. Abderrahmane Mira Béjaia	Examinateur
DJELLALI S.	Maitre de conférence A	Univ. M^{ed} El Bachir El Ibrahimi B.B.A	Examinatrice
HELLATI A.	Maitre de conférence A	Univ. M^{ed} El Bachir El Ibrahimi B. B.A	Examinateur

Résumé

En premier lieu, l'étude de la miscibilité thermodynamique du mélange polyacétal/ poly(vinyl phenol) a été réalisée par le modèle d'association de Painter-Coleman. Il convient de noter que la présence d'interactions spécifique de type liaison hydrogène entre les deux polymères prouve leur miscibilité, à une température supérieure de 70°C. La variation de l'enthalpie libre de mélange ΔG_m est négative et sa dérivée seconde par rapport à la composition du mélange est positive, en plus la fraction de liaison hydrogène augmente. Par contre, la fraction des groupements libres diminue en augmentant la concentration du PVPh.

En deuxième lieu, une autre voie a été utilisée pour étudier l'effet de l'ajout des nanoparticules d'oxyde de zinc synthétisé par voie sol-gel sur la miscibilité de ce mélange polymérique. C'est pour cette raison que nous avons synthétisé ces nanoparticules. Une étude a été effectuée de la relation structure-propriétés de ces nanoparticules dans les nanocomposites (PMMA/ZnO), (PAC/ZnO) et (PVPh/ZnO) et les nanoblends (PAC/PVPh). Les résultats confirment la formation des liaisons hydrogènes entre le ZnO et les polymères (PMMA et le polyacétal et le poly(vinyl phénol) (Novolaque) et leur mélange, par conséquent, le ZnO est jugé être un bon compatibilisant.

Mots clés: Mélange de polymères, Polyacétal, polyvinyle phénol, Poly(méthacrylate de méthyle), oxyde de zinc, nanoparticules, liaison hydrogènes, PCAM

Abstract

Firstly, the study of thermodynamic miscibility was performed by the Painter-Coleman association model. It should be noted that the presence of specific interactions of the hydrogen bond, between the two polymers proves their miscibility at a temperature above 70°C. The variation of the free mixture enthalpy is negative and its second derivative, with respect to the composition of the mixture, is positive; in addition the hydrogen bonding fraction increases. On the other hand, the fraction of free groups decreases by increasing the concentration of PVPh.

Secondly, another way was used to study the effect of the addition of sol-gel-synthesized zinc oxide nanoparticles on the miscibility of this polymeric mixture. It is for this reason we synthesis these nanoparticles. A study was made of the structure-properties relationship of these nanoparticles in nanocomposites (PMMA / ZnO), (PAC / ZnO) and (PVPh / ZnO) and nanoblends (PAC / PVPh). The results confirm the formation of hydrogen bonds between ZnO and PMMA, polyacetal, polyvinyl phenol (Novolac), and there blends. Therefore, we confirmed that ZnO is considered to be a good compatibilizer.

Keywords: Polymers blends, polyacetal, polyvinyl phenol, Polymethyl methacrylate, Zinc oxide nanoparticles, Hydrogen bonds, PCAM

ملخص

أولاً، تم إجراء دراسة اختلاط الديناميكا الحرارية من خلال نموذج الجامع لبانتر و كولمان تجدر الإشارة إلى أن المجموعات الوظيفية للأكسجين وسلاسل البوليمرات. يثبت وجود تفاعلات محددة من نوع رابطة الهيدروجين أين تؤكد تمازج البوليمرين عند درجة حرارة تزيد عن 70°C درجة مئوية ان التغيير في انتالبي المزيج يأخذ قيمة أيجابية ومشتقه الثاني سلبي فيما يتعلق بتكوين المخلوط، بالإضافة إلى زيادة جزء رابطة الهيدروجين. من ناحية أخرى، فإن جزء المجموعات الحرة يتناقص بزيادة تركيز البولي فينيل فينول ثانياً، تم استخدام طريقة أخرى لدراسة تأثير إضافة جزيئات أكسيد الزنك المتولدة من جل الغل على الجل في اختلاط هذا المزيج البوليمري. هذا هو السبب عند إجراء تخليق هذه الجسيمات النانوية. تم إجراء دراستها على المبلمرات متعددة الاستيل، متعدد مثيل ميتاكريلات، متعدد الفينيل الفينول و مختلطاتها ا لعلاقة بين خواص البنية لهذه الجسيمات النانوية تؤكد النتائج على تكوين روابط هيدروجينية بينهما وبين البوليمار، مما يؤكد ان اكسيد الزنك النانومتري هو موافق جيد

الكلمات الرئيسية

متعدد الأسيتال، متعدد مثيل ميتاكريلات، متعدد فينيل الفينول، مزيج البوليمار، متعدد الاستيل، متعدد مثيل ميتاكريلات، جزيئات أكسيد الزنك، روابط الهيدروجينية، النموذج الجامع لبانتر و كولمان

Remerciements

*Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire physico-chimie des hauts polymères, sous la direction de **Professeur haddaoui nacerddine**.*

Je tiens à exprimer mes remerciements à mon directeur de thèse pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que l'autonomie que j'ai pu acquérir au cours de ces années enrichissantes.

*Je remercie les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail. commençant par le président de jury **Professeur Benachour D.**, ainsi que les examinateurs **Professeur Djidjelli H.**, **Professeur Benaniba M.T.**, **Docteur Djellali.S.**, et docteur **Hellati A.***

*Des chaleureux remerciements vont également à, **Pr.El-miloudi K.**, **Dr. Belhadj F.** et **Dr. Bourahla S.** pour leur aide et disponibilité. Je leurs remercie infiniment.*

*Je remercie également tous les collaborateurs qui ont participé de près ou de loin à ces travaux de thèse, en commençant par **Mr.Naitbouda A.**; pour son aide précieuse.*

*Je remercie aussi tous les membres du laboratoire de polymère au SCIC à Madrid, en Espagne et plus spécialement **Dr.Maria Lopez -Gonzalez**.*

*Mes remerciements vont aussi à mes amies Salima, Saliha, et Dalila. pour tous ces moments de partage. Sans oublier **Mr. Chebira F.***

Merci à tous mes enseignants qu'ils trouvent ici ma gratitude.

Evidemment, je remercie ma famille, mes parents particulièrement, vous avez toujours su m'aider et m'aiguiller dans mes choix et si j'en suis là aujourd'hui, c'est en grande partie grâce à vous.

Dédicaces

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes employés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A Mon cher Papa

A Ma chère Maman

Mon cher Mari

Mes chers enfants ranim, Ali et Iyad younes

Mes chers frères Riadh, Faycal, Achour, Akram et surtout Sami

Mes chères soeurs Amel, Hanene, Rima, et Amira

Mes Beaux frères Adel, Aziz, et surtout Khalil pour son aide

Mes Belles sœurs Souad, Hasna, Rima, Nassima

Mes Oncles Kamel, Hocine, Abdelhamid, Nacer, Abdelmalek

Mes Neveux

A tous(es) Mes amis(ies)

Liste des Abréviations

Ap	zone de contact projetée
ATG	Analyse thermique gravimétrique
BC	Bande conduction
BV	Bande de valence
COE	Copolymère éthylène-octène
CVD	Chemical vapor deposition
DMF	Diméthyle formamide
DLS	Diffusion dynamique de la lumière
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	Analyse calorimétrique différentielle à balayage
DTA	Analyse thermique différentielle
Eit	Module indenteur
eV	Electron volt
Fm	Force maximale
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transforme
GPa	Giga pascale (unité de pression)
Hit	Dureté indenteur
Hv	Dureté vickers
hm	Profondeur maximale
hc	profondeur de contact
ΔH_c	Enthalpie de cristallisation
ΔH_f	Enthalpie de fusion

ISO	the International Organization for Standardization
Nu	Coefficient de poisson
LED	Light emitting diode
m	exposant de la loi de puissance
MPa	Megapascal
MeV	megaélectronvolte
MEB	Microscopie électronique à balayage
Min	minimum
Max	maximum
MET	Microscopie électronique à transmission
nm	nanomètre
NR	Nanorods
OLED	Organique light emitting diode
PAc	Poly (acétal)
POM	Polyoxyméthylène
PMMA	Poly (methacrylate de méthyle)
PVPh	Poly (vinyle Phénol)
R	Recuit
Réf	Référence
T_c	Température de cristallisation
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane

UV.VIS	Spectroscopie Ultraviolet Visible
ZnO_c	Oxyde de zinc calciné
ZnO_R	Oxyde de zinc recuit
ZnO_{Com.}	Oxyde de zinc commercial (100nm)

Avant-propos

En préambule à cette thèse, je tiens à vous faire savoir que chaque chapitre comporte une introduction, une liste et des tableaux et des figures et en dernier une conclusion.

Bonne lecture...

INTRODUCTION GENERALE

Un blend est un mélange de deux ou plusieurs polymères, mélangés ensemble pour créer un nouveau matériau avec des propriétés améliorées pour diverses applications potentielles. Le mélange des polymères a attiré une grande attention en tant que méthode simple et rentable, d'amélioration des propriétés des matériaux polymères polyvalents pour des applications commerciales. En d'autres termes, les propriétés des mélanges peuvent être manipulées en fonction de leur utilisation finale par la bonne sélection des composants polymères.

Cependant, les mélanges de polymères dans la plupart des cas sont immiscibles. Malheureusement, à cause de l'enthalpie de mélange assez grande, qui défavorise le mélange. La plupart de ces blends ont tendance à se séparer, ce qui conduit à une détérioration mécanique. D'autre part, les paires de polymères miscibles sont si peu fréquentes qu'on peut les considérer, comme des exceptions à la règle générale de l'immiscibilité polymère/polymère.

En principe la miscibilité des mélanges de polymères est difficile à acquérir. Cette difficulté provient de la viscosité élevée des espèces macromoléculaires, la dégradation thermique durant le procédé de mélange à température appropriée, en occurrence de l'effet de paramètre d'interaction, sur le mélange des polymères préparé en solution, qui peut transformer un système thermodynamiquement miscible à une phase séparée pendant le processus d'évaporation du solvant.

Ces dernières décennies, les mélanges ont attiré l'attention à cause de leur intérêt scientifique et industriel, car ils jouent un rôle important dans l'industrie moderne des polymères non seulement pour le développement de nouveaux matériaux, mais aussi pour le recyclage pratique. Par conséquent, le contrôle du comportement de phase et la morphologie deviennent un facteur clé dans la conversion de ces blends immiscibles à un mélange utile.

En plus, un mélange polymère / nanocomposite peut être défini comme un système polymère-charge, dont la charge inorganique se trouve à l'échelle nanométrique, au moins dans une dimension, il peut être un mélange polymère / nanoparticule ou un hybride. L'interconnexion composite peut être basée sur une force secondaire ou un enchevêtrement physique. A son tour, l'hybride polymère / nanocharge se forme lorsque le polymère et les nanoparticules sont liés par covalence.

La méthode traditionnelle pour manipuler les propriétés d'interface des mélanges de polymères, réside dans l'utilisation des copolymères en tant que compatibilisant. En général, le copolymère est compatible avec les deux phases, séparant ainsi préférentiellement à l'interface et en assurant une forte adhésion interfaciale. Cependant, cette compatibilisation

conventionnelle présente certains inconvénients. Premièrement, les copolymères eux-mêmes ont peu d'avantages sur la force et la rigidité des mélanges de polymères, car ils ont tendance à être Matériaux "doux". Dans certains cas, leur ajout affaiblit les propriétés mécaniques. En outre, les copolymères sont souvent difficiles à synthétiser, ce qui les rend relativement coûteux. Par conséquent, rechercher une autre stratégie de compatibilisation efficace à faible coût est hautement souhaitable.

Dans notre cas on a opté pour l'oxyde de zinc (ZnO) qui est l'un des semi-conducteurs à grande énergie de liaison d'excitation (60meV) à la température ambiante, de type n de large bande interdite (3,37eV). C'est un matériau fonctionnel qui pourrait être synthétisé sous différentes formes de nanostructures comme nano-tiges, nano-fils, pilier, fleur et nanoparticules etc.

Il convient même de noter que les groupes fonctionnels oxygène de ZnO favorisent également l'utilisation de ces nanostructures en polymère comme nanocomposites et nanoblends, car ils peuvent améliorer les interactions interfaciales entre les nanoparticules de ZnO et les chaînes de polymères. D'où les propriétés physiques des nanocomposites dépendent de la structure, de la matrice polymérique et la chimie des différents constituants.

Ce travail de thèse est divisé en quatre chapitres:

le premier chapitre exploite l'étude de la miscibilité des mélanges de deux polymères très utilisés industriellement. Il s'agit du Poly acétal et le Poly(4-VinylePhénol) (Novolaque), notre étude était plus théorique que pratique, par un modèle d'association développé par Painter et Coleman, basé sur l'étude des interactions physiques et chimiques développées au sein de ce mélange.

Le deuxième chapitre est dédié à la synthèse des nanoparticules ZnO utilisées également comme agent comptabilisant, dans l'intérêt d'améliorer la miscibilité entre le mélange (PAc /P4VPh) Différents mécanismes de synthèse étaient alors exploités. Le présent chapitre expose une nouvelle méthode de synthèse des nanoparticules ZnO, en utilisant à la fois du poly(éthylène glycol) (PEG-400) et du propyltriméthoxysilane (PTMS), en tant que tensioactif et agent de traitement de surface, respectivement. Dans notre étude, nous révélons la possibilité d'avoir des nanocristaux de ZnO point quantique (quantum dots) avec un compromis entre la bonne cristallinité et la faible taille

Le troisième chapitre, c'est une introduction aux nanocomposites (NCs) PMMA/ZnO, une tentative pour comprendre la relation structure / propriétés. avec l'exploitation des

propriétés de ces nanomatériaux exceptionnellement, les propriétés thermiques (stabilité) des nanocomposites.

Dans le dernier chapitre nous exploitons le potentiel des nanoparticules (NPs) ZnO d'être développées en tant que compatibilisant peu coûteux. En les utilisant pour améliorer la miscibilité du système polyacétal/ Poly(vinyle phenol), (PAC/ P4VPh). L'incorporation de ces NPs régénère l'adhésion interfaciale si elles assurent une bonne dispersion, alors elle sera capable de minimiser la tension interfaciale, conduisant ainsi à une compatibilité nettement améliorée. De plus, elle entraîne également une augmentation de la stabilité thermique. En plus, pour comprendre la relation structure-propriétés on a préféré de compléter cette étude par l'étude des nanocomposites polyacétal/ZnO et Poly(Vinyle Phenol)/ ZnO. On termine par une conclusion générale.

Liste des Tableaux

<i>Tableau. I.1. Types d'interactions dans les molécules ou les polymères</i>	16
<i>Tableau. I.2. Les structures des polymères et des analogues utilisés</i>	27
<i>Tableau. I.3. Paramètres des poly acétal et polyvinyle phenol</i>	28
<i>Tableau. I.4. les constantes d'association et l'enthalpie de mélange des blends PAc/PVPh</i>	28

Liste des figures

Figure I.1. Les différents types de morphologies de mélanges immiscibles: (a) dispersé (nodulaire), (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire (sandwich)	7
Figure I.2. Schéma de l'arrangement des molécules solvant-solvant (a) et solvant-polymère (b) suivant le modèle de réseau de Flory-Huggins; formation d'une solution polymère à partir d'un solvant et d'un polymère de volumes libres semblables (b) et de volumes libres différents (c)	8
Figure I.3. Diagramme de phases montrant le comportement des LCST et UCST pour les mélanges de polymères	10
Figure I.4. Diagramme de phase enthalpie libre ΔG_m en fonction de la composition d'un mélange de polymères	11
Figure I.5. Type de liaison hydrogène: (a) intra-association, (b) inter-association.	19
Figure I.6. Calcul de paramètres, A/du PAc, B/ du PVPh, C/ du mélange	27
Figure I.7. Vérification de la miscibilité	28
Figure I.8. Les liaisons hydrogènes intramoléculaires (intra-associées)	28
Figure I.9. Le choix du modèle 3K	29
Figure I.10. Energie libre de Gibbs du mélange des analogues (DMM/4-VPh)	30
Figure I.11. Dérivée seconde du mélange (DMM/4-VPh)	30
Figure I.12. Energie libre de Gibbs du mélange de polymères (PAc/PVPh)	31
Figure I.13. Dérivée seconde du mélange (PAc / PVPh)	32
Figure I.14. Effet de la température sur l'énergie libre de Gibbs du mélange de polymères (PAc/PVPh) A/T=50°C, B/T=70°C, C/T=100°C, D/T=150°C	33
Figure I.15. Dérivée seconde du mélange (PAc / PVPh)	34
Figure I.16. Fraction des liaisons H liées du mélange (PAc / PVPh) déterminée à 25°C, 70°C, 100°C, 150°C	35
Figure I.17. Diagramme de phase du mélange (PAc / PVPh) déterminée à 25°C	36

CHAPITRE I

I.1.Introduction

Au cours des dernières décennies, les mélanges polymériques (blends en anglais) ont fait l'objet de plusieurs recherches à cause de leurs diverses applications. L'élaboration de nouveaux matériaux avec des propriétés bien désirés, par la combinaison de deux ou plusieurs polymères, représente une grande importance du point de vue économique, écologique et donne naissance à un matériau avec des propriétés qui peuvent être supérieures à celles des polymères vierges [1,2]. Malheureusement du point de vue thermodynamique, la majorité des polymères ne sont pas miscibles entre eux [1-4], à cause du fait que la miscibilité est étroitement liée aux forces dispersives de Van der Waals, les interactions dipôle/ dipôle et les interactions dipôle/ molécules polarisables, ou encore aux forces spécifiques type liaisons hydrogène et liaisons ioniques [5]. La dispersion moléculaire, la morphologie des mélanges et l'adhésion entre les phases sont influencées par la tension inter-faciale entre les différents constituants du mélange [5]. L'industrie des polymères s'est dernièrement dirigée vers le développement de nouveaux matériaux par mélange de deux ou plusieurs polymères, qui servent comme matrice avec l'ajout de différents additifs tels que, les charges minérales ou végétales et les huiles ceci dans l'intérêt d'optimiser les propriétés finales du matériaux pour des applications bien précises. Notons, également que le coût de revient est un paramètre final très important. Récemment, tout l'intérêt est fourni aux concentrations, la nature des additifs et les conditions de mise en œuvre de mélange.

I.2.Définitions des Mélanges Polymériques

On distingue trois définitions:

- Les blends sont des mélanges physiques de deux ou plusieurs polymères de nature chimique différente, avec la formation ou non de liaisons chimiques entre eux [6,7]
- Mélange macroscopiquement homogène de deux ou plusieurs espèces différentes de polymère [8], pour créer un nouveau matériau ayant des propriétés physiques nouvelles [2, 9].
- Les mélanges de polymères ou blends sont parfois appelés alliages. Cependant, ce dernier terme se réfère plutôt aux polymères compatibles, c'est à dire à ceux qui sont capables de former un mélange plus ou moins intime au niveau moléculaire [10].

I.3.L'intérêt des mélanges de polymères

- Les mélanges de polymères ont d'abord été développés, pour améliorer la résistance à l'impact des polymères fragiles tels que le PVC, PS, PMMA, PC,... [11,12].

- Ils permettent aussi de développer des produits avec une large gamme de propriétés mécaniques, en améliorant les propriétés spécifiques telles que l'impact, la rigidité, la flexibilité, les propriétés barrières, résistance chimique, etc. [12, 13].
- En plus, l'amélioration de la performance du produit au besoin, est obtenue tout en minimisant les coûts de production (recycler les rejets plastiques industriels et municipaux par le biais d'une compatibilisation adéquate) [14].

I.4. Méthodes de préparation des mélanges

Les principales méthodes d'élaboration des mélanges de polymères sont:

I.4.1. Mélange mécanique

Le mélange mécanique ou bien le mélange à l'état fondu c'est la technique la plus utilisée dans l'industrie des polyoléfines, pneumatique etc. Ils sont obtenus par une extrudeuse à double vis, par un malaxeur à deux cylindres ou alors un malaxeur interne à l'échelle laboratoire [15]. Si l'un des constituants est cristallin, la température de transformation doit être supérieure à la température de fusion, et pour les polymères amorphes elle devrait être supérieure à la température de transition vitreuse, pour que la dispersion soit efficace. Ce mélange présente l'inconvénient que les forces de cisaillement engendrées par malaxage peuvent provoquer une dégradation partielle [15].

I.4.2. Mélange en solution

Le mélange est réalisé en solution des deux polymères dans le solvant. Le mélange est considéré miscible dans les conditions idéales. Si ce n'est pas le cas, la viscosité des deux solutions doit être proche, le mélange peut être récupéré, par évaporation du solvant ou par co-précipitation ou encore par lyophilisation. Ce type de mélange se fait en général à l'échelle laboratoire. L'utilisation de cette technique est très limitée à l'échelle de production vu le coût élevé des solvants qui se répercute directement sur le prix des produits finis [16].

I.4.3. Mélange du latex

Pour les mélanges issus de latex la dispersion des constituants est aisément obtenue. Cependant, la forte proportion des additifs introduits pour stabiliser les émulsions, amène ceux-ci à jouer un rôle de barrière et empêche une bonne cohésion entre les phases [17].

I.5. Type de mélanges de polymères

Il peut y avoir différents types de mélanges possibles:

- thermoplastique / thermoplastique

- thermoplastique / élastomère
- thermoplastique / thermodurcissable
- thermodurcissable / thermodurcissable.

I.6. Les paramètres affectant les propriétés des mélanges de polymères

Les propriétés des mélanges vont dépendre de différents paramètres tels que:

- La composition des constituants
- La morphologie amorphe ou cristalline des polymères considérés
- La températures (T_g , T_f)
- La viscosité des constituants en fonction de la température et du cisaillement.
- Les caractéristiques mécaniques des phases (souplesse, rigidité, caractère élastomère,..etc.

I.7. La morphologie des mélanges de polymères

Les mélanges de polymères se sont des systèmes multiphasiques dont les propriétés physiques dépendent de l'arrangement des différentes phases au sein du mélange. D'où les propriétés mécaniques, thermiques, et autres du matériau sont régies par le type de morphologie obtenu et du dimensionnement, de chaque phase existante au sein du mélange. Les fractions volumiques des deux polymères et les conditions de mise en œuvre, en particulier le type d'écoulement, la viscosité et le rapport des viscosités des deux polymères, la température, le taux de cisaillement, etc.), Ainsi que la nature des polymères (tension interfaciale) peuvent agir sur la morphologie lors du mélange de polymères non-miscibles. Deux types de morphologie peuvent être observés, dans un mélange de deux polymères non-miscibles en fonction de leurs proportions relatives [18]. La dispersion sous forme d'inclusions de l'un des deux polymères qui est fortement minoritaire dans une matrice constituée du polymère majoritaire, est connue sous le nom de morphologie nodulaire à fibrillaire. D'où les nodules peuvent présenter une structure sphérique, cylindrique ou lamellaire (de type sandwich) (Figure. I.1, *a*, *c*, *d*), conformément aux paramètres et aux propriétés des polymères du mélange. La deuxième forme est connue sous le nom de morphologie co-continue, où elle peut se manifester quand la fraction volumique de la phase minoritaire augmente, une structure composée de deux phases continues est observée par percolation des nodules de chacune des phases. La co-continuité peut être partielle ou totale dans le cas où quelques nodules subsistent. Dans le cas où tous les nodules coalescent formant deux phases continues distinctes (Figure. I.1.*b*). Les phases sont complémentaires et chacune représente exactement le négatif de l'autre (anti-tropique) [18, 19].

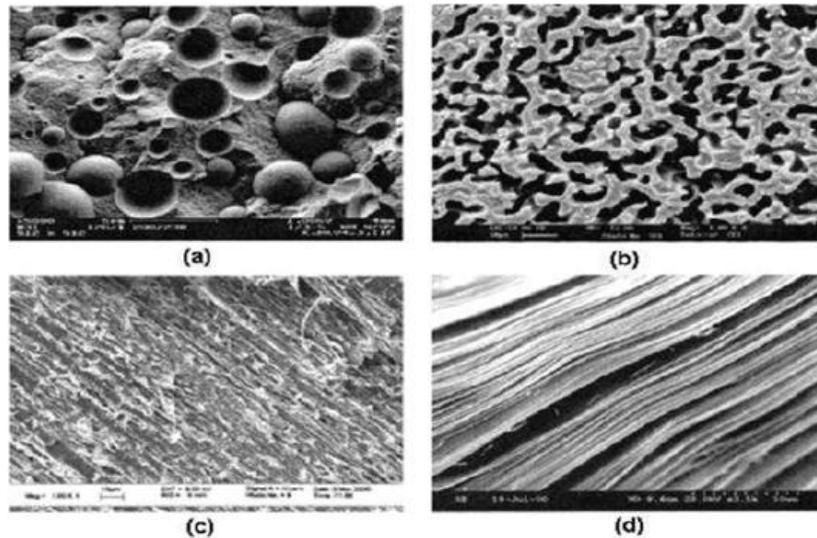


Figure I.1. Les différents types de morphologies de mélanges immiscibles: (a) dispersé (nodulaire), (b) co-continue, (c) fibrillaire, (d) lamellaire (sandwich), (d'après [19]).

I.8. Thermodynamique des mélanges polymériques

Les propriétés des composants polymères, ainsi que la façon dont ils sont agencés dans l'espace décident de la performance des mélanges de polymères. Par contre, la thermodynamique et la morphologie contrôlent l'organisation spatiale [20]. Pour prévoir la miscibilité, on fait fréquemment appel à la thermodynamique des mélanges qui permet de prédire si un mélange de composition désignée peut être miscible à une température donnée [5]. La miscibilité peut être totale, partielle ou nulle selon la température et la composition des mélanges, où le diagramme de phases peut le confirmer. Pour prévoir la miscibilité « à priori », on se repose sur la thermodynamique des mélanges qui permet d'envisager la miscibilité de polymères « purs » sans additifs minéraux, ou organiques. La prise en compte de corps étrangers (additifs minéraux, organiques, polluants divers) ne pourra être faite qu'à partir de travaux expérimentaux. Afin de prédire si une paire donnée de polymères est miscible, il est nécessaire de déterminer l'énergie libre de mélange [5], en fonction de leur composition à une température donnée [5]. L'équation de l'énergie libre classique a été résolue par Flory-Huggins.

I.8.1. La théorie de Flory-Huggins

Un comportement thermodynamique non idéal a été observé avec des solutions de polymères dont ΔH_m est pratiquement nulle. Ces écarts sont dus à l'entropie non idéale. Les premières tentatives, pour calculer le changement d'entropie lorsque les molécules à longue chaîne sont mélangées avec de petites molécules ont été réalisées par Flory [3] et Huggins

[21]. Dont, on distingue deux familles de sites, occupant chacune des espèces $i = A$ ou B comme le montre la Figure I.2.b. Soit, dans un réseau régulier, les unités " i " occupent n_i sites, avec V : le volume total est et v_0 : le volume d'un site, et Φ_i : la fraction volumique des unités de type " i ". Sinon, lorsque plusieurs sites sont occupés par un même composant sont reliés par des liaisons, le réseau représente un mélange de deux polymères. D'où, N_i : le degré de polymérisation des chaînes constituées des monomères de type " i ". Comme il est représenté dans la Figure I.2.c. Les deux constituants du mélange sont placés au hasard dans les sites du réseau.

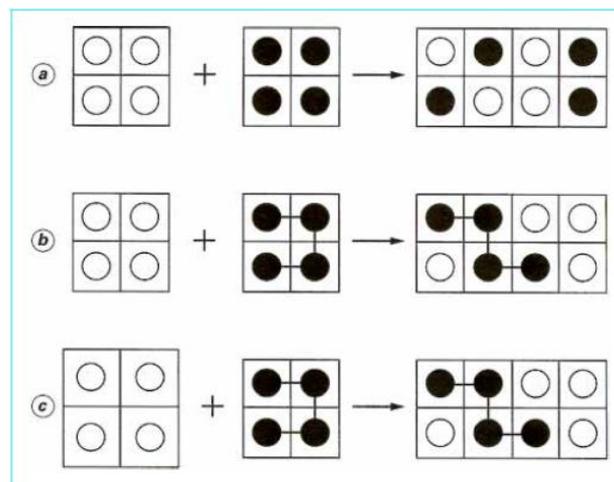


Figure I.2. Schéma de l'arrangement des molécules solvant-solvant (a) et solvant-polymère (b) suivant le modèle de réseau de Flory-Huggins; formation d'une solution polymère à partir d'un solvant et d'un polymère de volumes libres semblables (b) et de volumes libres différents (c) (d'après [22])

Une macromolécule est constituée de N_i unités répétitives ou segments d'une même espèce " i " reliées entre eux ($i=A$ ou B). Ce modèle décrit un mélange de solutions régulières ($N_1=N_2=1$), un mélange polymère-solvant ($N_A=N$ et $N_B=1$) ou un mélange de deux polymères (N_A et $N_B \neq 1$). Tout d'abord, dans le cas d'une solution régulière de petites molécules d'où ($N_A= N_B=1$): L'énergie libre de mélange contient un terme d'origine entropique qui traduit la tendance des molécules à adopter des configurations les plus possibles, dans la matrice. Tandis que la contribution enthalpique est un terme associé à la variation d'énergie, qui se produit lorsque deux molécules d'espèces différentes sont mises en contact. L'entropie de mélange se calcule facilement à partir du nombre de façons Ω de répartir n_A molécules de A et n_B molécules de B , avec le nombre total de sites est $n=n_A + n_B$. Le terme entropique est donné par la relation suivante:

$$\Delta S_m = kLn\Omega \quad I.1$$

Avec k est la constante de Boltzmann.

Le calcul classique conduit à l'expression suivante de l'entropie de mélange par site:

$$\Delta S_m / k / \text{site} = n_A \ln \Phi_1 + n_B \ln \Phi_2 \quad I.2$$

Le terme entropique est toujours positif ce qui favorise le mélange. Le terme enthalpique se calcule facilement à partir des énergies d'interaction entre les molécules A et B . La variation d'énergie associée à la mise en contact de ces espèces pures (soit: $AA + BB \rightarrow 2 AB$) est calculée, par site:

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})/2. \quad I.3$$

Il est commode d'introduire le paramètre d'interaction de Flory :

$$\chi_{AB} = z \Delta \varepsilon / KT \quad I.4$$

Où z est la coordinence du réseau, ceci, n'est correcte que si les interactions sont additives, en déduisant l'enthalpie de mélange par site:

$$\Delta H_m / k / \text{site} = \chi_{AB} \Phi_A \Phi_B \quad I.5$$

Le signe du paramètre d'interaction χ_{AB} , impose celui du terme ΔH_m . Si χ_{AB} est négatif, les interactions entre A et B , incitent les contacts $A-B$ au détriment des contacts $A-A$ et $B-B$, ce qui favorise le mélange. Dans le cas contraire, χ_{AB} est positif et ΔH_m ne favorise pas le mélange [23-25].

Il y a deux critères nécessaires qui doivent être remplies afin de former une seule phase d'un mélange de deux polymères ou copolymères. D'une façon générale, la thermodynamique attribue la relation de Gibbs.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m. \quad I.6$$

Il y a une partie liée aux conformations et au désordre ΔS_m : entropie de mélange et une partie énergétique liée aux interactions ΔH_m : enthalpie ou chaleur de mélange. Pour que le mélange ait une chance d'être miscible, il faut que $\Delta G_m < 0$ dans tout le domaine de composition. L'enthalpie libre ΔG_m est une fonction d'état thermodynamique qui, en tant que telle, rend compte de l'état dans lequel se trouve le système constitué par les deux polymères mélangés. D'après les principes de la thermodynamique, c'est la valeur de ΔG_m qui nous renseigne sur la stabilité du mélange.

Si $\Delta G_m < 0$, le mélange est stable. Le cas où cette condition est rare. On suppose qu'on peut le rencontrer lorsqu'il existe entre les polymères mélangés des interactions préférentielles qui rendent la dispersion de l'un dans l'autre stable; supposément. Des liaisons hydrogènes, qui permettent aux chaînes macromoléculaires en présence de s'organiser dans un pseudo-réseau. Dans d'autres cas, il faut essayer de rendre ΔG_m aussi faible que possible, voire négatif. C'est en général difficile, car ΔG_m étant lié à la structure chimique. Les polymères de nature différente ont plus souvent tendance à se repousser qu'à s'attirer.

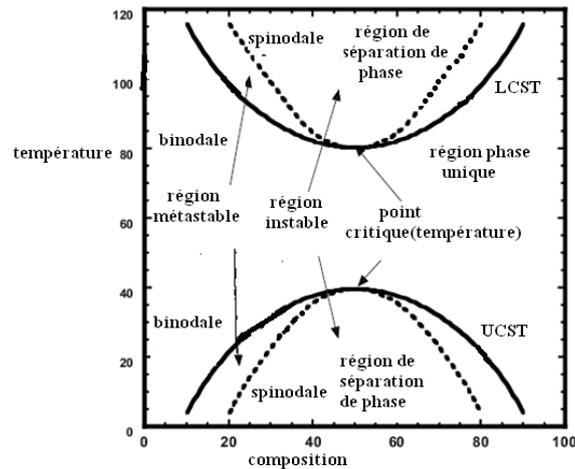


Figure I.3. Diagramme de phases montrant le comportement des LCST et UCST pour les mélanges de polymères

L'équation la plus simple pour décrire l'énergie libre de mélange de deux polymères a été obtenue à la fois par Flory et Huggins, et elle peut être exprimée comme suit [4, 5, 26,27].

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \left[\frac{\Phi_1}{N_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{N_2} \ln \Phi_2 \right] + \Phi_1 \Phi_2 \chi_{AB} \quad I.7$$

Avec:

R : Constante des gaz parfaits

T : Température absolue

$\Phi_1 \Phi_2$: Fractions volumiques du constituant 1 et 2

$N_1 N_2$: Degré de polymérisation des polymères 1 et 2

χ_{AB} : Paramètre d'interaction binaire

I.8.1.1. Le diagramme de phase énergie-composition d'un mélange de polymères

Trois courbes se présentent

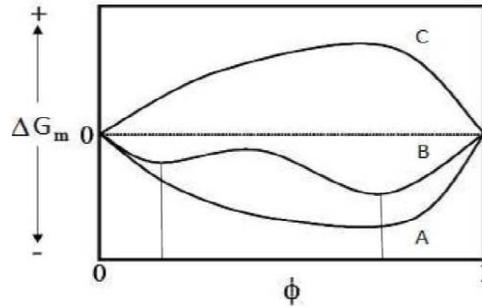


Figure. I.4. Diagramme de phase enthalpie libre ΔG_m en fonction de la composition d'un mélange de polymères.

Sur ce type de représentation trois cas se révèlent :

I.8.1.1.a. Miscibilité totale. Courbe A :

Quelle que soit la composition du mélange, la variation de l'énergie libre est négative $\Delta G_m < 0$ et la courbure est positive. Cette condition de miscibilité totale est nécessaire, mais non suffisante, ΔS_m permet de mesurer le degré de désordre du système au niveau moléculaire, qui diminue avec l'augmentation de la longueur des chaînes de polymères. La condition de miscibilité entre deux polymères devient donc approximative $\Delta G_m \sim \Delta H_m < 0$. Elle n'est valable que dans des cas, où les interactions entre ces deux polymères est plus grande qu'entre le même polymère [5,24]. L'expression suivante doit être également remplie :

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right) > 0 \tag{I.8}$$

I.8.1.1.b. Miscibilité partielle Courbe B :

Le mélange devient partiellement miscible ou bien il présente une séparation de phases. Dans ce diagramme, la trajectoire présente une tangente commune en deux points ainsi que deux points d'inflexion. Les valeurs négatives (même si $\Delta G_m < 0$) peuvent donner une zone du diagramme de phase où le mélange se sépare en une phase riche en composant A et une phase riche en B, donc partiellement miscible (la courbe B). Présence d'une tangente commune en deux points et par deux points d'inflexion correspondent aux valeurs dont la dérivé seconde tend vers zéro :

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi_i^2} \right) = 0 \tag{I.9}$$

I.8.1.1.c. Immiscibilité totale Courbe C : Le cas inverse (immiscibilité totale) correspond à la trajectoire c dont toute les valeurs de ΔG_m sont positives. [4, 5, 24].

I.9. Classification des mélanges de polymères

Généralement, selon la présence des différentes phases existantes, on peut classer les mélanges en: mélange miscible, immiscible et partiellement miscibles. Une phase est définie comme étant un milieu homogène par sa composition et son état chimique dans lequel les propriétés chimiques, physicochimiques et thermodynamiques sont stables et homogènes lorsque le système atteint l'état d'équilibre thermodynamique (indépendant du temps). Elle peut être séparée d'une autre phase par une interface [4]. Les performances des mélanges polymériques dépendent fortement des interactions entre les constituants, selon le niveau de ces interactions, différents types de mélanges sont rencontrés:

I.9.1.Mélange miscible

Dans une gamme bien déterminée de température, de pression et de composition. Un mélange de polymère capable de former une seule phase présentant un comportement pareil à celui d'un homopolymère, les propriétés d'un mélange varient avec la composition [5, 28]. Ce type de mélanges présentant une seule température de transition vitreuse (T_g), est incluse entre les températures de transition vitreuse des composants du mélange [6].

I.9.2.Mélange partiellement miscible

Une petite partie d'un des composants du mélange est dissoute dans l'autre. Ce type de mélange, qui présente une morphologie de phase fine et des propriétés satisfaisantes est désignée comme étant compatible. Les deux phases du mélange sont homogènes, et ils ont leur propre T_g . Les deux T_g s sont décalés à partir des valeurs des constituants du mélange pur vers la T_g du composant de mélange [29].

I.9.3.Mélange immiscible

Le mélange est caractérisé par l'absence d'interaction entre les constituants de base, ce qui se traduit par des propriétés mécaniques très faible [30]. Ces mélanges possèdent différentes T_g correspondant à la T_g du composant polymères. Un exemple de mélanges totalement immiscibles le blend polychlorure de vinyle avec polyéthylène (PVC/ PE) [31], (PA/ PPO) [32]. Les exigences optimales pour que deux polymères soient totalement miscibles au niveau sub-moléculaire, sont: une polarité similaire, un bas poids moléculaire et la présence des liaisons hydrogènes. Cependant, la plupart des mélanges polymériques ne remplissent pas ces exigences pour une miscibilité théorique complète et par conséquent ils tendent à se séparer en deux phases.

Les performances des mélanges immiscibles, peuvent être améliorées par une compatibilisation. Cette dernière est un processus physique ou chimique qui vise à modifier les propriétés inter-faciales des mélanges de polymères immiscibles, et qui permet d'obtenir une bonne stabilité des phases en présence et améliorer l'adhésion entre les différentes phases existantes au sein du mélange [33].

I.10. Les différentes méthodes de compatibilisation

Pour accéder à une bonne compatibilisation, il faudrait être en mesure d'améliorer l'adhésion entre les phases ainsi que diminuer la taille des nodules. Deux méthodes sont envisageables

I.10.1. Compatibilisation par création de liaisons physiques

Par l'ajout d'un troisième composant, qui est compatible avec les polymères de départ

I.10.2. Compatibilisation par création de liaisons chimiques

En induisant une réaction chimique, qui conduit à la modification de l'interface du polymère. Ces méthodes peuvent faire appel à la synthèse préalable de compatibilisant ou à des modifications de polymères au cours du mélange [33].

I.11. Objectif de la compatibilisation

En fonction de la méthode de compatibilisation choisie et du type de compatibilisant utilisé, chacun des trois effets principaux recherchés lors de la compatibilisation d'un mélange sont :

- 1- Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion.
- 2- Stabilisation de la morphologie afin, d'éviter l'évolution de celle-ci au cours d'étapes de transformation et de mise en œuvre du matériau.
- 3- Augmentation de l'adhésion entre phases et donc amélioration des propriétés mécaniques des mélanges [5,34].

I.12. Les limites de la théorie de Flory et Huggins

La théorie de Flory-Huggins constitue une première approche pour l'étude de la miscibilité des mélanges de polymères. Elle est également considérée comme étant la pierre angulaire de la thermodynamique des solutions polymères [35,36]. Ainsi, elle se repose sur la proposition d'absence d'interactions spécifiques, schématisé dans le paramètre d'interaction entre les différents polymères qui constituent un blend polymérique. Ce paramètre pourrait être relié aux paramètres de solubilité d'Hildebrand [37] par la relation ultérieure :

$$\chi = \frac{V_r}{RT} [\delta_1 - \delta_2]^2 \quad I.10$$

Où: δ_1 , δ_2 sont les paramètres de solubilité des constituants 1 et 2 et V_r est le volume de référence. Le paramètre de solubilité des molécules simples, peut être déterminé en utilisant, l'enthalpie de vaporisation, il est évalué à partir la relation suivante:

$$\delta = \left[\frac{\Delta E_v}{V} \right]^{0.5} \quad I.11$$

Par contre, dans le cas des macromolécules, il est calculé indirectement à partir des mesures du pouvoir gonflant d'un gel faiblement réticulé, en utilisant des solvants avec leurs paramètres de solubilité bien connus. Par ailleurs, une méthode proposée par Small [40], permet aussi d'évaluer le paramètre de solubilité, exprimée par:

$$\delta = \frac{\sum Fi}{\sum Vi} \quad I.12$$

Où " I " représente un groupement élémentaire constituant le motif répétitif de la chaîne polymérique, " F " sa constante d'attraction moléculaire et V son volume molaire. En révisant, l'équation de Flory-Huggins, il est clair pourquoi la plupart des polymères ne sont pas miscibles entre eux. L'entropie de configuration dans la plupart des mélanges polymères de haut poids moléculaire, est trop petite pour compenser le terme $\Phi_1 \Phi_2 \chi$ (interaction physique) qui est défavorable à la miscibilité. Sûrement, la valeur critique de χ pour un mélange miscible des polymères non polaires et de haut poids moléculaire doit être inférieure à 0.002 (le terme de différence entre les valeurs critiques du paramètre de solubilité de chaque polymère soit confirmé d'une valeur faible [39], égale à:

$$\Delta\delta = 0.1[\text{cal. cm}^{-3}]^{0.5} \quad I.13$$

En réalité, la plupart des mélanges de polymères ne répondent pas à ces critères. Donc ils sont immiscibles. En général, il est plus probable que deux polymères seront miscibles entre eux, s'ils contiennent des constituants polaires qui sont capables de former des interactions spécifiques. Telles que, les forces dipôle-dipôle, les liaisons hydrogènes, les interactions ioniques, etc. [40,41]. La présence de telles interactions contribue à une enthalpie d'interactions chimiques favorable à l'énergie libre de mélange, qui peut conduire à la miscibilité [41,42]. Alors que, la théorie de Flory-Huggins ne tient pas en compte ce type d'interactions.

I.13.Modèle d'association de Painter-Coleman

Le modèle d'association de Painter-Coleman, utilisé dans l'étude des mélanges de polymères, c'est une extension de la théorie de Flory-Huggins, renfermant des interactions spécifiques [39,43,44]. Comme il était discuté dans une série d'articles publiée par Coleman et Painter [45-49], l'énergie libre de mélange de deux polymères de hauts poids moléculaires,

contenant des groupements fonctionnels, sont incontestablement capables de former des interactions. Painter et ses collaborateurs ont proposé une modification de la théorie classique de la thermodynamique des mélange duquel, ils ont développé une équation théorique de l'énergie libre de mélange, qui se réside dans la contribution d'une énergie libre favorable à la miscibilité, d'où elle est attribuée à la présence des interactions spécifiques, tel que les liaisons hydrogènes. Cette approche s'établit sur le principe de séparer les interactions physiques, qui sont considérées défavorables et les interactions chimiques qui sont favorables à la miscibilité. Selon ce modèle, l'enthalpie libre de mélange d'un système binaire de polymères de haut poids moléculaire est capable de former des interactions spécifiques comme il est exprimé dans cette relation: [52, 53]

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \left[\frac{\Phi_1}{N_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{N_2} \ln \Phi_2 \right] + (1 - \gamma) \Phi_1 \Phi_2 \chi + \frac{\Delta G_H}{RT} \quad I.14$$

L'entropie de configuration / Interactions physiques / Interactions chimiques

Avec: Φ_1 et Φ_2 sont les fractions volumiques des constituants 1 et 2, R la constante des gaz parfaits et T la température. et encore, N_1 et N_2 sont les degrés de polymérisation des deux polymères. Cette équation est similaire à celle de Flory- Huggins, mais elle renferme un terme supplémentaire $\frac{\Delta G_H}{RT}$ qui représente l'effet des interactions chimiques. L'équation *I.14* est composée de trois contributions majeures:

- ✓ Le terme qui représente l'entropie de conformation négatif. Ceci pourrait être mis à profit pour induire la miscibilité, en minimisant le degré de polymérisation des constituants du mélange.
- ✓ La contribution des interactions physiques toujours défavorable à la miscibilité, puisque elle est de valeur positive. Néanmoins, sa valeur varie inversement avec la température. De ce fait, la miscibilité est induite à haute température. En tenant compte, de la valeur du paramètre γ qui est défini comme étant un terme correctif qui prend en considération l'effet écran.
- ✓ La contribution des interactions chimiques est généralement, favorable à la miscibilité, elle provient des modifications de la répartition des liaisons hydrogènes dans le mélange par rapport aux polymères purs. Sa valeur peut être calculée par la spectroscopie à partir des constantes d'équilibre, en décrivant la stœchiométrie de la liaison hydrogène dans le mélange [42,52].

Pour les polymères de masse molaire élevée la contribution de l'entropie (conformationnelle ou combinatoire) le premier terme entre crochets est très faible, et l'énergie libre de mélange peut être considérée tout simplement comme un équilibre entre deux contributions opposées les deux derniers termes de l'équation (I.14), que nous appelons forces «faibles» (ou «physiques») et «fortes» (ou «chimiques»). Le premier est considéré défavorable à la miscibilité, il est exprimé en terme d'un paramètre de Flory de χ que est estimé à partir de paramètres de solubilité, calculé à partir de la contribution des groupes qui ne contiennent pas de liaisons hydrogènes. Le dernier terme, exprime la contribution chimique dans l'équation (I.14), désigné par $\frac{\Delta G_H}{RT}$, calculer à partir la spectroscopie FTIR. En déterminant les constantes d'équilibre de l'enthalpie de formation des liaisons hydrogènes, qui est généralement favorable au mélange. Elles se manifestent à cause du changement de la distribution des liaisons hydrogènes, repérée dans le mélange par rapport aux composants purs. Il est évident que la probabilité d'obtenir un mélange binaire avec une seule phase augmente, si la contribution du terme χ est réduite et la contribution favorable du terme $\frac{\Delta G_H}{RT}$ augmente. Le premier peut être atteint en réduisant la différence des paramètres de solubilité pour les liaisons hydrogènes non-liés des deux polymères dans le mélange (par exemple, en faisant varier la structure chimique et la composition). Par ailleurs, le terme $\frac{\Delta G_H}{RT}$ est déterminé par la nature et le nombre de sites d'interaction spécifiques par unité de volume dans le mélange et la «force» relative de l'auto-association (intra-association) et l'inter-association. En manipulant l'inter-association par rapport à l'auto-association qui favorise la miscibilité [52]

I.14.Types d'interactions possibles dans un mélange de polymères

Les interactions les plus fréquemment rencontrées entre les molécules ou les segments de polymères sont illustrés dans le Tableau. I.1 [52]

Tableau. I.1.Types d'interactions dans les molécules ou les polymères

Type de molécule/polymère	Type d'interaction	Force de la liaison
apolaire	Physique	faible
Faiblement polaire		
Fortement polaire	Physique et chimique	Moyenne
Liaison hydrogène	Chimique	forte
Complexe de transfert de charge		
ion		

I.14.1. Les interactions physiques

Ce sont des interactions de faibles intensités se manifestent entre atomes ou molécules, elles représentent des liaisons électriques comme toutes les liaisons, mais ce sont des liens physiques entre molécules. Les charges vont se repousser et s'attirer. Ce sont des liaisons secondaires et faibles [52].

I.14.2. Les interactions chimiques

Les interactions chimiques sont généralement fortes, spécifiques et orientées. Dans le mélange de polymères, Painter et Coleman étaient plus intéressés par les forces intermoléculaires ou inter-segmentales suivantes: [53]

- Dipôle fort
- Transfert de charge complexe
- Interaction ionique dans les monomères qui possèdent un ion.
- Liaison hydrogène

I.14.2.1. Définition de liaison hydrogène

La liaison hydrogène est un cas particulier de la liaison non-covalente. Elle est très importante puisque, elle joue un rôle très grand dans la biologie moléculaire, la biochimie et la chimie. Au point, quelle se nomme la liaison de la vie tout comme l'eau prends le nom la molécule de la vie [54, 55]. Elle se forme quand un atome hydrogène est déjà lié à un atome donneur fortement électronégatif tel que l'azote N avec une électronégativité: $\chi=3$, le Fluor: $\chi=4$, l'oxygène $\chi=3,5$, par une liaison covalente est attirée par un autre nouvel atome accepteur. La force d'une telle liaison est de l'ordre 1-10 Kcal / mole [56].

I.14.2.2. Mise en évidence des liaisons hydrogènes

Cette liaison qui mis en jeu l'atome hydrogène avec quelques atomes qui se trouvent dans son environnement, et qui sont fortement électronégatifs, d'où elle influence les constantes physiques, ainsi elle présente des anomalies spectrales. Dans les méthodes spectroscopique, la liaison hydrogène induit une élongation de la liaison X-H, avec la présence d'une diminution de quelques centaines de cm^{-1} dans la longueur d'ondes, des vibrations d'étirement ainsi qu'une augmentation dans l'intensité des pics. Si on prend l'exemple, de la fonction OH des alcools qui se trouve dans la longueur d'ondes, 3600 cm^{-1} en spectroscopie infrarouge, cette dernière s'affaiblit avec la formation de la liaison hydrogène avec le proton de la fonction alcool. Elle peut atteindre 3300 cm^{-1} . En spectroscopie Raman, la

liaison hydrogène provoque l'apparition des bandes d'absorption intermoléculaires, parallèlement, elle induit un glissement des fréquences de la vibration intramoléculaire.

La spectrométrie de résonance magnétique nucléaire RMN entraîne un déplacement des pics vers les basses fréquences [57-59].

I.14.2.3.Type de liaisons hydrogènes

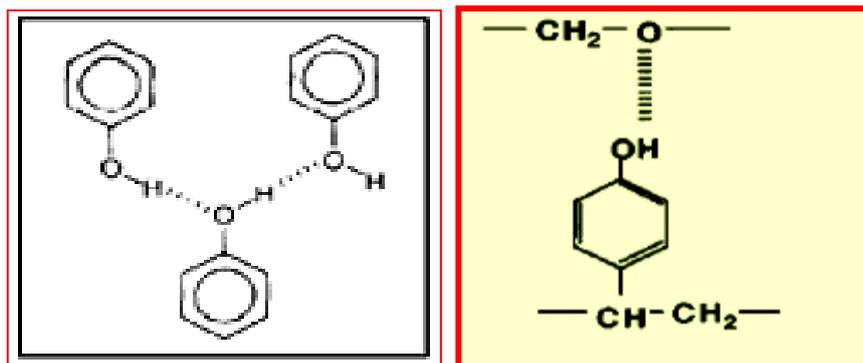
L'équilibre s'établit lors de la formation d'un complexe de liaisons hydrogènes. D'où, il est représenté par: $B - H + A \leftrightarrow BH \dots A$

$$K = \frac{[BH \dots A]}{[B-H][A]} \quad I.14$$

Avec K : La constante d'équilibre, elle peut être déterminée à partir des concentrations initiales des espèces données et de l'utilisation de la spectroscopie FTIR, qui permet de calculer la fraction de l'espèce libre $[B - H]$ ou $[A]$. Les groupements spécifiques susceptibles de développer de telles interactions sont deux types: les groupements donneurs de protons et qui peuvent s'intra-associer (liaison intramoléculaire), tels que le phénol, l'alcool, l'acide [60,61] et les groupements accepteurs de protons, tels que, l'ester, l'éther, la pyridine [62, 63].

Les équilibres dynamiques décrivent deux types d'interaction spécifique de type liaison hydrogène.

- **Intra-association:** deux molécules ou monomères libres forment, réversiblement des dimères, des trimère ou même des multi-mères.
- **Inter-association:** deux groupements fonctionnels des molécules ou atomes d'espèces chimiques différentes, se relie entre eux pour former un nouveau complexe.



(a)

(b)

Figure. I.5. Type de liaison hydrogène: (a) intra-association, (b) inter-association.

La formation d'une liaison hydrogène entre deux groupements hydroxyles phénoliques intra-associés, nécessite la proximité étroite de l'atome oxygène «intérieur» d'un groupement hydroxyle à celui, de l'atome d'hydrogène «extérieur» d'un autre groupement hydroxyle des phénolique. Se trouvant dans la même chaîne ou autre, comme il est illustré dans la *Figure. I.5*

Un groupement hydroxyle phénolique s'inter-associé avec un accepteur de proton tel que l'atome oxygène d'un groupement carbonyle (ou éther), nécessitant l'approche relativement plus facile de l'oxygène vers l'atome «extérieur» de l'hydrogène du groupement hydroxyle phénolique (également montré dans *la Figure. I.5*). En augmentant la taille du groupement R, on parvient à la réduction de la formation de la liaison hydrogène, et ceci, sous l'effet de l'empêchement stérique, mais son effet est plus voyant, pour l'intra-association que l'inter-association. En conséquence, en faisant varier la taille du groupement R, il devrait être possible d'optimiser l'inter-association par rapport à l'intra-association et augmenter la probabilité d'avoir des mélanges de polymères miscibles [64].

I.14.2.3. La Stœchiométrie de la liaison hydrogène :

Les polymères qui forment des intra-associations contiennent des liaisons hydrogènes où alors (interactions dipôle/dipôle) entre les segments de chaînes ou de structures cycliques tels que les groupements: amides, uréthanes hydroxyles.

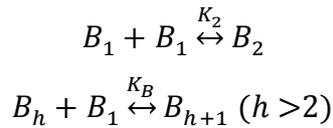
I.15. Les modèles d'association

Pour prendre en considération l'effet des interactions spécifiques de type liaisons hydrogènes sur la miscibilité des mélanges de polymères, il est nécessaire de relier le nombre et le type de ces interactions à la thermodynamique. Coleman et ses collaborateurs [65] ont

développé un modèle selon lequel, la description de la liaison hydrogène en termes de constantes d'équilibre, permet de faire un lien direct entre les données spectroscopiques en FTIR et l'enthalpie libre de mélange.

I.15.1. Le Modèle 2K d'intra-association

Pour la majorité des systèmes, il est nécessaire d'utiliser deux constantes d'équilibres au lieu d'une seule. Pour décrire l'équation des intra-associations dimères et des multi-mères avec $h > 2$



Les constantes d'équilibres K_2 et K_B sont déterminées comme suit:

$$K_2 = \frac{\phi_{B_2}}{2(\phi_{B_1})^2} \quad I.15$$

$$K_B = \frac{h}{h+1} \frac{\phi_{B_{h+1}}}{\phi_{B_h} \phi_{B_1}} \quad I.16$$

Le modèle 2K se montre plus compliqué que le modèle 1K, il est possible de déterminer les relations stœchiométriques du système et la fraction des groupements libres intra-associés, on utilisant les données de la méthode des moindres carrés. On mettant $K_2 = K_B$, d'où les relations du modèle 1K soient:

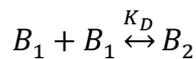
$$\phi_B = \phi_{B_1} \left[\left[1 - \frac{K_2}{K_B} \right] + \frac{K_2}{K_B} \left(\frac{1}{1/((1-\phi_{B_1}K_B)^2)} \right) \right] \quad I.17$$

$$f_F = \frac{\left[\left[1 - \frac{K_2}{K_B} \right] + \frac{K_2}{K_B} \left(\frac{1}{1/(1-\phi_{B_1}K_B)} \right) \right]}{\left[\left[1 - \frac{K_2}{K_B} \right] + \left(\frac{1}{1/((1-\phi_{B_1}K_B)^2)} \right) \right]} \quad I.18$$

$$\phi_B = \frac{\phi_{B_1}}{(1-\phi_{B_1}K_B)^2} \quad I.19$$

$$f_F = (1 - K_B \phi_{B_1}) \quad I.20$$

Dans le cas des intra-associations on aura la formation des espèces cycliques qui se montrent entre les acides carboxyliques.



$$\text{Avec } K_D = \frac{\phi_{B_2}}{2(\phi_{B_1})^2} \quad I.21$$

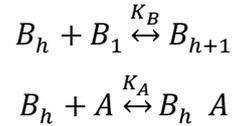
Il est relié à la fraction des groupements carbonyles libres

$$K_D = \frac{1-f_F^{C=O}}{(f_F^{C=O})^2} \quad I.22$$

I.15.2. Les modèles d'inter-association

a. Le modèle simple

Le modèle le plus simple c'est le modèle dont on utilise la constante d'équilibre pour étudier la formation des chaînes des liaisons hydrogènes intra-associatives dans la même molécule, la constante d'inter-association est, K_A



Ces équilibres peuvent décrire l'intra-association des amides et l'inter-association des amides avec les éthers.

Dans ce modèle d'équilibre, à n'importe quelle concentration on assume qu'il existe seulement un groupement fonctionnel avec une liaison hydrogène active. On aura une compétition d'équilibre entre l'intra-association des unités B et la formation des liaisons hydrogènes avec:

$$K_B = \frac{\phi_{B_{h+1}}}{\phi_{B_h} \phi_{B_1}} \frac{h}{h+r} \quad 1.23$$

$$\text{Et: } K_A = \frac{\phi_{B_h A}}{\phi_{B_h} \phi_{A_1}} \frac{h r}{h+r} \quad 1.24$$

Où: ϕ_i est la fraction volumique de l'espèce chimique i présente dans le mélange, h le nombre des mères présents et r le rapport des volumes molaires (V_A/V_B). Pour relier ces quantités avec les compositions, les mesures se feront par spectroscopie infrarouge. La stoechiométrie du mélange serait donnée par les relations 1.25 et 1.26:

$$\phi_B = \sum_{h=1}^{\infty} \phi_{B_h} + \sum_{h=1}^{\infty} \phi_{B_h A} \left[\frac{h}{h+r} \right] \quad 1.25$$

$$\phi_A = \phi_{A_1} + \sum_{h=1}^{\infty} \phi_{B_h A} \left[\frac{h}{h+r} \right] \quad 1.26$$

ϕ : Les fractions volumiques, A_1 représente les molécules non-liées. Donc:

$$\phi_B = \frac{\phi_{B_1}}{[1 - \phi_{B_1} K_B]^2} \left[1 + \frac{\phi_{A_1} K_A}{r} \right] \quad 1.27$$

$$\phi_A = \phi_{A_1} \left[1 + \frac{\phi_{B_1} K_A}{(1 - \phi_{B_1} K_B)} \right] \quad 1.28$$

Toutes les étapes dans l'intra-association du B sont gouvernées par la même constante d'équilibre K_B , avec les 4 inconnus ϕ_{A_1} , ϕ_{B_1} , K_A et K_B . Il faut deux expériences pour les mesurer [65]

La première mesure c'est la mesure de B_{pure} .

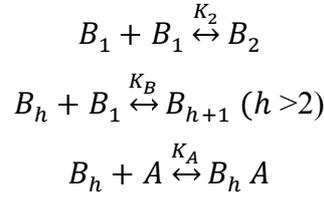
La constante d'équilibre K_B qui détermine l'intra-association pour le B_{pure} c'est la même qui détermine l'auto-association pour le mélange B et A , à partir de la fraction libre des groupements B et l'éq. de la stoechiométrie des liaisons H dans B_{pure} . Donne:

$$K_B = \frac{1-f_F^0}{[f_F^0]^2} \quad 1.29$$

K_B Peut être directement déterminée à partir de la fraction de B_{pure} à une composition particulière et à température donnée. La deuxième mesure spectroscopique est faite par rapport le mélange A et B .

b. Le Model3K

Le model d'inter-association qui a été utilisé par Painter et Coleman dans leurs études des liaisons hydrogènes des blends polymériques. Ils ont focalisé leurs calculs sur les équilibres en compétition et la constante d'équilibre d'association, K_A on assumant que les unités de A ne font aucune distinction entre la formation des liaisons hydrogènes avec les dimères et les h-mères:



$$K_A = \frac{\Phi_{B_h A} h.r}{\Phi_{B_h} \Phi_{A_1} h+r} \quad 1.30$$

$$\text{Où } r = V_A/V_B \quad 1.31$$

$$\Phi_B = \Phi_{B_1} \left[\left(1 - \frac{K_2}{K_B}\right) + \frac{K_2}{K_B} \left(\frac{1}{(1-K_2\Phi_{B_1})^2}\right) \right] \left[1 + \frac{K_A\Phi_{A_1}}{r}\right] \quad 1.32$$

$$\Phi_A = \Phi_{A_1} + K_A\Phi_{A_1}\Phi_{B_1} \left[\left(1 - \frac{K_2}{K_B}\right) + \frac{K_2}{K_B} \left(\frac{1}{(1-K_B\Phi_{B_1})}\right) \right] \quad 1.33$$

En reliant, les paramètres de la spectroscopie infrarouge à la stoechiométrie des liaisons hydrogènes ce qui donne:

$$r_1 = \left[\left[1 - \frac{K_2}{K_B}\right] + \frac{K_2}{K_B} \left(\frac{1}{(1-K_B\Phi_{B_1})}\right) \right] \quad 1.34$$

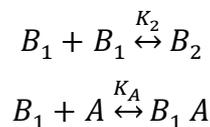
$$r_2 = \left[\left[1 - \frac{K_2}{K_B}\right] + \frac{K_2}{K_B} \left(\frac{1}{(1-K_B\Phi_{B_1})^2}\right) \right] \quad 1.35$$

$$\text{Quand } K_2 = K_B, \frac{r_1}{r_2} = (1 - \Phi_{B_1} K_B) \quad 1.36$$

Les trois cas deviennent:[68]

$$f_F^{C=O} = \frac{r_1}{r_2} = \frac{\Phi_{A_1}}{\Phi_A} \quad f_F^{OH} = \frac{r_1}{r_2} \frac{1}{(1+\Phi_{A_1}K_B)/r} \quad f_F^{C=O} = \frac{\Phi_{A_1}}{\Phi_A} \quad 1.37-39$$

c. Modèle 2K des dimères (cas des acides carboxyliques)



Dans le mélange A et B , les fraction des groupements carbonyles sont données par:

$$f_F^{C=0} = \frac{n_{AB+n_{B_1}}}{2n_{B_1} + n_{AB} + n_{B_1}} \quad I.40$$

$$f_F^{C=0} = \frac{\phi_{B_1} + \phi_{AB}/(1+r)}{\phi_{B_1} + \phi_{B_2} + \phi_{AB}/(1+r)} \quad I.41$$

$$f_F^{C=0} = \frac{(1+(\phi_{A_1}K_A)/r)}{2\phi_{B_1}K_B + (\phi_{A_1}K_A)/r} \quad I.42$$

Ces relations peuvent être utilisées avec FTIR pour déterminer K_A et K_B et les fractions volumiques (ϕ_{A_1} , ϕ_{B_1})

I.15.3. La contribution des interactions spécifiques dans l'enthalpie libre de mélange:

Une fois que les constantes d'équilibre sont déterminées, la contribution des interactions chimique est directement calculée par la relation suivante: [66]

$$\frac{\Delta G_H}{RT} = Ln\left(\frac{\phi_{B_1}}{\phi_{B_1}^0}\right) + \frac{\phi_A}{r} Ln\phi_{A_1} + \phi_B [\phi_{B_1}^0 (1 + K_2\phi_{B_1}^0)] - \phi_{B_1} (1 + K_2\phi_{B_1}) - [\phi_B Ln\phi_B + \frac{\phi_A}{r} Ln\phi_A] \quad II.43$$

Avec :

ϕ_A, ϕ_B : Les fractions volumiques des constituants A et B présents dans le mélange;

ϕ_{A_1}, ϕ_{B_1} : les fractions volumiques des espèces libres;

l'exposant 0 indique le polymère pure;

r : le rapport des volumes molaires.

I.16. Etude de la miscibilité de différents mélanges de polymères par le modèle PCAM

Selon Painter et Coleman [61,65] on peut classer les mélanges de polymères en trois classes:

I.16.1. Mélanges des polymères non-polaires

Les mélanges de homopolymères qui contiennent des unités répétitives composés de groupes qui interfèrent, à travers des forces dispersives sont généralement prévus être miscibles [67], exemple: Polyéthylène, polybutadiène, polypropylène, poly isoprène, polystyrène, polysiloxane. Pour des polymères à haut poids moléculaire la valeur de $\Delta\delta = 0.1(\text{cal/cm}^3)^{0.5}$

I.16.2. Mélanges des polymères polaires

Les mélanges de homopolymères qui contiennent des unités répétitives composés de groupes polaires. Et qui ont un poids moléculaire assez élevé, la valeur de $\Delta\delta = 0.5(\text{cal/cm}^3)^{0.5}$. Exemples: PMMA, PEO, PVA, PPO, PET. Si on prend le cas de PMMA et PEO avec les

paramètres de solubilité 9.1 et 9.4 (cal/cm³)^{0.5}, respectivement. Ils sont miscibles en présence de forces polaires, ainsi le cas de PVA et PEO [67-70].

I.16.3.Mélanges des polymères polaire et non-polaire

Le mélange d'un polymère non-polaire avec un autre polymère polaire, est considéré immiscible à cause de la présence des forces dispersives. Ce type d'interactions est le plus faible pour des segments chimiquement différents. Exemples: Le blend PET/PE est immiscible [71], ainsi que, le blend PS/PMMA avec les paramètres de solubilité de 9.5 et 9.1 (cal/cm³)^{0.5}, respectivement [72].

I.16.4.Mélanges des polymères avec interactions spécifiques

Les homopolymères à poids moléculaire assez élevé, qui présentent des groupements capables de former des interactions spécifiques, enveloppant des groupements accepteurs qui peuvent former des liaisons hydrogènes avec des polymères polaires, considérés comme des donneurs de liaisons hydrogènes, tels que PVC, PAN, PAA, PVPh, phenoxy [73-74] etc.

avec $\Delta\delta$ de 1 jusqu'à 3(cal/cm³)^{0.5}, et tout dépend de la nature des interactions intermoléculaires existantes qui varient des faibles jusqu'à les plus fortes. Les blends de PVPh avec PVME, PMMA, PBMA, PHMA, PEO et PVA sont prédits miscibles en présence de forte interaction.

Afin d'effectuer une étude théorique de la miscibilité des blends polymériques Poly acétal /poly (4-vinylphénol) (PA/P4VPh) , nous allons utiliser « Miscible Polymer Blend », qui est un logiciel présenté par Painter et Coleman, susceptible de prédire la miscibilité des mélanges polymères par la détermination des paramètres de solubilité, de l'énergie libre de mélange, de la seconde dérivé de l'enthalpie de l'énergie libre de mélange, la fraction des liaisons hydrogènes liées et non-liées, le diagramme de phase...etc.[61]

I.17.Etude théorique de la miscibilité du blend PA/P4VPh

Le Model d'association de Painter-Coleman permet de prédire la miscibilité des mélanges de polymères. Il se base sur trois facteurs:

- ✚ la différence entre les valeurs critiques des paramètres de solubilité de chaque polymère soit $\Delta\delta = 0.1[cal.cm^{-3}]^{0.5}$
- ✚ la présence des forces intermoléculaires
- ✚ le nombre de site interactif par unité de volume: Pour les mélanges de polymères binaires qui comprennent des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires. Il est faisable de calculer l'énergie de mélange en utilisant le modèle d'association de Painter et Coleman avec

l'utilisation des constantes d'équilibres et l'enthalpie de formation déterminée, expérimentalement on utilisant des molécules analogues (de bas poids moléculaire).

Ceci donne le diagramme de phase théorique, les fenêtres de miscibilité et les plans de miscibilité. Tout en utilisant les paramètres de solubilités, les données concernant l'unité répétitive (le volume molaire et le poids moléculaire) et le paramètre d'écran intramoléculaire ainsi FGA (accessibilité aux groupements fonctionnels) [75].

Pour plusieurs systèmes il est possible de quantifier le nombre de liaisons hydrogène par FTIR, premièrement expérimentalement, par des paramètres qui prédit le comportement de phase, et deuxièmement, elle permet l'exploration de l'effet écran (effet de connectivité) [61,76].

1.17.1. Effet écran (La connectivité)

Le nombre des interactions intermoléculaires formées entre les groupements phénoliques et les groupements carbonyles ou bien éthers, est faible. Dans le cas des analogues par rapport les mélanges polymériques. Le facteur qui limite la formation des contacts intermoléculaires est référé à l'effet écran (γ), qui est défini comme étant la fraction des contacts de la même chaîne originaire, qui proviennent de la chaîne de polymère qui se replie sur elle-même [77]. Selon Sanat Kumar, la fraction des contacts par effet de connectivité locale mais aussi à longue distance. [78], déterminée par une simulation par Monte carlo, a aboutit à la valeur égale à 0.38 dans le cas d'un polymère avec un degré de polymérisation infini. En conséquence, pour les mélanges polymères la valeur est incluse entre 0.25-0.3.

1.17.2. Diagrammes de miscibilité

Afin de tracer les courbes de l'énergie libre de mélange PAc/PVPh, la dérivée seconde de l'énergie libre du mélange, la fraction des liaisons hydrogènes liées et la fraction des liaisons hydrogènes libres. On aura besoin des constantes d'équilibres standards (adimensionnelles), (à 25°C). En se basant sur le volume molaire de référence (100cm³/mol) et l'enthalpie de formation des liaisons hydrogènes (H) inter et intramoléculaires pour les analogues des polymères. Exemple: le P4VPh

L'4-EPh c'est l'analogue à bas poids moléculaire le plus approprié au P4VPh, il est utilisé pour calculer la constante d'équilibre du P4VPh et des copolymères du VPh. A l'état condensé le 4-EPh s'auto-associe fortement il se trouve que les monomères auront une distribution assez large des liaisons H liées en dimères, trimères et tétramères et même des multi-mères et non-liées. (libres). Selon l'étude de M.M.Coleman [79] par FTIR d'une solution de 4-EPh/cyclohexane (solvant inerte) la fraction des OH libres augmente au détriment des liaisons H

qui sont liées. Le spectre FTIR de la solution de (4-EPh / Cyclohexane) montre qu' une bande étroite à 3619cm^{-1} , et une bande assez large se trouvant centrée à 3300cm^{-1} , qui dévoile les liaisons hydrogènes liées en dimères et en multi-mères. Il est aussi remarqué que la fraction des OH libres diminue avec l'augmentation de la concentration de 4-EPh.

I.17.3.La mesure quantitative

La mesure quantitative se fait par FTIR d'où on peut déterminer l'absorptivité.

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{A}{b \cdot c} = a_F^{OH} = 34.2 \quad I.44$$

Avec A c'est l'absorbance des liaisons OH libres

b: longueur du trajet en cm

c: la concentration en mol/L

La fraction des liaisons hydrogène libres:

$$f_{\text{libre}}^{OH} = \frac{A}{A_0} = \frac{A}{a_F^{OH} b \cdot c} \quad I.45$$

A partir de cette fraction qui est en fonction de la température et de la concentration. Whelselt et lady [83] ont pu déterminer les constantes d'équilibres d'auto-association qui correspondent aux enthalpies de formation de ces liaisons OH: $K_2=2.1\text{L/mol}$ et $K_B=6.68\text{ L/mol}$ déterminées, à 25°C , $h_2=5.6$ et $h_B=5.2\text{Kcal/mol}$. Pareillement, $K^{\text{std}}= K V_B$ avec $V_B=100\text{cm}^3/\text{mol}$, donc $K_2^{\text{std}}=21$. et $K_B^{\text{std}}=66.8$.

Pour les liaisons hydrogènes inter-associées, qui se manifestent entre les groupements phénoliques et l'oxygène de PAc. L'étude par FTIR d'une solution diluée de blend (4-EPh/ EIB) dissout dans le cyclohexane. N.Coggeshall [81] a fixé la concentration de 4-EPh, il a varié la concentration de EIB. Il a constaté que l'intensité du pic des OHs libres diminue avec l'augmentation de la concentration d'EIB, et que la bande large est centrée à 3450cm^{-1} , ce qui reflète la distribution large des structures avec des hydrogènes liés.

$$\text{Avec: } K_A = \frac{1 - f_F^{OH}}{f_F^{OH} [C_A - (1 - f_F^{OH}) C_B]} \quad I.46$$

f_F^{OH} : La fraction des groupements hydroxyles, C_A , C_B : les concentrations de EIB et 4-EPh, respectivement.

$$K_A^{\text{Std}} = 170$$

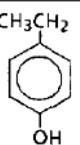
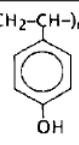
Selon M.M. Coleman [82], une étude comparative des mélanges (EPh/EIA), (EMA-co-VPh) et (PVPh/PEMA), d'où une importante observation a été mise en évidence avec des solutions préparées avec des compositions molaires similaires ont été étudiées par FTIR. Les liaisons OHs des phénoliques, par rapport les liaisons hydrogènes avec les carbonyles décalent vers des bandes inférieures. il a été remarqué que la fraction des liaisons H avec les groupements

carbonyles est plus grande dans le cas de la solution des analogues. D'où elle reflète une valeur de K_A plus élevée.

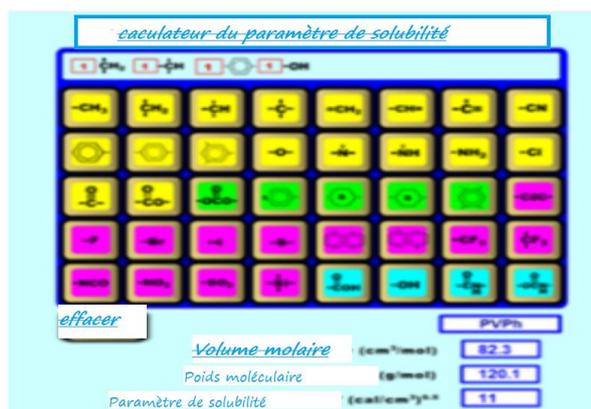
1.17.4. Le calcul des paramètres de solubilité des deux polymères

Les paramètres de solubilité des deux polymères ont été calculés par Solubility Parameter Calculator pour les analogues 4-Ethylphénol et Diméthoxyméthane.

Tableau. I.2. Les structures des polymères et des analogues utilisés

Analogues	Structure	Polymères	Structure
4-Ethylphénol (4-EP)		Poly (4-Vinyle phénol) PVP	
Diméthoxyméthane (DMM)	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-O-CH}_3$	Poly acétal PAC	$(\text{-CH}_2\text{-O-})_n$

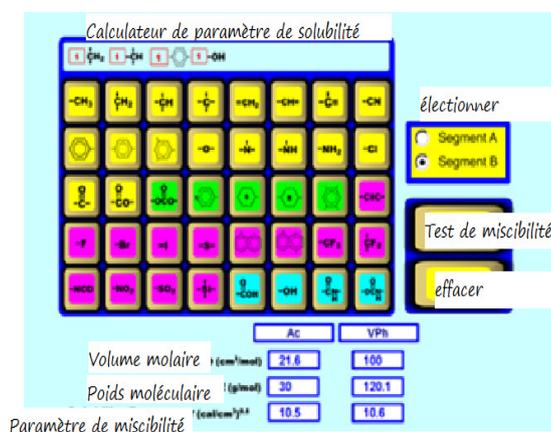
Par l'utilisation de Solubility Parameter Calculator



A/



B/



C/

Figure. I.6. Calcul des paramètres, A/du PAC, B/ du PVP, C/ du mélange

Tableau. I.3. Paramètres des poly acétal et polyvinyle phenol

	PA	PVPh
Volume molaire (cm ³ /mol)	21.6	100
Poids moléculaire (g/mol)	30	120.1
Paramètre de solubilité (cal/cm ³)	10.5	10.6

On utilisant le model d'association de Painter et Coleman pour calculer les différents constantes d'auto-association et inter -association,

On applique Un vérificateur de miscibilité des mélanges polymériques (Polymer Blend Miscibility Checker) pour les deux homopolymères. Nous considérons que les liaisons hydrogènes, qui se manifestent entre les groupements phénols du P4VPh et l'oxygène du PAc de force moyenne on trouve:

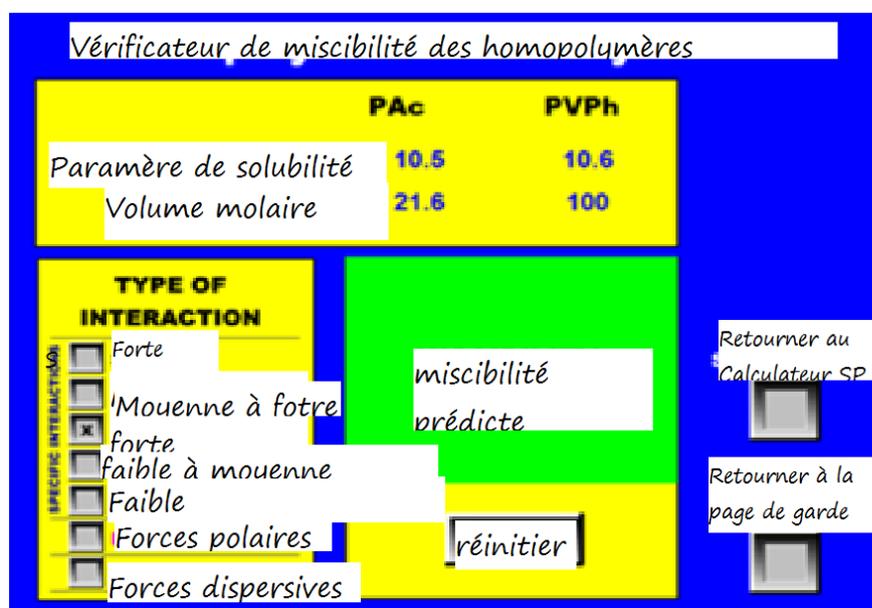


Figure. I.7. Vérification de la miscibilité

Tableau. I.4. les constantes d'association et l'enthalpie de mélange des blends PAc/ P4VPh

Constantes d'associations	(PA/PVPh)	L'enthalpie de mélange
Constante d'auto-association dimère K_{2}^{std}	21	5.6
Constante d'auto-association multi-mère K_{n}^{std}	66.8	5.2
Constante d'inter-association K_{A}^{std}	170	4.1

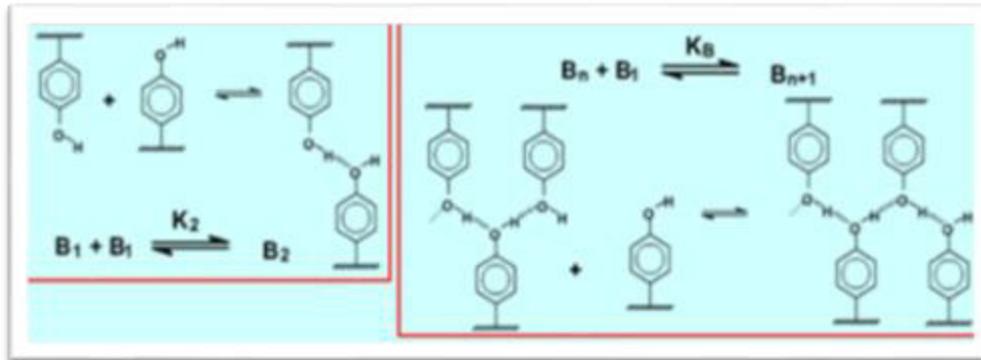


Figure. I.8 Les liaisons hydrogènes intramoléculaires (intra-associées)

entrer les données du Modèle

	La valeur de la constante d'équilibre à 25°C	Enthalpie de formation de la liaison hydrogène
Dimère VPh VPh Intra-association	21	5.6
Chaîne VPh VPh Intra-association	66.8	5.2
VPh Ac Inter-association	170	4.1
Degrés de polymérisation	PAC 500	PVPh 500
La valeur d'écran intramoléculaire	0.3	
Accessibilité au groupement fonctionnel (cocher pour activer l'algorithme)	<input type="checkbox"/>	

Figure. I.9. Le choix du modèle 3K

Pour le calcul de l'énergie libre de mélange des monomères (DMM/ 4-VPPh) à 25°C, on peut voir que l'énergie est initialement négative avec une dérivée seconde positive, donc le mélange des monomères est miscible sur la totalité d'intervalle de composition du 4-VPPh

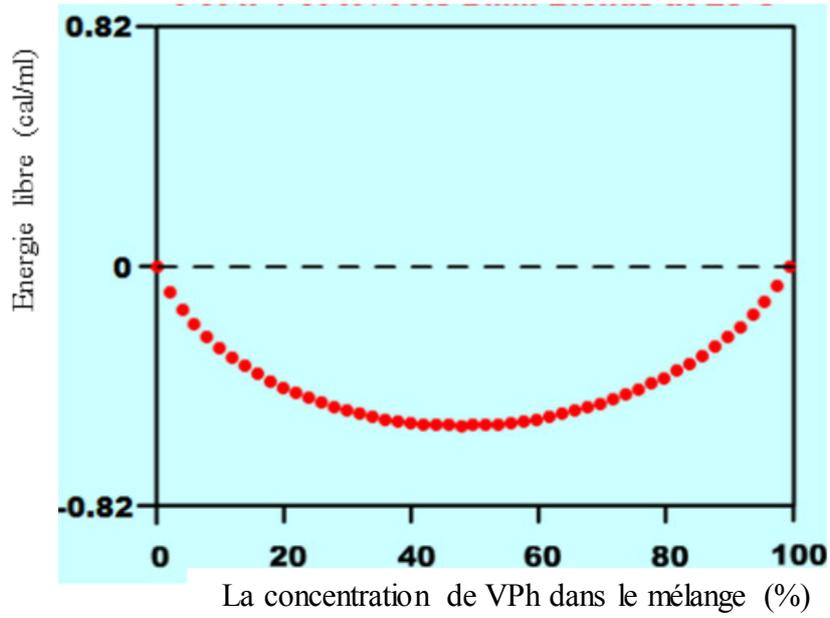


Figure. I.10. Energie libre de Gibbs du mélange des analogues (DMM/4-VPh)

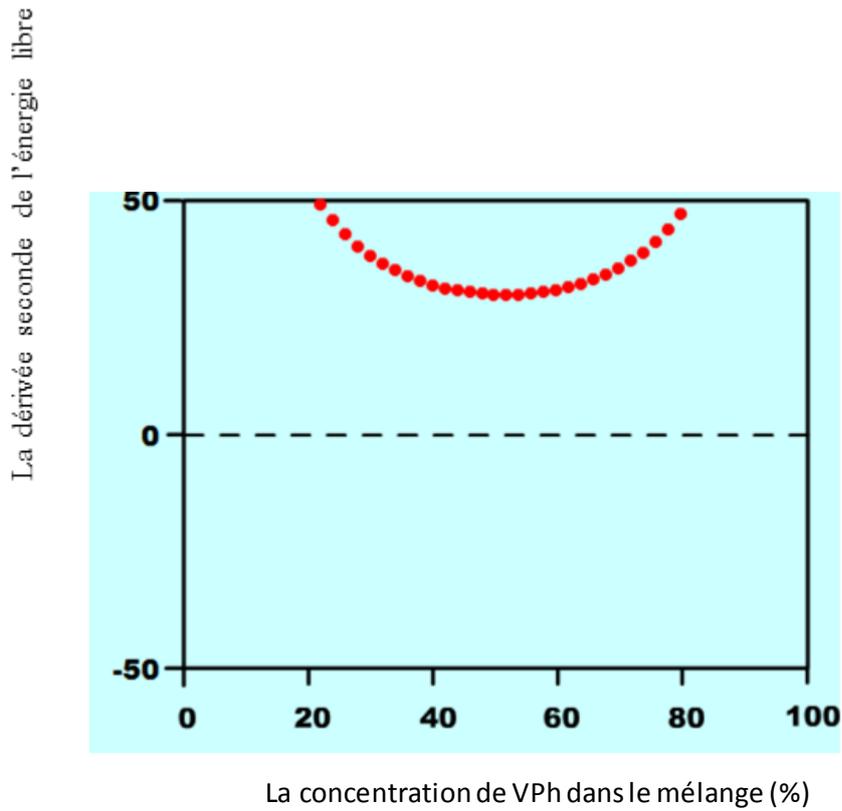


Figure. I.11. Dérivée seconde du mélange (DMM/4-VPh)

Tandis que, pour le mélange polymérique (PAc/ P4VPh) à la même température, on constate qu'elle égale à Zéro, pour des concentrations inférieures à 20% en P4VPh, et elle

commence à diminuer dès qu'elle franchit cette valeur. Alors que, la valeur la plus faible elle est presque à 80%. Ceci confirme le rôle important de la présence des liaisons H entre les groupements phénols du P4VPh et l'oxygène du PAc, qui augmente avec l'augmentation de la concentration du P4VPh[83]

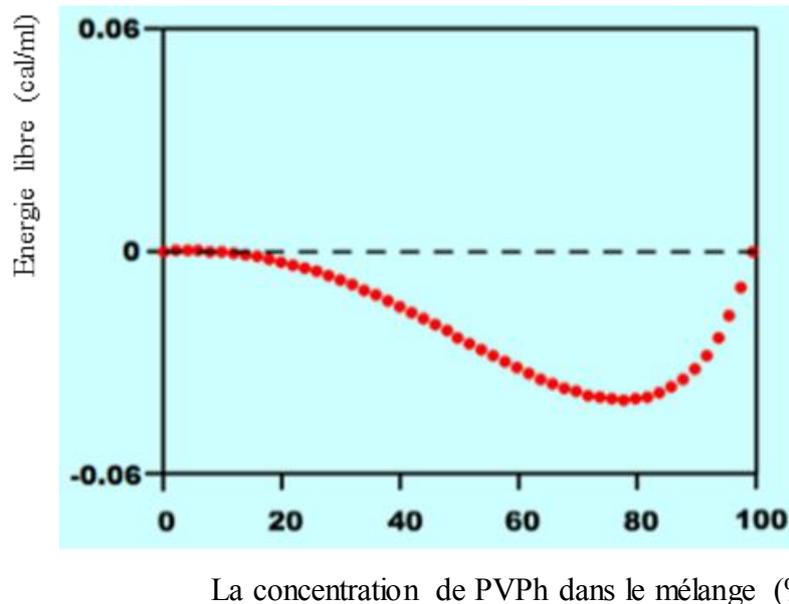


Figure. I.12. Energie libre de Gibbs du mélange de polymères (PAc/P4VPh) à 25°C

Alors que, pour la dérivée seconde de l'énergie libre du mélange qui prend des valeurs un petit peu inférieures de zéro pour des concentrations en P4VPh inférieures à 40% (une région riche en PAc). Elle commence d'augmenter à partir de cette valeur exponentiellement et faiblement jusqu'à la valeur de 80% (région riche en P4VPh), où elle se manifeste d'accroître brusquement, ce qui confirme d'avantage la présence de la miscibilité pour des pourcentage en poids supérieurs de 50% en P4VPh. Cependant, pour le pourcentage inférieur on constate la présence d'une compétition entre le terme entropique et enthalpique. Ce dernier qui est peut être favorisé par l'addition des interactions chimiques ce que veut dire la formation des liaisons hydrogènes avec l'augmentation de la concentration du P4VPh en sein du mélange.

Toujours, en utilisant Phase Calculator on peut calculer la fraction des liaisons H liées avec l'oxygène du PAc, en emploie aussi les constantes d'équilibres standards et l'enthalpie de formation des liaisons H en conjonction avec le paramètre d'écran intermoléculaire et l'algorithme d'accessibilité des groupes fonctionnels. Il est important de reconnaître que la courbe de la fraction des liaisons H formées avec les groupements oxygènes, en fonction de la

composition du mélange assume que le blend est miscible, présentant une seule phase qui est en équilibre ou bien stable.

Il est relativement simple d'utiliser ces données et calculer le diagramme théorique de phase spinodal. Où, un blends miscible à une température donnée, est définie comme étant une seule phase sur la totalité de l'intervalle de composition, où l'énergie libre de mélange est négative, pour toute la composition et la dérivée seconde de l'énergie libre du mélange en fonction de la composition est positive. Le programme Phase Calculator développe la dérivée seconde de l'énergie libre égale à Zéro et à ce point la phase spinodale se manifeste [84].

On constate que le diagramme de phase prédit que le mélange est miscible sur la totalité de l'intervalle de composition à une température de 70°C,

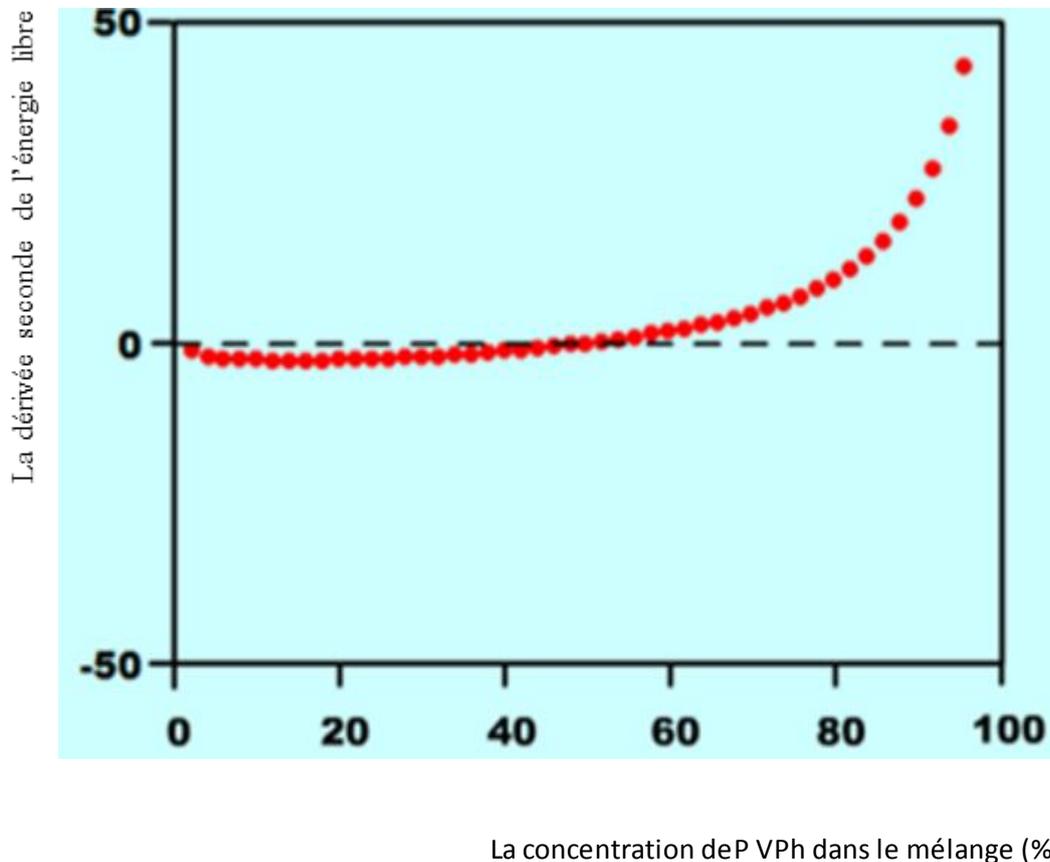
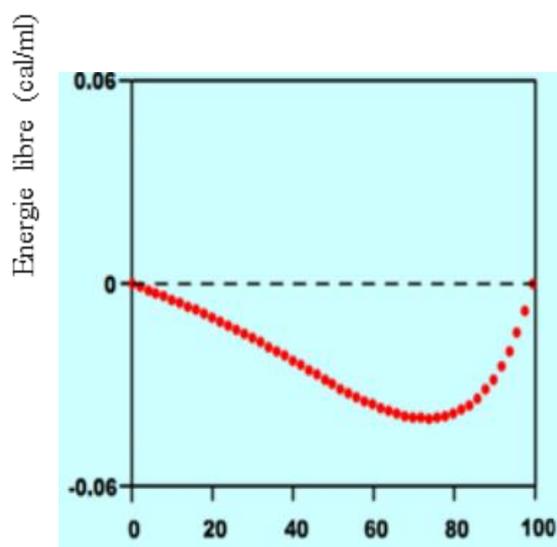


Figure. 1.13. Dérivée seconde du mélange (PAC / PVPh) à 25°C

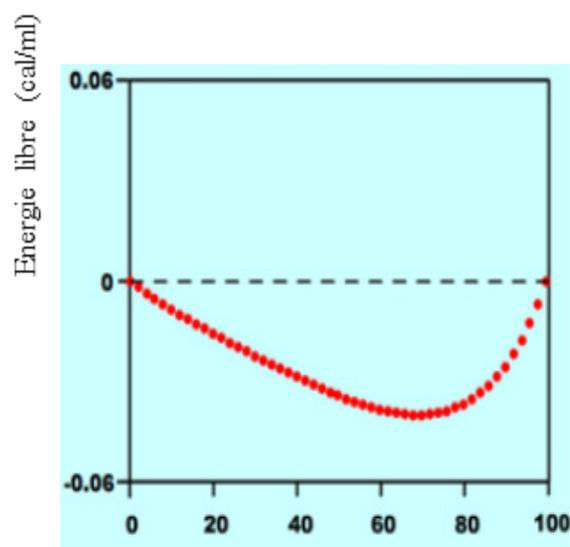
1.17.5. Effet de la température

Dans le cas du blend de (PAC/P4VPh) il est suggéré que les interactions de type liaisons H sont assez fortes, pour engendrer la miscibilité. Par conséquent, ces interactions se rompent sous l'effet de l'augmentation de la température [83-85].



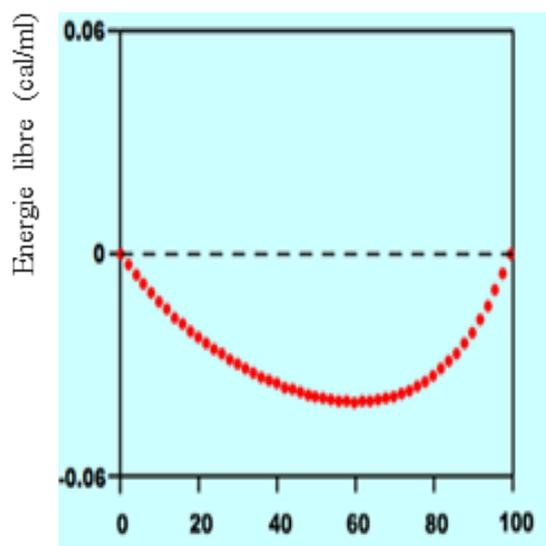
conc.de PVPh dans le mélange (%)

A/



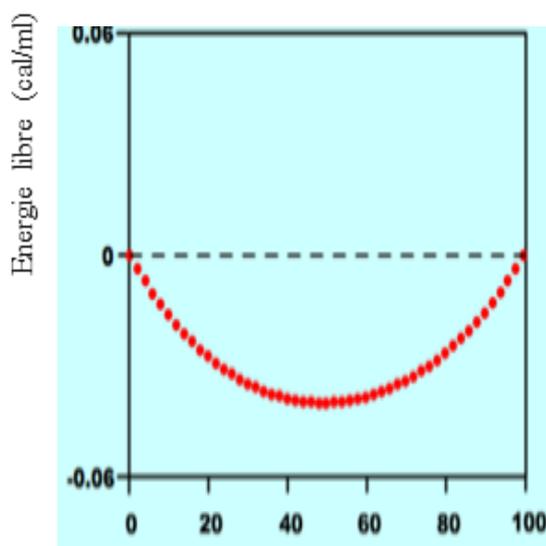
conc.de PVPh dans le mélange (%)

B/



conc.de PVPh dans le mélange (%)

C/



conc.de PVPh dans le mélange (%)

D/

Figure. I.14. Effet de la température sur l'énergie libre de Gibbs du mélange de polymères (PAC/P4VPh) A/T=50°C, B/T=70°C, C/T=100°C, D/T=150°C

La Figure. I.14. présente l'énergie libre de Gibbs (chaleur de mélange) en fonction de la composition, les mélanges exhibent une large réponse exothermique. Dans ce cas, le

mélange exothermique augmente à partir les liaisons H entre les fractions phénols et éthers. La forme parabolique de la courbe à $T=150^{\circ}\text{C}$, permet d'exploiter l'expression de Van Laar de mélange qui permet de déterminer les interactions.

On remarque qu'avec l'augmentation de la température l'énergie libre de Gibbs devient minime pour la composition 50%, il s'agit d'une miscibilité totale pour toutes les compositions, confirmée par la *Figure. I.15*, d'où la dérivée seconde de l'énergie de Gibbs est totalement positive.

Et la valeur de K_a devient assez élevée, car les interactions inter-associées deviennent plus importantes, par rapport les interactions intramoléculaires, et même peuvent être négligées .

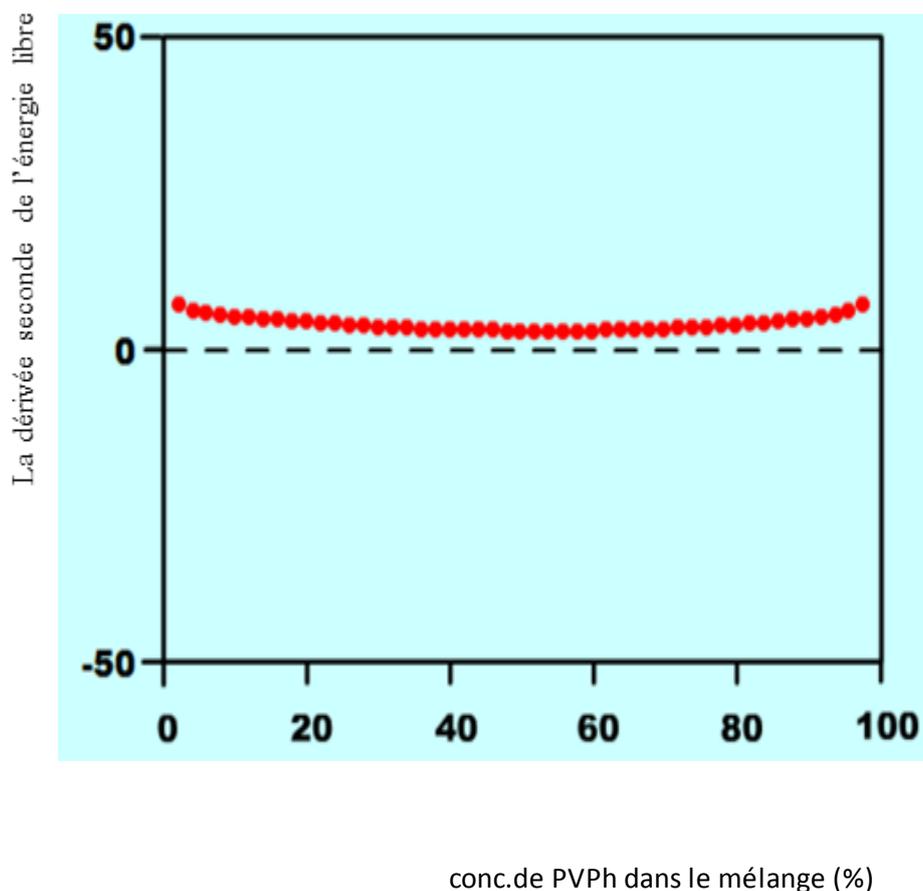
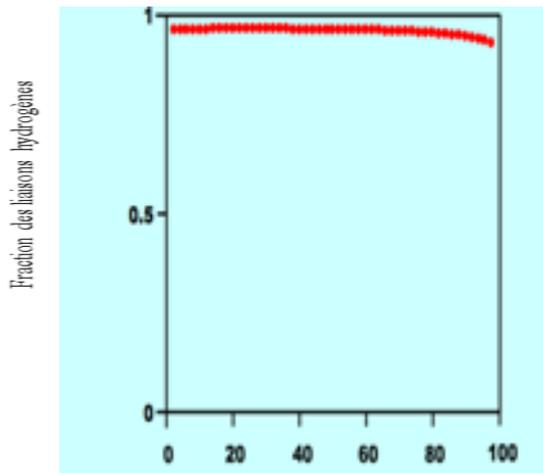
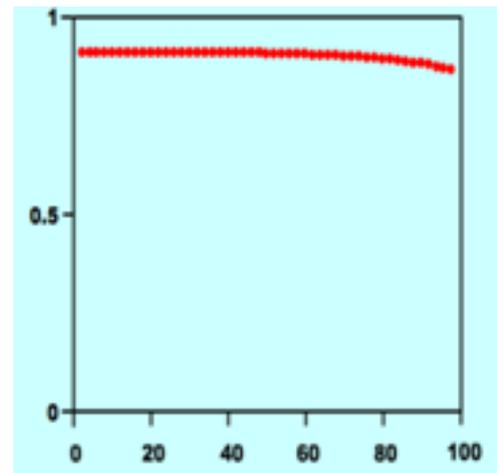


Figure. I.15. Dérivée seconde du mélange (PAc/ P4VPh) à 150°C



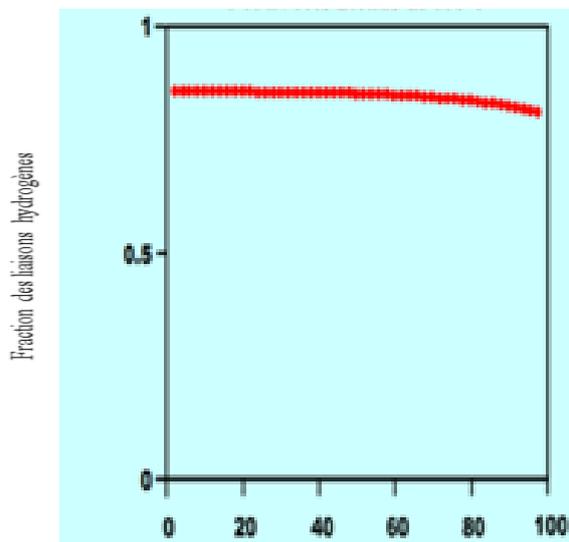
conc.de P VPh dans le mélange (%)



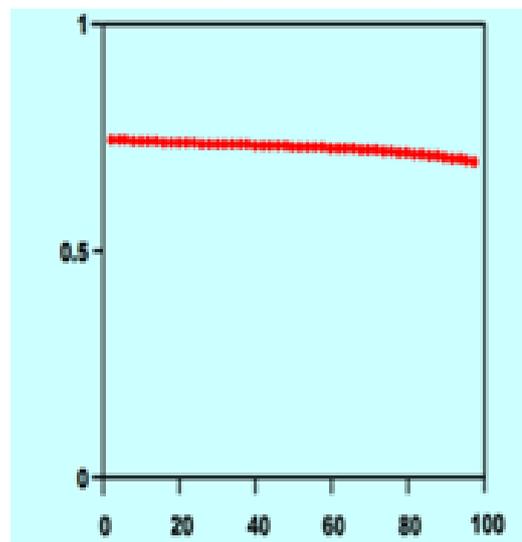
conc.de PVP dans le mélange (%)

A/

B/



conc.de PVP dans le mélange (%)



conc.de PVP dans le mélange (%)

Figure. I.16. Fraction des liaisons H liées du mélange (PAC/PVPh) déterminée à A) 25°C, B) 70°C, C) 100°C, D) 150°C

La Figure. I.16 illustre la fraction des liaisons H qui se forment entre les groupements phénolique du P4VPh et les groupements éthers du PAC, en fonction de la température. Il est connu que les liaisons H se rompent à haute température, elle varie entre 1 et 0.75.

La différence entre les paramètres de solubilité des deux polymères est de l'ordre de $\Delta\delta = 0.1$ (cal/cm³)^{0.5}, qui est assez faible, donc elle ne favorise pas la séparation de phase, en général, en cas d'absence des liaisons H. Il est connu que la séparation de phase peut se montrer seulement, à faible ou bien à haute température. Ce qui indique que les inter-associations

entre les groupements phénoliques et les éthers affectent, le diagramme de phase de façon significative.

1.17.6. Diagramme de phase

Le diagramme de phase est la conséquence de la compétition entre le terme entropique qui favorise les interactions par les forces dispersives et le terme enthalpique qui favorise les interactions par les liaisons hydrogènes

Les interactions physiques entre les composants du blend qui sont déterminés par les paramètres de solubilités (paramètre d'interaction) et les interactions dues aux liaisons hydrogènes ($\frac{\Delta G}{RT}$), le paramètre de solubilité contribuât dans la densité de l'énergie cohésive, comme il a été décrit par Painter et Coleman [87].

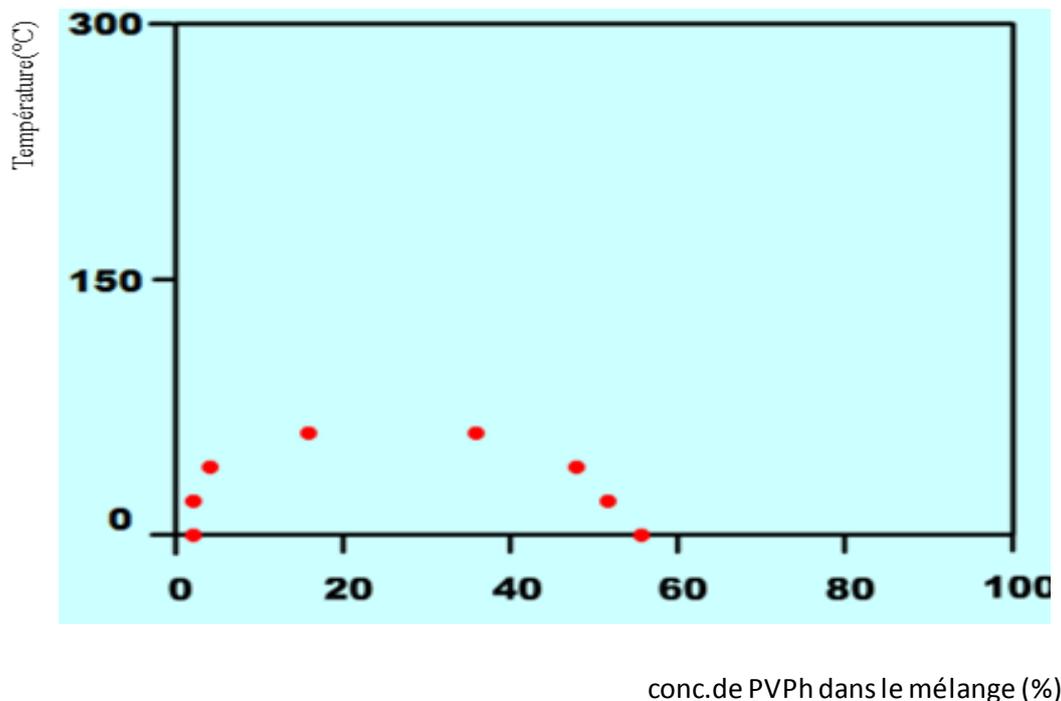


Figure. I.17. Diagramme de phase du mélange (PAC / PV4Ph) déterminée à 25°C

I.18. Conclusion :

Les mélanges de polymères sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie moderne. En effet, l'un des secteurs les plus en croissance dans les science des matériaux polymères. Le principal intérêt de ces systèmes réside dans la possibilité de combiner en un seul matériau les principales caractéristiques des deux réseaux précurseurs. Par exemple, en associant le caractère excessivement fragiles du P4VPh. Avec un matériau tel que le poly acétal qui est un polymère avec d'excellentes propriétés mécaniques telles que l'usure à la friction, la stabilité mécanique, et la durabilité de fluage en plus la résistance chimique.

Il est bien connu que la plupart des paires de polymères sont immiscibles, car l'entropie de mélange est généralement faible le Modèle d'Association de Painter-Coleman a prouvé que la présence d'interactions spécifiques de type liaison hydrogène entre les deux constituants du mélange c'est l'origine de leur miscibilité. On peut conclure selon ce modèle que le blend (PA/P4VPh) est miscible à une température supérieure à 70°C. la variation de l'enthalpie libre de mélange ΔG_m est négative et sa dérivée seconde par rapport à la composition du mélange est positive. Généralement, la fraction des liaisons hydrogènes augmente. Par contre, la fraction des groupements libres diminue avec l'accroissement de la concentration du PV4Ph.

Références Bibliographiques

- [1] Huang J M., Cheng H J., Wu J S. Chang F C., *J Applied Polym. Sci.*, 89, 1417-1477 (2003)
- [2] Cimmino S.; Karasz F. E., Macknight W. J., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*; 30, 49 (1992)
- [3] Flory P.J., *J. Chem. Phys.*, 9, 660 (1941)
- [4] Coleman, M. M., Graf, J. F. and Painter, P. et al., *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic, 20(1991)
- [5] Massardier V., *L'état de l'art concernant la compatibilité des matières plastiques*, - Rapport final du Laboratoire de Matériaux Macromoléculaires, INSA de LYON (2001)
- [6] Markovic G., Visakh P.M., Pasquini D., *Polymer blends: State of art, Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends Preparation and Characterisation*, woodhead publishing in materials, United Kingdom, 1-15 (2017)
- [7] Work W., J. Horie K.; Hess M.; Stepto R. F. T., *Pure Appl. Chem.*, 76, 11 (2004)
- [8] Jyotishkumar P., Sabu T., Yves G., *Polymer Blends: State of the Art, New Challenges, and Opportunities*; Wiley-VCH Verlag (2015)
- [9] Jenkins A .D., Kratochvil P., Stepto R. F. T et Suter U .W , *Division macromoléculaire commission de la nomenclature macromoléculaire glossaire des termes de base en science des polymères* (2004)
- [10] Zheng Z ., Zhen W., Yifu D. *polymer.*, 55, 4150-4155 (2014).
- [11] François B, *Thèse De Doctorat d'état*, École Nationale Supérieure Des Mines De Paris. France (2013)
- [12] Khan M. S., Raina A. Z., Mian S. W., *African Journal of Pure and Applied Chemistry* 2 (4) 41-45 (2008)
- [13] Pierre L.C., *Mémoire de Maîtrise En Sciences Appliquées*, Université De Montréal, Canada (2010)
- [14] Leibler L., *Thèse de doctorat*, Ecole supérieure de physique et de chimie industrielle, Paris, France (2003)
- [15] Taghizadeh A., *Thèse de doctorat Philosophiae*, Ecole polytechnique, Montréal, Canada (2012)
- [16] Nauman E. B., *J. Sci. Eng.* 27 (2002)
- [17] Chanpetier G, *Chimie macromoléculaire*, Tome 2, Herman, Paris, France (1972)

- [18] Pötschke P., Paul T. D. R., *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 43, 1, 87–141(2003)
- [19] Willemse R.C., A. Posthuma de Boer, J. , Van D. and Gotsis A.D., *Polymer*, 39, 24 , 5879–5887(1998)
- [20] Ultracki.L.A., *Polymer.Eng.and Sci.*, 123, 602 (1983)
- [21] Huggins M.L., *J. Chem. Phys.*, 9, 440 (1941)
- [22] Patterson D., *Polym. Eng. Sci.*, 22, 64 (1982)
- [23] Rudin A. et Choi P., *The element of polymer science and engineering*, academic press, 3th edition, 584, canada (2012)
- [24] Guessoum K., *Cours de Thermodynamique chimique et diagrammes d'équilibres de phases*, Université A. Mira- Bejaia (2017)
- [25] <https://cours.espci.fr/site.php>, Cloitre M., *Matériaux polymères structures: mélanges, alliages, copolymères à blocs*, Paris, France, consulté le (20/02/2019)
- [26] Perrin P., Hourd D., *Polymères en solution*, Université Paris-VI, technique d'ingénieur,
- [27] Pietikäinen P., *Polymer blends and composites - compatibilization* 25, 9 (2017)
- [28] Mishra J., Tiwari S.K., Abolhasani M.M., Azimi S., Nayak G.C., *Fundamental of polymer blends and its thermodynamics*, Edition: 1st, Shabu Thomas, University of Kashan, Kashan, Iran (2017)
- [29] Brown, R. P. *Handbook of Polymer testing-Short-Term Mechanical Tests*, Rapra Technology, Shropshire (2002)
- [30] Horiuchi S., Matchariyakul N., Yase K., Kitano.T, *Macromolecules*, 30, 3664-3670 (1997)
- [31] Huang J.C. , Chang D.C. , Deanin R.D., *Advances in Polymer Technology*, 12, 1, 81-90 (1993)
- [32] Hardikar N.A., , Bobba S.,and Jha R., *J Polym Eng*, 31, 223–236 (2011)
- [33] Tucker J. D. , Lee S. and L. Einspornt, *Procedia Materials Science*, 6, 1266-1270 (2014)
- [34] Colbeaux A., Thèse de Doctorat d'état, Lyon, France (2001)
- [35] Flory P. J. *Principles of polymer chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, N. Y.; (1953)
- [36] El-Miloudi K. *Thèse de doctorat* , USTHB, Alger, Algerie (2008)
- [37] Hildebrand J. H.; Scott, R.L. *The miscibility of Non-Electrolytes*; 3rd Ed., ACS Monograph Series (1950)

- [38] Small P.A., *J.Appl.Chem.* 3, 71 (1953)
- [39] Hoy K.L., *J.Paint. Technol.*,42,76 (1970)
- [40] Krause S., *J. Macromol. Sci. - Rev., Macromol.Chem.*, C7, 251 (1972)
- [41] Garton A., *Infrared Spectroscopy of Polymer Blends, Composites and Surfaces*, Hanser Publishers, New York (1992)
- [42] Kinson P. and Witenhafer D., *Advances in Polymer Blends and Alloys Technology*, Technomic, Lancaster, PA, (1980)
- [43] Coleman M. M., and Painter, P. C., *Prog. Polym.Sci.* 20, 1 (1995)
- [44] Nalini R., Pandurangan A., Abdul Madjeed S. S.M., *J. Polym. Res* 14, 441-447 (2007)
- [45] Coleman M.M., Skrovanek D.J., Hu.J., and Painter P.C., *Macromolecules*, 21, 59 (1988)
- [46] Coleman M.M., Lichkus A.M., and Painter P.C., *Macromolecules*, 21, 59 (1989)
- [47] Coleman M.M., Yang X. and Painter P.C., *Macromolecules*, 25, 4414 (1992)
- [48] Coleman M.M., Serman C.J., Bahwagar D.E., and Painter P.C., *Macromolecules*, 22, 586 (1989)
- [49] Painter.P.C., Craft J.F., Coleman M.M., *Macromolecules*, 27, 5630 (1991)
- [50] Wu H.D.,Chu P.P., Ma C.C. and Chang F.C., *Macromolecules*, 32, 3097-3105 (1999)
- [51] Kuo S.W., and Chang F.C., *Macromolecules*, 34, 5224-5228 (2001)
- [52] Coleman M. M., Serman C. J., Bhagwagar D. Painter, P. C., *Polymer*, 31, 1185 (1990)
- [53] Hildebrand J.H., et Scott R. L.,1950., *The solubility of nonelectrolytes*, Third edition, American Chemical Society Monograph Series (1950)
- [54] Bratos S., Ratajczak H., *Hydrogen-bonded liquids*, J.C.Dore and eixeira Ed, 221-233 (1991)
- [55] Maathews C.K., Van h. K. E. , Ahern K.G., *Biochemistry*, 3ème edition, hardcover Ed (2001)
- [56] Mcquarrie D., Rock P. R.,Ehan B.,Chimie générale, 3ème édition Boeck supérieur s.a. Bruxelles (2012)
- [57] <http://biochimej.univangers.fr/> Consulté le (13/04/2019)
- [58] A.D.Buckingham A.D., *The hydrogen bond: an electrostatique interaction, theoretical treatments of hydrogen bonding*, D.Hadzi Ed. 1-12 (1997)
- [59] Grécias J.P.,Migeon T., Chimie, 4ème édition (2001)
- [60] Gerschel A., *Liaisons intermoléculaires*, CNRS éditions (1995)
- [61] Coleman, M. M.; Graf, J. F.; Painter, P. C. *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*; Technomic Publishing: Lancaster, PA (1991)
- [62] Miyoshi T., Takegoshi K., Hikichi K., *Polymer* 37, 11 (1996)

- [63] Chen, C. T. and Morawetz, H., *Macromolecules*, 22, 159 (1989)
- [64] Hu Y., Painter P.C., and Coleman M.M., *Macromol. Chem. Phys.*,201,470 (2000)
- [65] Irusta L., Iruin J.J., Fernandez-Berridi J., Sobkowiak , Painter P.C., and Coleman M. M., *Vibrational Spectroscopy*, 23,187 (2000)
- [66] HadjHamou A.S., El-miloudi K.,Djadoun S., *J. polym. Sci. Part:B: Polym. Phys.*, 47, 2074-2082 (2009)
- [67] Chen, C. T. and Morawetz, H., *Macromolecules*, 22, 159 (1989)
- [68] Lau, C. ; Mi, L.Y. *Polymer*, 43, 823 (2002)
- [69] Flory, P.J. *J.Chem. Phys.* 12, 425 (1944)
- [70] Kuo, S.W.; Chan, S.C.; Chang, F.C., *Macromolecules*, 36, 6653 (2003)
- [71] Dai K., Xu X. B., Li Z. M., *Polymer*, 48, 849-859 (2007)
- [72] Brown H.R., Char K., and Deline V. R., *Macromolecules*, 26, 4155-4163 (1993)
- [73] Gilli G.,Gilli P., *The nature of hydrogen bond*, university of Ferrare, oxford, N.Y., (2009)
- [74] Coleman, M. M., Yang, X., Stallman, J. B. and Painter, P. C., *Makromol. Symp.*, 94, 1 (1995)
- [75] Paul, D. R. and Barlow, J. W., *Polymer*, 25, 487 (1984)
- [76] Coleman M.M., Narvett L.A., Park Y. H. & Painter P. C., *J.Macromol.Sci.*,B37, 283 (1998)
- [77] Painter P. C. , Veytsman B., Kumar S. J. F., Graft Y., and al., *Macromolecules*, 30, 932 (1997)
- [78] Kumar S., Douglas J.F., *Phys. Reviews letters*, 18, 87 (2001)
- [79] Hu Y, Painter P.C., Coleman M.M., *Macromol. Chem. Phys.* 201, 4 (2000)
- [80] Whetsel K. B., and Lady J. H., *in Spectrometry of Fuels*, Friedel, H., Ed.,London(1970)
- [81] Coggeshall N., Saier E., *J. Am. Chem. Soc.* 73, 5414 (1951)
- [82] Coleman, M. M., Guigley, K. S. and Painter, P. C., *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 1167 (1999)
- [83] Wu H. D., Chu P.P., Ma M.C.C., *Polymer*, 39, 3, 703-709 (1998)
- [84] Sotele J.J., Soldi V., and Pires A.T.N., *Polymer*,. 38. 5, 1179 1185 (1997)
- [85] Chu P.P., , Wu H.D., Lee C. T., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 36, 1647–1655 (1998)
- [86] Machado J.M.,and French R.N., *Antec* 91, 1586-1589 (1991)
- [87] ColemanM. M., and Painter P.C., *Prog.Polym. Sci.*, 20, 1 (1995)

Liste des tableaux

<i>Tableau II.1. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel</i>	50
<i>Tableau. II.2. Les plans des indices de Miller (hkl) des NPs ZnO</i>	56
<i>Tableau. II.3. Paramètres de lattice</i>	57
<i>Tableau II.4. La taille des nanocristaux on utilisant la relation de the Debye–Scherrer</i>	58
<i>Tableau II.5. résultats des modèles appliqués</i>	60
<i>Tableau II.6. Représente matériels et réactifs utilisés</i>	79
<i>Tableau II.7. Préparation des nano poudre de ZnO</i>	81

Liste des figures

Figure II.1: Structures des différents types de nanoparticules	43
Figure II.2 : a) Schéma de la structure cristalline de type wurtzite d'oxyde de zinc b) Les différents plans cristallins de la structure ZnO Wurtzite	46
Figure II.3. Plans les plus utilisés en symétrie wurtzite. Le plan C est un plan polaire. Les plans M et A sont orthogonaux au plan C, ce sont des plans non-polaires	47
Figure II.4. Différentes formes de nanostructures de ZnO	51
Figure II.5. DRX des NPs ZnO	55
Figure II.6. Modèle SSP	61
Figure II.7. Modèle W&H-UDM	61
Figure II.8. Modèle W. &H-USDM	61
Figure. II.9: (a) structure optimisée de ZnO QDs, (b) ZnO plan hexagonal	62
Figure. II.10. FTIR des NPs ZnO	63
Figure. II.11. Spectre Raman -excitation par 633 nm des NPs ZnO à température ambiante (la ligne bleu c'est la courbe ajustée)	64
Figure II. 12. Spectre d'absorption UV-Vis. des NPs ZnO	65
Figure II.13. Propriétés de luminescence des nanoparticules ZnO	66
Figure II. 14. La distribution de la taille des nanoparticules ZnO	67
Figure II.15. Image des nanoparticules ZnO synthétisées par TEM	68
Figure II.16. Image de TEM Zoomée d'une Zone des NPs ZnO	68
Figure.II.17.1.a,b: Spectres IR de la poudre ZnO avec l'utilisation du surfactant PEG triblock (0.02M), et aussi en présence du silane PTMS (0.02M,0.1M)	69
Figure II.17.2.a,b: Spectre IR de la poudre ZnO synthétisée ZnO en présence du PEG triblock avec différente concentration(0.02M,0.1M).	70
Figure II.17.3: Spectre FTIR de ZnO synthétisé en présence du silane PTMS	71
Figure II.17.4. Illustre les spectres FTIR de ZnO synthétisé par micro-onde, l'un en présence de PEG-400 et le silane TMPTA et l'autre en présence de PVA	72
Figure II.17.5. Schéma proposé du recouvrement de la surface de ZnO par les silanes	73
Figure II.17.6. les interactions physiques entre le ZnO et le PVA	73
Figure II.17.7.1: Les diffractogrammes de rayons X des poudres	74
Figure II.17.7.2. Diffractogramme des rayons X des poudre ZnO-PVA et	75

ZnO-PEG400/Si

Figure II.17.7.3. *Diffractogramme des rayons X des poudre ZnO-PVA et ZnO-Si* **75**

Figure II.17.8.1: *Micrographe MEB de poudre de ZnO-Si* **76**

Figure.II.17.8.2: *Micrographe MEB de la poudre ZnO microonde par
PEG400/PTMPA* **77**

CHAPITRE II

Ce chapitre est une introduction aux nanoblends PAc /PVPh/ ZnO, il présente quelques définitions concernant les nanoparticules d'oxyde de zinc, leurs propriétés, applications et méthodes de synthèses. Nous verrons que la caractéristique fondamentale de ce semiconducteur donne naissance à de nombreuses propriétés originales, comme le montre nos synthèses. Dont, l'une qui a été publiée. Nous concluons ce chapitre par une mise en contexte scientifique de notre travail.

II.1.Introduction

Les laboratoires de recherches prévoient que dans quelques années, les nanomatériaux contribueront à progresser les performances d'une large gamme de produits, qu'il s'agisse bien des écrans, des batteries, des capteurs ou des catalyseurs. Voir aussi même, des applications pour la peinture à effets visuels basés sur des effets thermiques. De même, les nanoparticules montrent une grande importance dans les applications en photographie ainsi que leur application comme matériau antibactérien et antivirus. La maîtrise des méthodes de synthèse a entraîné des découvertes laissant prévoir l'impact futur que pourrait avoir un contrôle fin des atomes et des molécules à cet échelle. La synthèse des nanoparticules dont la taille, la forme et la composition pourraient être contrôlées de façon précise, voire c'est un enjeu important en science des matériaux. Ces propriétés originales changent en fonction de la taille et de la forme des nanoparticules, et leur compréhension est d'un point de vue fondamental est le but de plusieurs recherches [1]. Pareillement, Les nanocomposites constituent une classe particulière de matériaux composites ; bien qu'ils aient la même composition, notamment concernant la nature de la matrice, leur différence réside dans la taille des composants (matrice ou renfort) et dans le fait que certaines propriétés spécifiques n'apparaissent qu'à l'échelle du nanomètre [2].

II.2. Définition des Nanomatériaux

La norme ISO/TS 276872a donné une définition à la « Nanotechnologies et aux nano-objets, Nanoparticules, nano-fibres et nano-plaques) y compris les nanomatériaux qui ont:

- ✓ une dimension entre 1 et 100 nm,
- ✓ les nano-objets sont des matériaux exhibant zéro, une, deux ou trois dimensions externes dans le domaine nanométrique.
- ✓ les nanoparticules avec trois dimensions dans le domaine nanométrique.
- ✓ les nano-plaques avec une dimension nanométrique
- ✓ les nano-fibres présentant deux dimensions nanométriques [3].

Il existe de nombreux types de nanoparticules (figure III.1) [4]

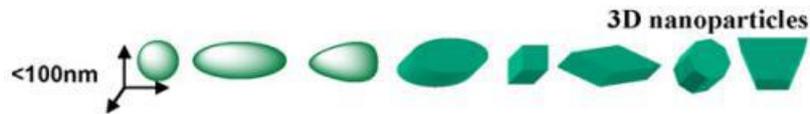


Figure II.1 : Structures des différents types de nanoparticules [5]

En conclusion, une nanoparticule est définie comme étant une particule dont au moins une direction de l'espace a une dimension inférieure à 100 nm. La particularité de ces nanoparticules se révèle dans le fait que la majorité des atomes qui la constituent se trouve en surface qui génère une forte énergie libre de surface [6]. Cela confère à la nanoparticule une surface spécifique très importante et un confinement quantique qui influence les effets quantiques sur le rayon, dont il devient inférieur au rayon de Bors [7], résultant dans des propriétés physico-chimiques originales par rapport aux particules macroscopiques [8].

II.3.Nanomatériaux

II.3.1.Nanomatériaux de dimension 0 : nano-poudres et poudres ultrafines

Les catalyseurs, les pigments de peintures, transporteur de médicaments et des dispersions en milieu liquides...etc. sont considérés des nanoparticules, elles ne prétendent pas une structuration particulière. Où, la surface spécifique est très grande, les interactions entre la particule et son milieu sont en conséquence plus importantes [9].

II.3.2.Nanomatériaux de dimension 1 : nano-fils, nanotubes et tétrapodes

Dans le domaine des nanomatériaux à une dimension, on désigne les nano-fils, les nanotubes et les tétrapodes. Les nano-fils sont des nano-objets longilignes dont les dimensions vont d'un nanomètre à quelques dizaines de nanomètres de diamètre et de 500 à 10.000 nanomètres pour la longueur. Les nano-fils peuvent être utilisés pour la transmission de signaux électriques, optiques et même chimiques comme fibres de renforts de textiles à haute limite élastique. Les formes tubulaires des matériaux nanométriques ont un attrait particulier en raison de leur faible densité et une géométrie à 1 dimension facilitant le transport rapide des électrons plus longues distances. Les nanostructures à une dimension ont une surface spécifique et un volume de pores plus grands. De plus, en raison du rapport longueur/ diamètre élevé de ces nanostructures, l'absorption et la diffusion de la lumière sont significativement améliorées [10].

Un avantage clé exploitable des tétrapodes par rapport aux autres formes nanocristallines géométriques est qu'ils peuvent spontanément être orientés avec un «bras» dirigé perpendiculairement au plan du substrat. Des nano-cristaux de tétrapodes à base de cadmium ont trouvé une application immédiate dans les cellules solaires composites polymères/ nano-cristaux.

Quand illuminé, les paires électron-trou sont séparées en charges libres au niveau de l'interface polymère cristallin. Les nanostructures de tétrapodes ramifiés fournissent une extraction des électrons améliorée dans les dispositifs photovoltaïques par rapport aux structures nano-rodes unidimensionnelles ou matériaux en vrac. De l'ordre de 100 nm, qui est généralement beaucoup plus petit que les tétrapodes ZnO fabriqués par dépôt en phase vapeur. Cela permet aux couches minces de polymère nécessaires pour que le transport de charge soit efficace [11].

II.3.3. Nanomatériaux de dimension 2: matériaux pour revêtements de surface

Les revêtements réalisés à partir de nanomatériaux constituent une voie de recherche très importante. Un revêtement peut être réalisé à partir de nano-couches élémentaires ou de multi-nano-couches à fin de doter la surface de propriétés mécaniques (dureté), liées à l'eau (hydrophobe, hydrophile, antiadhésif), thermiques (résistance à la chaleur, isolation), chimiques (résistance à la corrosion), biologiques, électroniques, magnétiques ou optiques. Ces revêtements sont fabriqués par dépôt physique ou chimique. Pour les besoins dans le domaine de l'électronique et des circuits intégrés ou encore dans le domaine des surfaces pour applications tribologiques, des multicouches peuvent être élaborées afin d'améliorer certaines propriétés physico-chimiques [12].

II.3.4. Nanomatériaux de dimension 3 : les nanocomposites

Les nanocomposites sont des matériaux qui, de par leur structure intrinsèque (porosité, microstructure, présence d'un réseau nanocristallin), disposent de propriétés physiques particulières (optiques, diélectriques, etc.) et d'une grande surface d'échange. Les nano particules peuvent être incorporées ou produites dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier des propriétés mécaniques, optiques, magnétiques ou thermiques. De nombreuses applications utilisent ces nouvelles propriétés [13,14].

II.4. Les nanoparticules d'oxydes de zinc

Plusieurs oxydes métalliques de dimensions nanométriques ont été synthétisés parmi les plus courants, l'oxyde de zinc. Ils se trouvent sous formes variées: y compris des nanoparticules, nano-rodes, nanotubes, nano-billes, nano-plaques, nano-anneaux et nano-fleurs. La variété morphologique de l'oxyde de Zinc est grande, Cette grande diversité est la résultante d'une forte anisotropie de la structure et des propriétés cristallines du ZnO, ainsi que de la présence du champ électrique de polarisation interne. La croissance spontanée de nanostructures aux formes impressionnantes à longtermes suffit à justifier une parution dans les journaux scientifiques si bien que les mécanismes et le contrôle de ces croissances ont été

le plus souvent mis de côté, et restent aujourd'hui mal connus. Il était l'objet des recherches intensives à cause de ses propriétés uniques, et ses applications polyvalentes, avec un grand potentiel en optoélectronique, optiques, électriques, anticorrosives et antibactériennes, catalytiques comme des capteurs de gaz, transducteurs piézoélectriques, guides d'ondes optiques, émetteurs laser UV et cellules solaires, senseurs. Les nanostructures de ZnO trouvent une utilisation répandue dans les varistances résistances variables), Les conducteurs transparent, films transparents à protection UV, capteurs chimiques largement utilisé dans de nombreux produits de grande consommation tels que le cosmétique, il a été utilisé dans les crèmes solaires commerciales, la peinture blanche, les verres conducteur et les réactifs antibactériens, les cellules sensibles aux colorants, les additifs plastiques et, en médecine, en raison de ses propriétés thermiques, électroniques, mécaniques et optiques distinctes. Leurs propriétés le rendent largement utilisé dans différents industries [11-17]

II.4.1. Propriétés de ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur, c'est un matériau multifonctionnel prometteur à l'avenir. Au cours de la dernière décennie, de très nombreuses études ont été rapportées concernant ce matériau non toxique et de bon marché non toxiques exhibe de bonne stabilité chimique [11]. Il a une grande largeur de bande interdite (3,4 eV). Le ZnO est très stable dans les conditions ambiantes face au soleil, à l'eau et à l'air. C'est un matériau à structure hexagonal wurtzite stable avec espacement treillis $a=0,325\text{nm}$ et $c=0,521$.

II.4.1.1. Structure du ZnO

Le ZnO cristallise dans un système hexagonal Wurtzite plus stable thermodynamiquement, à des conditions normales de température et de pression. Dans cette structure, chaque ion de zinc est entouré par quatre ions d'oxygène selon les positions des sommets d'un tétraèdre, et vice versa. Cette coordination tétraédrique est du caractère covalent, de type Sp^3 , Les anions et les cations forment deux sous-réseaux de structure hexagonale compacte décalés parallèlement à la direction [0001], appelée axe c, d'une quantité

$$u = 0.375 * c \tag{II.1}$$

Les paramètres c et a sont aussi liés, par le ratio c/a qui égal 1.633, dans le cas de cristaux de ZnO réels. Les valeurs expérimentales du ratio c/a et de u s'écartent cependant légèrement des valeurs idéales. Ces deux grandeurs sont par ailleurs corrélées par l'équation suivante :

$$u = \frac{1}{3} * \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4} \tag{II.2}$$

Ces écarts aux valeurs idéales s'expliquent notamment par la différence d'électronégativité entre les atomes Zn et O et indiquent que la liaison Zn-O possède aussi un caractère ionique. L'ionicité du ZnO est à la limite entre les semi-conducteurs ioniques et covalents. Elle peut se quantifier et estimée à 0,616 sur l'échelle de Phillips [18].

Un des points fondamentaux concernant le ZnO wurtzite est qu'il ne possède pas de plan de symétrie perpendiculaire à l'axe c . Deux arrangements vont donc être possibles pour les atomes de Zn et O, conduisant à la polarité de la structure. Les surfaces sont soit de polarité Zn, si la liaison Zn-O est orientée vers la surface, soit de polarité O dans le cas contraire [19].

Le ZnO existe aussi sous la forme cristalline cubique Rocksalt. La stabilité de cette phase est atteinte pour un cristal contraint hydrostatiquement à une pression d'environ 10 GPa [20]. Aussi une forme métastable du ZnO en structure cubique Zinc-Blende qui peut être obtenue par croissance hétéro-épitaxiale sur substrats cubique comme le ZnS [21].

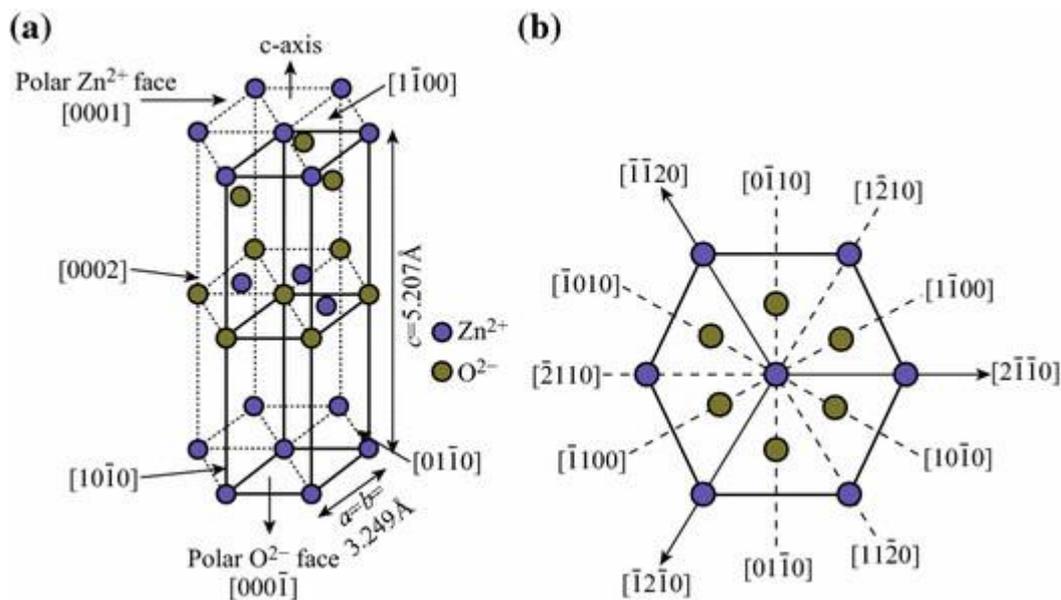


Figure II.2 : a) Schéma de la structure cristalline de type wurtzite d'oxyde de zinc
 b) Les différents plans cristallins de la structure ZnO Wurtzite [13]

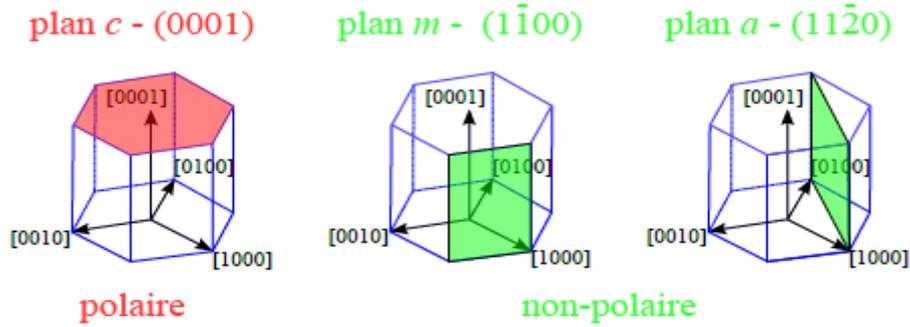


Figure II.3. Plans les plus utilisés en symétrie wurtzite. Le plan C est un plan polaire. Les plans M et A sont orthogonaux au plan C, ce sont des plans non-polaires [22]

II.5. Les méthodes de synthèse de ZnO

Différents méthodes de synthèse ont été développées pour la croissance des nanostructures de ZnO dans le but d'intégrer ces matériaux dans l'industrie actuelle des semi-conducteurs. Ces méthodes de fabrication sont maintenant capables de réaliser la synthèse de nanostructures aux propriétés radicalement différentes de leurs formes macroscopiques, ouvrant la porte à des dispositifs jusqu'alors impossibles [23]. Des nanoparticules d'oxyde de zinc peuvent être préparées par des différentes méthodes :

II.5.1. Les méthodes hydrothermales

Tout au long des années considérables la recherche a été consacrée au développement des méthodes capables de synthétiser des nano-tiges ZnO (NR) bien classés et alignés. Ceux-ci se réfèrent aux méthodes hydrothermiques [24]. Parmi tous, on a constaté que la méthode hydrothermale était la plus simple et la plus économique pour la production à grande échelle de ZnO NR, bien que les NR ainsi développés présentent une qualité inférieure à celles préparées par d'autres méthodes telles que CVD [25]. Dans les méthodes hydrothermiques, a été utilisée pour contrôler la position et la densité des réseaux ZnO NR en contrôlant les sites de nucléation. Cependant, la question de contrôler l'emplacement et le diamètre de la tige individuelle encore reste un problème, en particulier dans les ZnO NR obtenus hydrothermiquement. L'influence des paramètres de croissance du modèle tels que le prétraitement du substrat, concentration du précurseur, solution pH et oxygène partiel la pression joue un grand rôle.

II.5.2. Les méthodes solvothermiques

A l'interface solide/ liquide (système hétérogène) - Entre les espèces solvatées (système homogène) \Rightarrow La Pression accroît la réactivité. Le procédé solvothermal est le terme

générique utilisé pour décrire une réaction entre un ou plusieurs précurseurs en présence d'un solvant (aqueux = hydrothermal ou non-aqueux = solvothermal) dans un milieu confiné à une température plus élevée que la température d'ébullition et donc une pression supérieure à la pression ambiante. \Rightarrow En conséquence la pression autogène augmente avec la température mais P peut aussi être imposée : à $t=0 \rightarrow P > 0,1 \text{ MPa}$ \Rightarrow Le système se trouve donc: - en conditions sous critiques ou super critiques, suivant P et T - homogène ou hétérogène, suivant les phases en présence. En principe en fonction de la valeur des paramètres Pression et Température, il est possible de moduler les propriétés physico-chimiques du fluide afin notamment de modifier la réactivité et les phénomènes de dissolution/ re-précipitation cristallogénèse hydrothermale et solvothermale. Le rôle de P, C'est accroître et gouverner la solubilité du précurseur «corps mère». Le rôle du ΔT : Induire une différence de solubilité permettant le transport de matière

La méthode solvothermique a été très utilisée pour synthétiser les nanostructures ZnO. Cette technique est basée sur la décomposition thermique du composé organométallique dans un solvant organique. Elle et a été appliquée avec succès pour synthétiser différents types d'oxyde métallique nanoscopique avec grande surface, haute cristallinité et haute température [26].

II.5.3.La microémulsion :

La microémulsion a trouvé d'excellentes applications dans la synthèse de nanomatériaux. Dans l'approche microémulsion, les réactifs en solution aqueuse sont confinés dans des petites gouttelettes, dans lesquelles une nucléation uniforme se produit. De plus, la microémulsion aide à contrôler la taille et la forme des particules, et empêche les nanoparticules de s'agréger. Néanmoins, la méthode de la microémulsion souffre d'un faible rendement en nanoparticules et la difficulté de la dés-émulsification. En conséquence, la performance du réacteur est généralement faible lorsque la synthèse prend place dans un réacteur discontinu. Récemment, des réacteurs à micro-canaux ont été utilisés pour produire des particules de taille nanométrique, notamment des métaux et alliages, des sels métalliques, des oxydes métalliques, des polymères, des méso-poreux matériaux et zéolithes. Les réacteurs à micro-canaux de type à flux sont capables d'intensifier les transferts de masse et de chaleur ainsi que le mélange. Le rapport surface/ volume élevé dans le réacteur micro-canal est favorable pour améliorer le temps de réponse et maintenir les conditions iso-thermiques. Parce que les concentrations de réactifs et la température sont homogènes dans la zone de réaction, les particules obtenues sont uniformes et reproductibles [27].

II.5.4. La méthode de précipitation chimique :

C'est une réaction durant laquelle un produit formé, très peu soluble. Ce produit se nomme précipité et se dépose généralement au fond du récipient. Donc il s'agit d'une précipitation. Le précipité peut être le produit d'une réaction entre deux électrolyte [28]

II.5.5. Le procédé Sol-Gel

La méthode « sol-gel » (abréviation de « solution-gélification ») est la méthode la plus utilisée pour générer des oxydes métalliques nanostructurés. La littérature fournit un grand nombre de publications mettant en jeu cette méthode [29-36].

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de synthétiser des couches minces constituées de nanoparticules d'oxydes métalliques. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de chimie douce, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites.

II.5.5.1. Polymérisation minérale

L'élaboration de réseaux d'oxydes (oxo- ou hydroxo-polymères), par procédé sol-gel, se développe via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs, fréquemment des alcoxydes métalliques : $M(OR)_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple: Zn, Si, Ti, Zr, Al, Sn<) et OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné. Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées XOH.



(1) Réaction d'hydrolyse (cas où $X=H$)



La solution ainsi obtenue est appelée **sol**. D'où il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. M-OH,

(2) Réaction de condensation (cas où $X=M$)

O-M, correspond à la formation du réseau macromoléculaire, cela peut alors se faire via des réactions de polycondensations (formation de ponts oxo par réactions d'oxolation) avec élimination d'eau ou d'alcool :



Il s'agit d'une oxolation avec la liaison entre atomes est assurée par un pont oxo (-O-).

Le gel est défini comme étant une substance qui contient un squelette solide renfermant une phase liquide (fluides en colloïde). Dans le traitement sol-gel, on prépare un sol d'un précurseur donné, qui subit des changements chimiques et physiques, s'agglomère et s'aggrège d'où il se forme en gel. Ce dernier, lorsqu'il est séché dans des conditions de température élevée, donne la poudre. [37, 38].

II.5.5.2. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel

Tableau II.1. Les avantages et les inconvénients de la méthode sol-gel

Procédé	Avantages	Inconvénients	Références
Méthode chimique Sol-Gel	<ul style="list-style-type: none"> ➤ basse température de traitement ➤ polyvalent ➤ homogénéité chimique élevée ➤ contrôle de la stœchiométrie rigoureuse ➤ produits de haute pureté 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ faiblesse des liens ➤ Faible résistance à l'usure ➤ Perméabilité élevée ➤ Contrôle difficile de porosité 	[39]
	<ul style="list-style-type: none"> ➤ la fiabilité, ➤ la répétabilité ➤ faible coût 		[40]
	<ul style="list-style-type: none"> ➤ produits de grande pureté ➤ basse température de synthèse ➤ contrôle des processus de germination-croissance au cours des phases d'hydrolyse et de condensation, ➤ Une grande versatilité de mise en forme 		[41]
	<ul style="list-style-type: none"> ➤ simplicité ➤ rapidité ➤ optimisation de la morphologie 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Coût des précurseurs alcoxydes élevé ➤ Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs 	[37]

II.5.5.3. Les paramètres affectant le procédé sol-gel

Une grande variété de paramètres affectant le procédé sol-gel, on cite le solvant, la température, le pH, le précurseur, rapport solvant/ métal, etc., permet un contrôle souple des propriétés structurales et chimiques des matériaux d'oxyde finaux [40]. En général ces facteurs influencent la structure [38] :

i. Composition du mélange réactionnel.

- ii. Nature des réactifs et leurs prétraitements.
- iii. pH initial et final du système.
- iv. La température du processus et sa variation dans le temps (le cas échéant).
- v. Temps imparti pour la réaction, y compris le temps de calcination.
- vi. Mélange, qu'il soit homogène ou hétérogène.

II.6. Les différents structures du ZnO

On relation avec la méthode de préparation des structures de ZnO, différentes morphologies et propriétés du matériau peuvent être obtenues. Divers morphologies ont été obtenues également des nanoparticules: nano-dendrite, nano-poreux, nano-fils, nano-feuilles, nanotubes, tétrapodes, nano-rodes, nano-sphères,...etc. [42]

Les études sur la synthèse de nanostructures à base de ZnO sont très nombreuses et la variété de structures obtenues pour ZnO est grande comme on peut le voir sur cette figure.

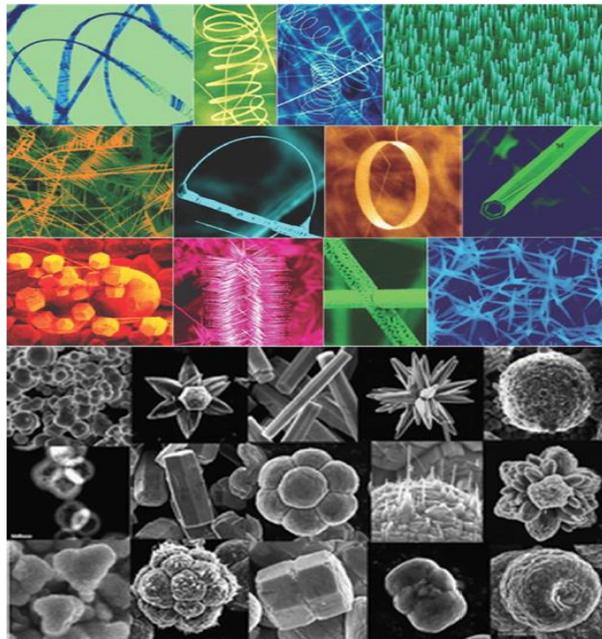


Figure II.4. Différentes formes de nanostructures de ZnO [43]

II.7. Application des nanoparticules ZnO

Les nanostructures de ZnO trouvent une utilisation répandue dans les varistances, les conducteurs transparent, les films transparents de protection contre l'UV ainsi des capteurs chimiques, dans l'électronique, comme émetteur transparent de la lumière ultraviolette, dispositifs piézoélectriques, film mince invisible, transistors [44,45]. Comme, elles sont très utilisées dans les applications d'optoélectroniques. Les nanoparticules sont actuellement très étudiées. Une évaluation de leurs risques et de leurs bénéfices s'avère être nécessaire. On

tiens à noter que, l'oxyde de zinc a consommé un grand effort et une recherche intensive en raison de ses propriétés uniques et de ses applications polyvalentes [45].

L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme les crèmes de protection solaire, mais aussi bien dans le domaine de l'optique, la mécanique et la médecine, que les propriétés de ZnO paraissent les plus prometteuses. On désigne:

- *LED/nano LED/Laser*
- TCO (transparent conducting oxide)
- Nano-générateur d'électricité
- Ferromagnétisme à température ambiante [46]

Au cours des dernières années, des couches minces de ZnO ont été étudiées largement en raison de leurs applications potentielles, comme étant des guides d'ondes optiques, du support d'acousto-optique, les surfaces des dispositifs à ondes acoustiques, des capteurs de gaz conducteur transparent, des électrodes et des fenêtres de cellules solaires...etc.[45].

II.8. Synthèse des nanoparticules d'oxyde de Zinc quantum dots

II.8.1.Introduction

Les chercheurs ont pourvus un intérêt croissant pour la synthèse de l'oxyde de zinc. Dans l'intérêt d'élaborer de nouveaux matériaux avec des propriétés un peu spécifiques. Dans cette étude, nous nous intéressons à la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc avec les propriétés des points quantiques. L'oxyde de zinc est connu comme un semi-conducteur important avec de bonnes propriétés physico-chimiques, telles que la transparence, la mobilité électronique, une large bande interdite, la résistance à température élevée et la luminescence [47-51]. Plusieurs méthodes de synthèse ont été évoquées dans la littérature, ils ont été divisées en deux grandes familles: les méthodes physique tels que le transport en phase vapeur (VPT), la synthèse de plasma thermique à courant continu, la pyrolyse par pulvérisation, la synthèse hydrothermale, le dépôt chimique en phase vapeur...etc.

Et par voie chimiques y compris le procédé sol-gel, le procédé mono-chimique, la microémulsion et la précipitation. Dans notre cas, on s'intéresse à la voie chimique, en phase liquide, qui a été également reconnue comme une voie prometteuse pour l'élaboration de nano-objets. Parmi ces méthodes le procédé « sol-gel » qui est le plus commun et le plus largement utilisé [52-62]. Les applications des nanoparticules dépendent largement de la taille et de la morphologie des cristaux. L'oxyde de zinc est utilisé dans la fabrication de nano dispositifs pour de nombreux objets dans: l'optoélectroniques [63], les membranes avec de bonnes propriétés à la détection des gaz [64], bonne activité photo catalytique [65], bonne

activité antibactérienne [66], et la possibilité de préparer des structures présentant des propriétés optiques intéressantes, telles que des cristaux photoniques [67].

Récemment, les points quantiques ont attiré une grande attention de nombreux chercheurs en raison de leurs uniques propriétés optiques qui proviennent de leur petite taille et leur effet quantique. Ils sont des particules semi-conductrices cristallines ou des métaux de forme de dimension sphérique et nanométrique. D'où leur diamètre peut varier de 1 à 10 nm. Il correspond à quelques centaines voire des dizaines de milliers d'atomes. Beaucoup de ces atomes sont à la surface de nanoparticules. On sait que le Zn^{2+} a une géométrie de tétraèdre avec zéro énergie de stabilisation du champ cristallin due à la configuration électronique $3d^{10}$. Par conséquent, il montre de très bonnes transitions électroniques de la bande de valence à la bande de conduction et pourrait agir comme un très bon capteur.

Le présent chapitre expose une nouvelle méthode de synthèse, utilisant à la fois du polyéthylène glycol (PEG-400) et du propyltriméthoxysilane (PTMS), en tant que tensioactif et agent de traitement, respectivement. Plusieurs publications ont démontré que le PEG-400 est facilement adsorbé à la surface d'un oxyde métallique et modifie la cinétique des colloïdes en croissance [68]. En outre, il est bien connu que le PEG-400 dissout dans l'alcool il influence sur la viscosité [69]. Ce processus non seulement réduit considérablement le temps de réaction de la synthèse, mais, il a un effet positif sur la cristallinité des nanoparticules [70]. Quand, le PEG-400 est ajouté avant l'ajout de la base, la probabilité d'adsorption électrostatique des NPs de ZnO augmente. De nombreux chercheurs ont proposé d'ajouter du silane pour améliorer la stabilité et prévenir l'agglomération de ZnO [71]. Dans ce cas, il serait important que le propyltriméthoxysilane puisse protéger la surface contre l'agglomération en présence de PEG-400 et contrôler la taille et la photoémission.

Un cristal parfait s'étendrait infiniment dans toutes les directions, c'est pourquoi aucun cristal n'est parfait à sa taille finie. Cette déviation de la cristallinité parfaite conduit à un élargissement des pics de diffraction. Dans notre étude, nous explorons la possibilité d'avoir un cristal avec un compromis entre la bonne cristallinité et une faible taille des NPs de ZnO.

II.8.2. Procédure expérimentale

II.8.2.1. Synthèse de nanoparticules de ZnO

Afin, de synthétiser les NPs de ZnO, la principale étape est la préparation du précurseur organométallique contenant (0,1 M de Zn^{2+}) à partir de l'acétate de zinc dihydraté ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ d'Aldrich) dans de l'éthanol absolu. Ensuite, la solution est chauffée à reflux à $80^\circ C$, sous agitation continue et à pression atmosphérique dans un

rotavapeur. Après deux heures, la solution obtenue est refroidie à 0°C. Puis, elle est agitée environ 30 minutes par un agitateur magnétique et par ultrason en alternance, pour assurer une bonne dispersion tout en ajoutant le PEG-400. En conséquence, le propyltriméthoxysilane est ajouté goutte à goutte à la solution pendant 40 min. Par la suite, une quantité de solution d'oxyde de lithium (LiOH.H₂O) préparée dans de l'éthanol (0,25 M) est ajoutée goutte à goutte à la solution précédente. On obtient une solution transparente contenant des nanoparticules point quantiques. Les produits solides blancs résultants sont obtenus par précipitation de la solution avec de l'hexane. Le produit est lavé à l'éthanol et à l'eau bi-distillée à trois reprises, à la fin centrifugé et séché à l'étuve.

II.8.2.2. Caractérisation

II.8.2.2.1. Analyse structurale

a/par diffraction des Rayons X

La structure cristalline des NPs ZnO a été analysée par un Bruker D8 de diffractomètre à rayons X (XRD) de poudre, équipé d'une source de rayons X.

b/par Infrarouge

L'analyse de la structure des nanoparticules ZnO a été réalisée par infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) à l'aide d'un appareil de Perkin Elmer.

c/par Raman

La spectroscopie Raman a été étudiée par un spectromètre micro-Raman confocal 'LabRam HR 800' de HoribaJobin Yvon, associé à un microscope optique Olympus BX41.

II.8.2.2.2. Analyse optique

a/par ultra-violet

Les spectres d'adsorption ultraviolet-visible ont été effectués à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Shimadzu UV 2450), de la solution colloïdale diluée par l'éthanol dans une cuve en quartz.

II.8.2.2.3. Analyse de la luminescence.

Les spectres de photoluminescence (PL) ont été enregistrés à la température ambiante en utilisant un spectrophotomètre à fluorescence LS 50B, Perkin Elmer.

II.8.2.2.4. Analyse de la taille a/ par diffusion de la lumière

La distribution granulométrique de la poudre a été mesurée par spectroscopie de corrélation

de photons (PCS) en utilisant un analyseur de taille de particules au laser Malvern Zetasizer Nano ZS.

b/Microscopie Electronique en Transmission

C'est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Les effets d'interaction entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. L'appareil utilisé est SU8000 avec une vitesse de numérisation de capture lente (40) et étalonnage du balayage avec une vitesse de 25.

c/Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage(MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. L'appareil utilisé est SU8000, avec une vitesse CCS (40) et étalonnage du balayage avec une vitesse de 21. Le MEB est employé pour l'observation de la morphologie des poudres de ZnO.

II.8.3. Résultats et discussions

II.8.3.1.Résultats du DRX

Tous les pics du diffractogramme ont été indexés selon la structure hexagonale de la structure wurtzite du ZnO. Comme il est observé sur la Figure II.5, les principaux pics significatifs sont 31,81°, 34,25°, 36,10°, 47,38°, 56,46°, 63,03°, 66,64°, 67,07°, 68,01°, 72,61° et 76,98°.

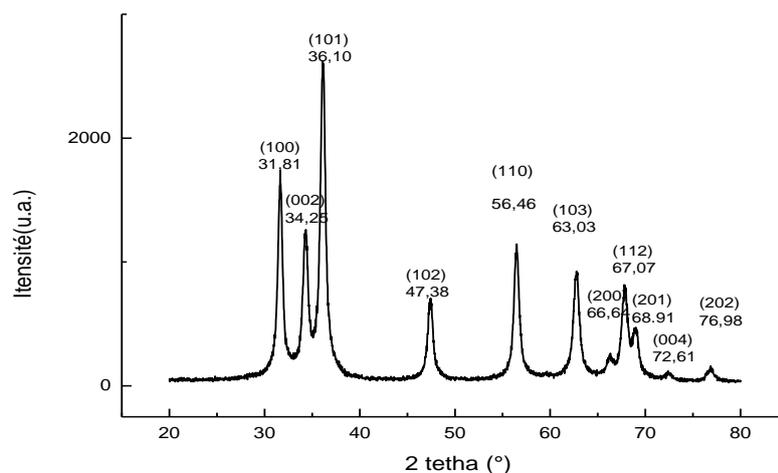


Figure II.5. DRX des NPs ZnO

Les pics sont indexés comme suit: (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004) et (202), respectivement. Ces résultats sont conformes aux normes du Comité de diffraction des poudres, JCPDS No. (36-1451).

Le diffractogramme observé montre des pics intenses et larges, indiquant une cristallinité élevée et de faible taille des nanocristallites. Le paramètre de réseau a et le rapport des paramètres de réseau c/a sont constants pour un diagramme de diffraction donné, si le terme $\frac{\lambda^2}{4a^2}$ est constant pour un diagramme de structure hexagonal. Avec, les deux termes suivants $\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2)$ et $\frac{l^2}{c^2}$ et qui sont visible dans l'équation suivante :

$$\text{Sin}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \frac{4}{3} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{II.3}$$

La somme des deux termes pour les plans (hkl) est classée par ordre croissant, comme il est indiqué dans le tableau II.2.

Tableau. II.2. Les plans des indices de Miller (hkl) des NPs ZnO

h	k	l	$\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$
1	0	0	1.333
0	0	2	1.5489
1	0	1	1.7205
1	0	2	2.8819
1	1	0	4
1	0	3	4.8184
2	0	0	5.333
1	1	2	5.5489
2	1	1	5.7205
0	0	4	6.1958
2	0	2	6.8822

Les paramètres de réseau $a = b$ et c et les axes cristallographiques aux angles $\alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$. Avec, a et c sont calculés comme suit: [71,72]

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \text{Sin}\theta} (\sqrt{h^2 + hk + k^2}) \quad \text{II.4}$$

$$c = \frac{\lambda}{2 \text{Sin}\theta} l \quad \text{II.5}$$

Le tableau II.4, englobe les valeurs moyennes des constantes de réseau calculées :

$$a = b = 3,24709\text{\AA} \text{ etc } = 5,21807\text{\AA}.$$

La taille moyenne a été déterminée à l'aide de la formule de Debye-Scherrer [73, 74].

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_\beta} \quad II.6$$

Où τ représente la taille des cristallites en nanomètre. k est une constante en fonction de la forme des particules et elle est égale à 0,89, pour les particules sphériques. λ, β et θ_β sont la longueur d'onde du rayonnement CuK_α , la largeur totale à mi-maxima (FWHM) et l'angle de diffraction de Bragg en radians, respectivement. Les données relatives à la taille des nanocristaux sont illustrées dans le tableau II.4.

La taille des nanocristaux est de l'ordre de 10,6 nm, déterminée à partir du pic le plus intense, correspondant au plan (101) situé à 36,094°. De plus, d'autres paramètres de réseau de la structure hexagonale wurtzite, tels que l'angle interplanaire et le volume de la cellule unitaire, pourraient également être pris en compte dans la géométrie de lattice [74], donnée par les équations Eq.II.7 et Eq.II.8.

$$\cos\varphi = \frac{\left(h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3a^2}{4c^2} l_1 l_2\right)}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3a^2}{4c^2} l_1^2\right) \left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3a^2}{4c^2} l_2^2\right)}} \quad II.7$$

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = 0.866 a^2 c \quad II.8$$

Tableau.II.3. Paramètres de lattice

2θ	θ	d (Å)	hkl	$h^2 + hk + k^2$	l^2	a (Å)	c (Å)
31.81	15.905	2.8108	100	1	0	3.2457	
34.25	17.12	2.616	002	0	4		5.2322
36.10	18.05	2.4865	101	1	1		
47.38	23.69	1.9172	102	1	4		
56.46	28.23	1.6285	110	3	0	3.2571	
63.03	31.51	1.474	103	1	9		
66.64	33.32	1.4023	200	4	0	3.2385	
68.07	34.034	1.3762	112	3	4		
68.91	34.45	1.3616	201	4	1		
72.61	36.305	1.3001	004	0	16		5.2039
76.98	38.49	1.2376	202	4	4		

Tableau II.4. La taille des nanocristaux on utilisant la relation de the Debye–Scherrer

2θ	hkl	β (rad)	τ (nm)
31.81	100	0.0165	8.3
34.25	002	0.0204	5.6
36.10	101	0.0129	10.6
47.38	102	0.0126	10.8
56.46	110	0.0131	10.5
63.03	103	0.0215	6.4
66.64	200	0.0441	3.1
68.07	112	0.0191	7.2
68.91	201	0.0093	14.7
72.61	004	0.00005	2.7
76.98	202	0.0088	15.5

En utilisant l'Eq II.8 [75], le volume de la cellule unitaire pour les nanocristaux de ZnO préparés est estimé à être $47,65 \text{ nm}^3$ et l'équation II.7, attribut l'angle interplanaire φ entre les plans (112) et (201) à 32° [76].

✚ **Modèle taille - déformation (SSP)**

Une meilleure évaluation des paramètres de taille et de déformation des nanocristaux peut être obtenue en considérant un model de taille et de déformation moyenne (SSP) [76]. Dans cette approximation, on suppose que le profil de taille et de déformation sont décrits par l'adjonction des deux fonctions de Lorentz et de Gauss, respectivement [77]. De plus, l'élargissement du pic dû à la déformation du réseau est estimé à partir de l'équation suivante [78].

$$(\beta_{hkl} d_{hkl} \cos \theta)^2 = \frac{k}{D} (d_{hkl}^2 \beta_{hkl} \cos \theta) + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad \text{II.9}$$

Avec, k est une constante qui dépend de la forme des nanoparticules et D est la taille des cristallites. Le tracé linéaire du terme $(d_{hkl} \beta_{hkl} \cos \theta)^2$ en fonction de $(d_{hkl}^2 \beta_{hkl} \cos \theta)$ (Figure II.6), donnera la taille des cristallites (la pente), et la déformation ε (l'ordonnée à l'origine)

✚ **Modèle de déformation uniforme (UDM)**

L'élargissement des pics est induit par la présence de la contrainte dans les poudres à cause de l'imperfection du cristal et de la distorsion. La contrainte a été calculée en utilisant la formule suivante: [78]

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan \theta} \quad \text{II.10}$$

L'élargissement total est donc obtenu à partir de cette équation:[80]

$$\beta_{hkl} = \beta_s + \beta_D \quad II.11$$

D'où, β_D est la contribution de la taille des cristallites, β_s est l'élargissement induit par la déformation. β_{hkl} est la largeur du pic à mi-maximale de l'élargissement instrumental corrigé. Cependant, l'analyse de Williamson - Hall (W & H) est simplifiée, elle différencie clairement l'élargissement des pics induit par la taille et par la déformation, en considérant la largeur des pics en fonction de 2θ . L'élargissement corrigé de chaque pic de diffraction est calculé en utilisant Eq II. 11 comme il est indiqué ci-dessus.

D'après l'équation de Debye-Scherrer, il a été confirmé que la largeur du pic à partir de la taille des cristallites varie en fonction $1/\cos\theta$. Tandis que, la déformation varie en fonction de la tangente dans le modèle W & H [80,81].

$$\beta_{hkl} = \frac{k\lambda}{D\beta_{hkl}} + 4\varepsilon\tan\theta \quad II.12$$

En réarrangeant l'équation ci-dessus, on trouve:

$$\beta_{hkl}\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \quad II.13$$

Le tracé de $\beta_{hkl}\cos\theta$ en fonction de $4\sin\theta$, il est indiqué sur la Figure II.7, d'où la taille des cristallites est calculée à partir de l'ordonnée à l'origine et la déformation est estimée à partir de la pente de la courbe linéaire. La déformation prend une valeur négative, il s'agit d'une déformation en compression, ce qui est probablement dû au retrait du réseau et nous supposons que cela est lié au confinement quantique dans les nanoparticules.

D'après l'équation de Debye-Scherrer, il a été confirmé que la largeur du pic à partir de la taille des cristallites varie en fonction de $(1/\cos\theta)$. Tandis que, la déformation varie avec la tangente dans le modèle W & H [80,81].

Modèle de déformation sous contrainte uniforme (USDM)

La contrainte de déformation uniforme et la densité d'énergie de déformation uniforme ont été prises en compte dans la nature anisotropique du cristal, pendant lequel la valeur du module de Young est plus rationaliste [81]. La loi de Hook développée fait référence à la matrice. En supposant, une faible contrainte dans les cristaux de ZnO, la loi de Hooke peut être appliquée ici. La valeur de σ est déterminée à partir de la pente du graphique tracée entre

$\frac{4\sin\theta}{\gamma_{hkl}}$ et $\frac{4\sin\theta}{\gamma_{hkl}}$, représentée dans l'équation Eq. II.14.

Dans l'USDM, l'équation de W & H est simplement modifiée en remplaçant la valeur de ε dans le second terme de Eq.II.14, où

$$\beta_{hkl} \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + \frac{4\sigma \sin\theta}{Y_{hkl}} \quad II.14$$

La taille et la déformation des cristallites ont été déterminées respectivement, à partir de la pente et de l'intersection de la Figure II.8. Tout en prenant en considération, la taille des cristallites, il faut aussi tenir en compte la déformation comme dans W & H. Mais, lorsque la contrainte prend une valeur négative, la taille diminue. En vertu, de la loi de Hook, une proportionnalité linéaire entre la contrainte et la déformation est donnée par la loi $\sigma = Y \varepsilon$, où σ est la contrainte du cristal et Y est le module de Young. Pour un cristal hexagonal, le module de Young est donné par la relation suivante.

$$Y_{hkl} = \frac{\left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} + \left(\frac{al}{c}\right)^2\right)^2}{S_{11}\left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3}\right)^2 + S_{33}\left(\frac{al}{c}\right)^4 + (2S_{13} + S_{44})\left(h^2 + \frac{(h+2k)^2}{3} + \left(\frac{al}{c}\right)^2\right)^2} \quad II.15$$

Le module de Young Y_{hkl} est lié aux compliances élastiques S_{ij} [20]. Où $S_{ij} = S_{11}, S_{13}, S_{33}, S_{44}$ avec les valeurs de $7,858 \cdot 10^{-12}, -2,206 \cdot 10^{-12}, 6,940 \cdot 10^{-12}, 23,57 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$, respectivement. Le module de Young des NPs de ZnO est égal à 142 GPa, ce qui est nettement remarquable qu'il est plus grand que la valeur 127GPa du ZnO à l'état vrac [81-85]. Chen et ses collaborateurs [86] ont rapporté une mesure expérimentale du module de Young avec la taille des nano-bâtonnet de ZnO. Ils ont constaté que lorsque le diamètre des nanoparticules est inférieur à 120 nm, le module de Young augmente considérablement.

La contrainte a été calculée selon II.13. Pour un système élastique qui suit la loi de Hooke, la densité d'énergie u (énergies par unité) peut être calculée à partir de l'Eq. Suivante

$$u = (\varepsilon^2 Y_{hkl})/2 \quad II.16$$

Les résultats obtenus par la méthode Debye-Scherrer, les deux modèles de Williamson -Hall (UDM, USDM) et l'analyse SSP ont été résumés dans le tableau II.6

Tableau II.5. Résultats des modèles appliqués

	Size (nm)	$\varepsilon \times 10^{-3}$	δ (MPa)
Debye-Scherrer	8.6		
SSP	5.2	7.34	
W&H			
UDM	6.8	- 3.2	241
USDM	10.3	17	

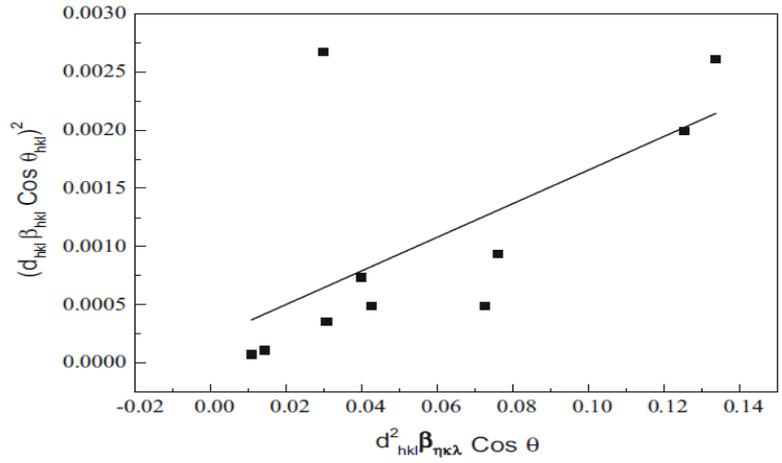


Figure II.6. Modèle SSP

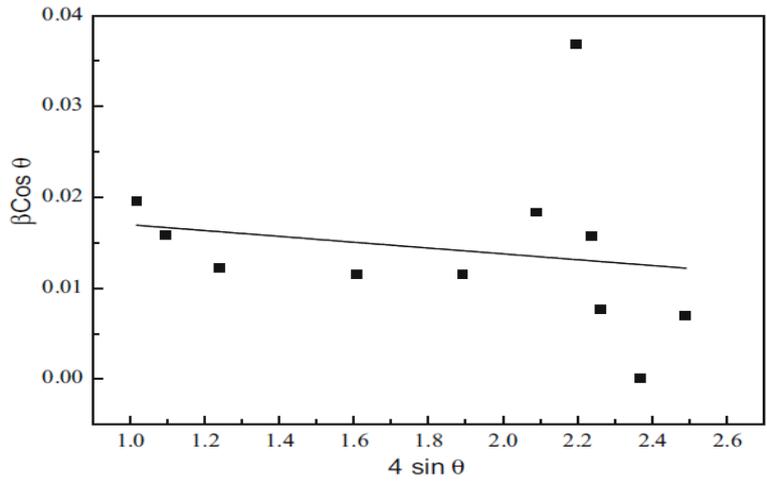


Figure II.7. Modèle W&H-UDM

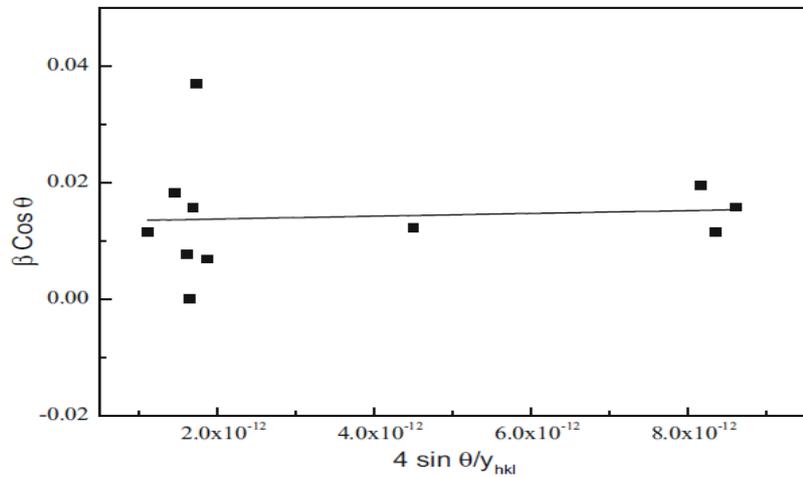


Figure II.8. Modèle W.&H-US

La dislocation est un défaut cristallographique ou une irrégularité sera présente au sein d'une structure cristalline. La densité de dislocation symbolisée par δ représente les défauts quantifiés existants dans les nanoparticules [75], déterminés à l'aide de l'équation suivante :

$$\delta = \frac{1}{\tau^2} \quad II.17$$

Où τ est la taille des particules, dans notre cas, s'avère être égale à 8,68 nm (la moyenne), calculée à partir de la méthode de Debye-Scherrer. La longueur de la liaison Zn-O (l) est donnée par la relation :

$$l = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \left(\frac{1}{2} - u\right)^2 c^2} \quad II.18$$

Où (u) est donnée

$$u = \frac{a^2}{3c^2} + 0.25 \quad II.19$$

La longueur de la liaison est estimée par la valeur de 1,978Å et la densité de dislocation est d'environ $1,32 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$. Tandis que, la longueur de la liaison rapportée est comprise dans l'intervalle de 1,87-2,01 Å, ce qui révèle la taille quantique de la structure. Elle semble être une structure hexagonale de ZnO 3D pour former une particule sphérique.

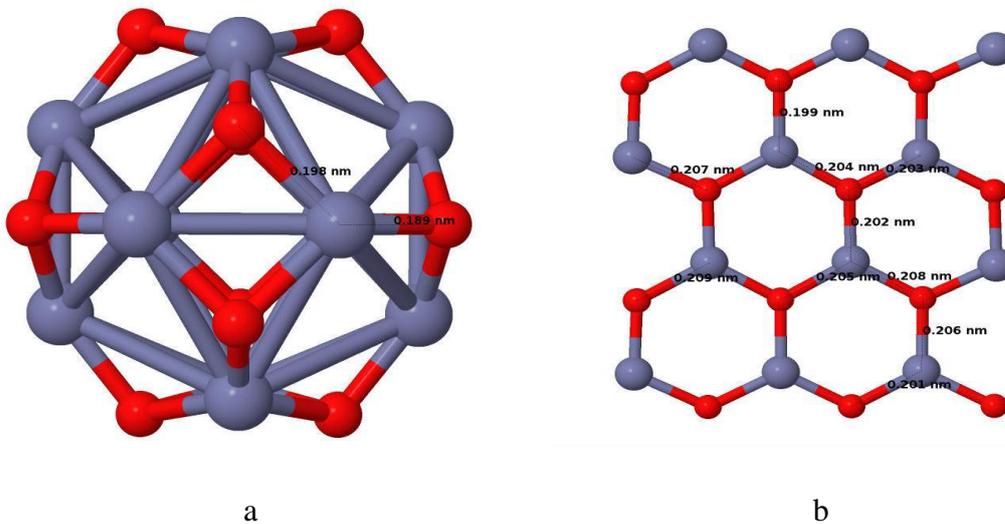


Figure. II.9 : (a) structure optimisée de ZnO QDs, (b) ZnO plan hexagonal [86]

II.8.3.b Analyse par spectroscopie (FT-IR)

Les spectres infrarouge présents dans la Fig.II.10 dévoilent une bande assez large à 3476 cm^{-1} , qui est attribuée au mode d'étirement de la liaison hydrogène. Cette dernière est déplacée vers des faibles nombres d'ondes. Ce qui justifie la présence de PEG-400 sur la surface des nanoparticules ZnO et indique la formation de la liaison hydrogène à la surface

des nanoparticules ZnO entre le proton H du PEG et l'oxygène des nanoparticules de ZnO [87-88]. Le pic existant à 1100 cm^{-1} confirme la présence des vibrations -C-O (H) , qui affirme de plus la présence du PEG [89]. Les faibles bandes à 2838 et 2900 cm^{-1} sont peut-être dues à la vibration d'étirement des C-H des groupes alcanes de PTMS et PEG [87,90]. Comme on peut le constater, les pics focalisés à 840 et 890 cm^{-1} , où des liaisons Zn-O-Si et des ponts Si-O-Si ont été supposés instaurés, résultent d'une auto-condensation in-situ des molécules d'organo-silane hydrolysées [90]. M.K. Patra et Col. [89] ont attribué le large pic d'absorption à 1000 cm^{-1} , à la vibration Si-O . Les pics dans la région allant de 1250 à 1450 cm^{-1} sont probablement dus aux modes de flexion de O-H . La bande caractéristique des vibrations d'étirement Zn-O [91] a été décalée à un nombre d'ondes inférieur à 447 cm^{-1} en raison de la présence du réseau de silice (-Si-O-Si-) susceptible de se lier à la surface de ZnO. En plus, ils existent deux pics à approximativement 1587 et 1413 cm^{-1} , respectivement correspondant aux vibrations d'étirement asymétrique et symétrique des liaisons C=O et C-O présents dans les groupements acétates (COO) [92].

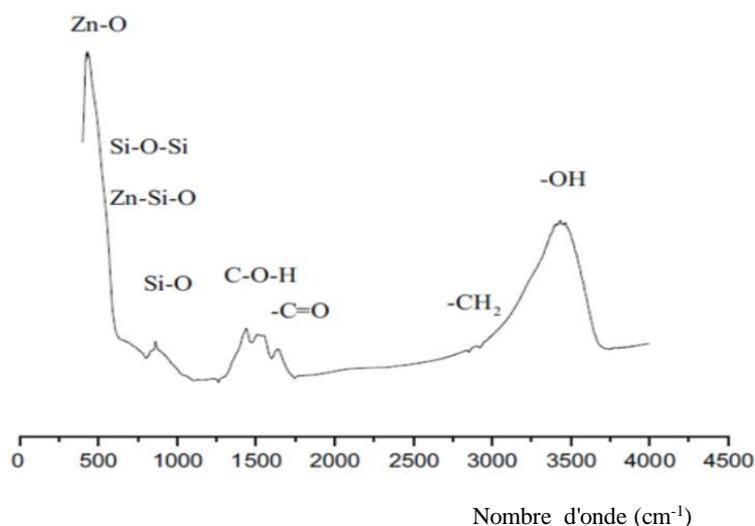


Figure.II.10. FTIR des NPs ZnO

II.8.3.c. Spectroscopie Raman

La Figure II.11 montre le spectre Raman de nanocristaux de ZnO. Un ajustement par itération non-linéaire de Levenberg-Marquardt a été effectué. Le spectre est obtenu sous une excitation de 633 nm à la température ambiante. Le mode E_2 (bas) et le mode E_2 (haut) ont apparus respectivement à 96 et 436 cm^{-1} (avec $\text{FWHM} = 29\text{ cm}^{-1}$). Les deux modes dominant dans le spectre Raman et ils sont attribués aux phonons optiques non polaires de ZnO pour le E_2 (haut) mode, indiquant que l'échantillon présente une qualité cristalline parfaite [93]. Une

bande apparaît comme un épaulement à environ 410 cm^{-1} et qui est attribuée au mode E_1 (TO). Des pics assez larges à environ 330 et 581 cm^{-1} sont restitués, respectivement aux modes A_1 et E_1 (LO) du ZnO, sont associés à une lacune en oxygène. De manière similaire, une augmentation de la fréquence de phonons E_2 (haute) indique l'apparition d'une contrainte de compression des cristaux ce qui confirme le confinement quantique, déjà noté dans les résultats théoriques. Le décalage vers le haut de la position du mode de phonons E_2 (haute) est attribué à la contrainte de compression dans les nanocristaux de ZnO.

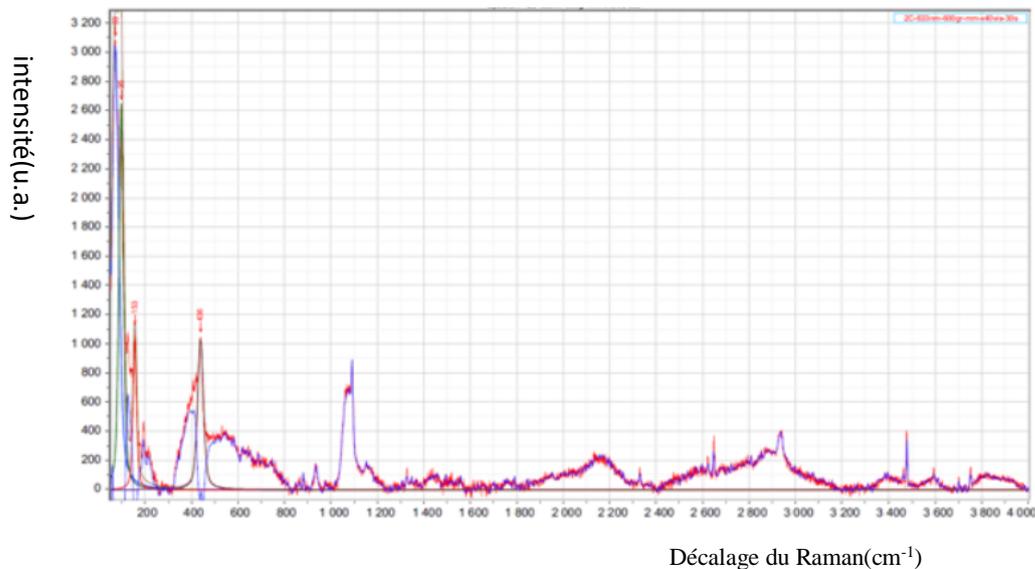


Figure.II.11. Spectre Raman -excitation par 633 nm des NPs ZnO à température ambiante
(la ligne bleu c'est la courbe ajustée)

Des modes Raman supplémentaires sont observés à 650 cm^{-1} et à 935 cm^{-1} . Ces pics proviennent de groupes acétate présents dans les traces de réactifs utilisés dans la synthèse et sont attribués à la liaison symétrique OCO et à l'étirement symétrique C-C. On dévoile un pic qui se localise à 276 cm^{-1} , qui est prévu lié au mode B_2 du second ordre à faible intensité. De plus, on peut voir que le phonon optique non polaire E_2 (haut) peut être décalé vers le rouge est fortement élargi et beaucoup plus faible pour les points quantiques de faible taille. La bande large comprise entre 1100 et 1200 cm^{-1} est attribuée aux deux modes de phonon ($2LO$), caractéristiques des semi-conducteurs II-IV. L'origine du décalage vers le rouge de pic E_2 (élevé) dans les nanoparticules de ZnO peut être attribuée aux effets de confinement optique des phonons ou à la présence de concentrations de défauts intrinsèques [54, 94-96].

II.8.3.2. Analyse optique par UV-Visible

La Figure II.12 illustre le spectre d'absorption d'UV-Vis. du ZnO dans une solution éthanoïque colloïdale fraîche. Le spectre montre une bande comprise entre 250 et 340 nm, avec deux maximum à 300 nm et 273 nm, attribués aux transitions d'excitons dans les NPs de ZnO [97-99]. Comme il était indiqué dans les travaux précédents, on détecte généralement cinq bandes d'absorption situées aux environs de 210, 230, 270, 320 et 360 nm. Ces transitions électroniques reflètent l'apparition de tailles magiques «préférentiellement stables» issues de la chimie des semi-conducteurs II-VI Searson et Col. [100] ont analysé les bandes spectrales progressives entre 300 et 360 nm qui correspondent à une granulométrie comprise entre 2 et 6 nm.

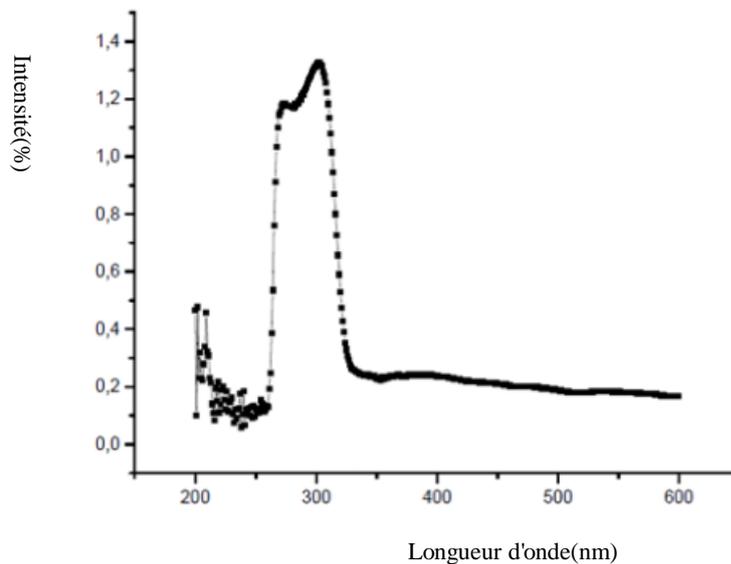


Figure II. 12. Spectre d'absorption UV-Vis. des NPs ZnO

II.8.3.3. luminescence

La Figure.II.13 exprime le pic d'émission entre 400 à 620 nm (émission bleue) a été observée à cause des défauts de surface dans les NPs de ZnO [101,102].

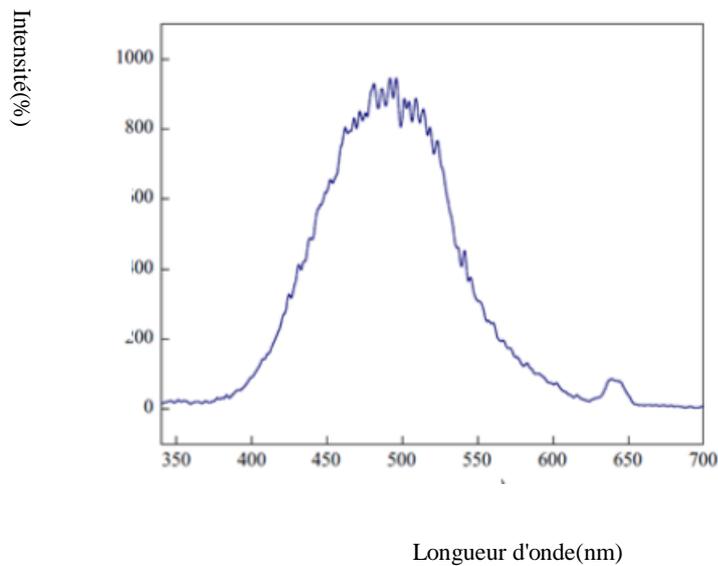


Figure II.13. Propriétés de luminescence des nanoparticules ZnO

On en déduit que la modification de la surface par le silane au cours du processus de croissance pourrait réduire considérablement l'agrégation des nanoparticules. De ce fait, la surface luminescente effective augmente [100].

Il est reconnu que, le pic d'émission distinct dans la bande bleue à 490 nm correspond à la recombinaison directe d'électrons dans la bande de conduction et d'un trou pouvant manifester à partir de la transition due à l'état de défaut de l'oxygène anti-site présent (lacune en oxygène) [101].

II.8.3.4. Caractérisation par Diffusion de Lumière Laser (DSL)

La diffusion de la lumière laser a été utilisée pour mesurer la taille des nanoparticules. La solution colloïdale des NPs de ZnO dispersés dans de l'éthanol et qui a été placée dans un environnement ambiant pendant 14 jours. On constate que la distribution de la taille est assez étroite, comme il est indiqué dans la Figure. II.14. La comparaison des résultats obtenus avec XRD, la DSL a dévoilé la taille moyenne des particules est inférieure à 6 nm. Cela confirme les propriétés quantiques des nanoparticules ZnO.

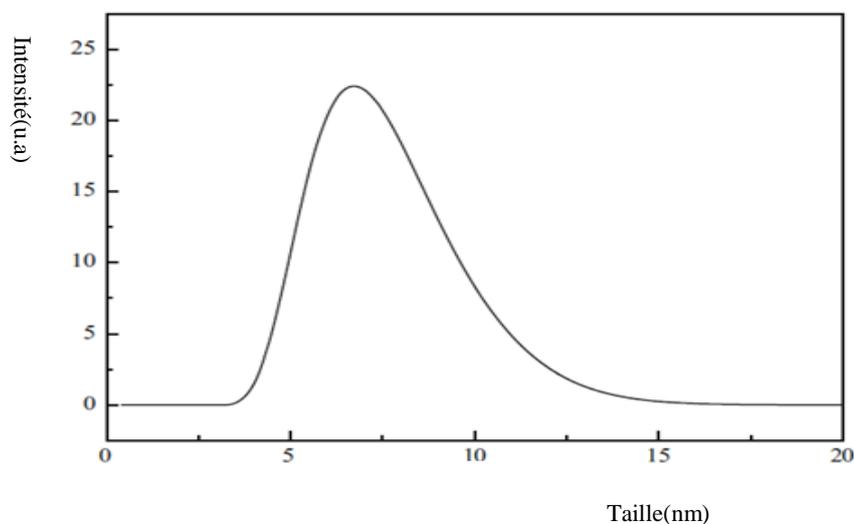


Figure II. 14. La distribution de la taille des nanoparticules ZnO

II.8.3.5. Caractérisation par microscopie à transmission d'électrons

La caractérisation de nos nanoparticules ZnO synthétisées a été faite par Microscopie à Transmission Electronique. On remarque que les images TEM des nanoparticules de ZnO montrent la structure de forme sphérique soit pour les nanoparticules dispersées.

La taille des particules est trouvée inférieure ou égale à 10 nm pour la majorité des nanoparticules supervisées. La morphologie est sphérique du ZnO aide de prévoir le mécanisme d'adsorption physique du PEG et d'adsorption chimique du PTMS. Les images de TEM montrent aussi que ces nanoparticules se présentent faiblement avec une autre taille qui est de l'ordre de 44nm.

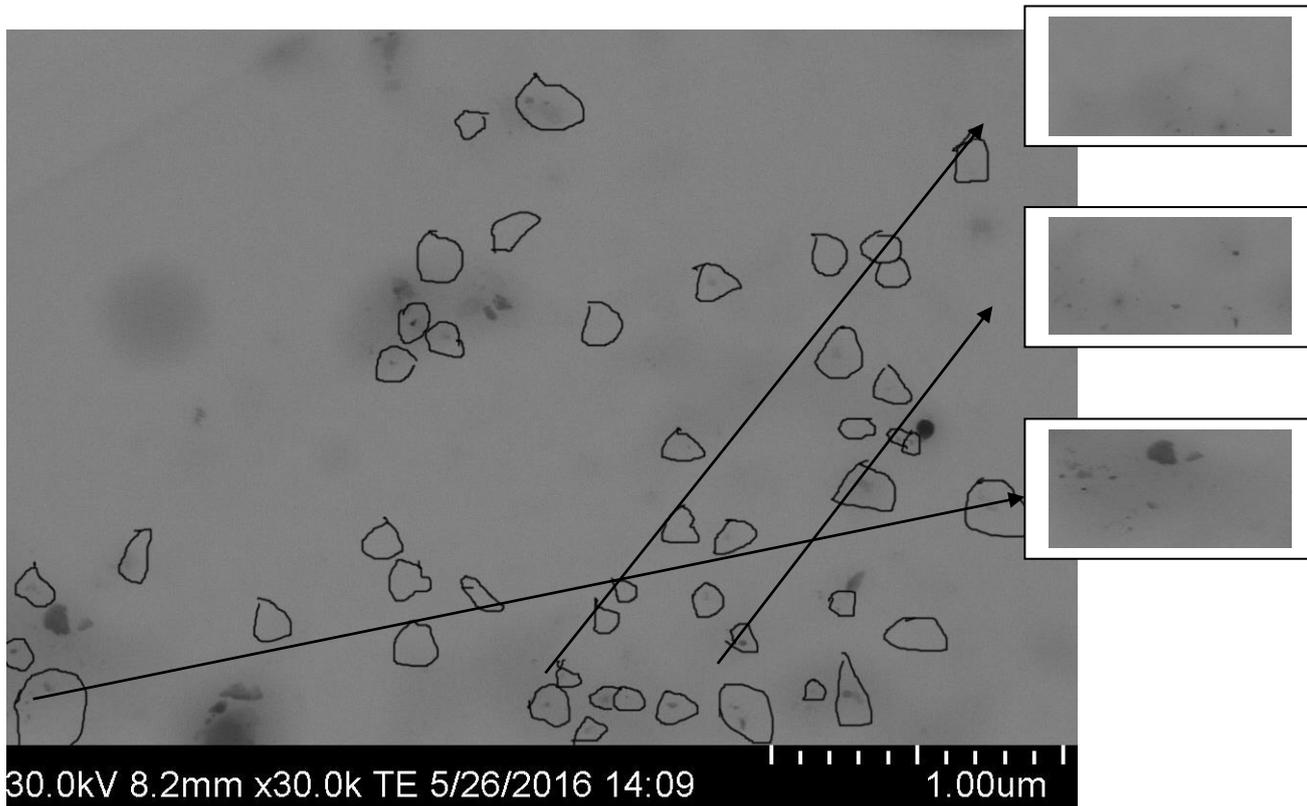


Figure II.15. Image des nanoparticules ZnO synthétisées par TEM

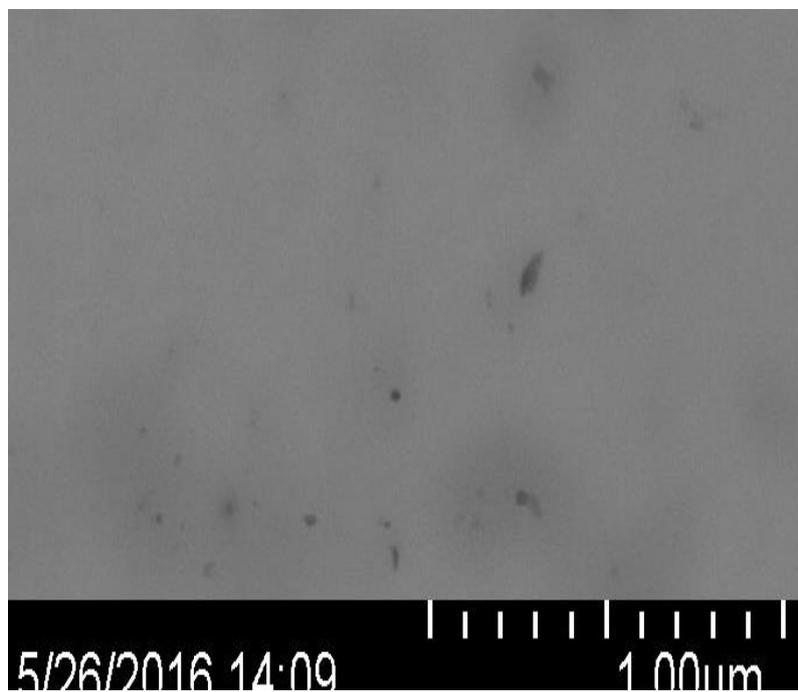


Figure II.16. Image de TEM Zoomée d'une Zone des NPs ZnO

Travaux supplémentaires

II.9.Caractérisation de la poudre ZnO synthétisée

II.9.1.Caractérisation par FTIR

La Figure II.17.1.a, b illustre les spectres FTIR de ZnO synthétisé en présence de surfactant PEG triblock et de PTMS (0.02M, 0.1M), indiqués ZnO₁(5) et ZnO₁(7) respectivement. On remarque pour les deux échantillons, la présence d'une bande assez large d'absorption entre 3500-3000cm⁻¹, qui peut être due aux modes de vibrations des groupements O-H du PEG triblock liés à la surface du ZnO[105],

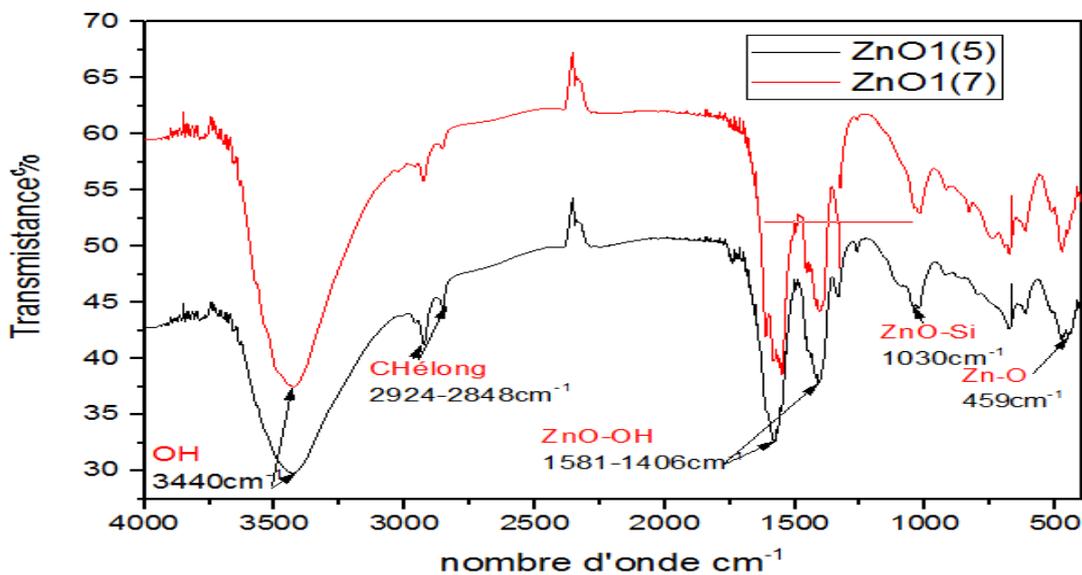


Figure.II.17.1.a,b. Spectres IR de la poudre ZnO avec l'utilisation du surfactant PEG triblock (0.02M), et aussi en présence du silane PTMS (0.02M,0.1M)

D'autres part, on distingue deux pics à 2930-2830 cm⁻¹ qui correspondent au mode de vibration d'élongation asymétrique et symétrique des groupements -CH₂ de la chaîne polymérique [106], [107]. En plus, on aperçoit deux pics intenses à 1586 et 1400 cm⁻¹, qui sont distingués au mode d'étirement symétrique et asymétrique de COO⁻ des groupes acétate résiduels [108]. En outre nous constatons, les vibrations symétriques des liaisons Si-O-C [109], fixées à 1030 cm⁻¹. La bande centrée à 1247 cm⁻¹ est originaire de la liaison C-O-C du PEG. Il est bien connu que le PEG possède de l'oxygène, de l'éther et qui peut interagir avec les ions métalliques au niveau moléculaire. Le pic large positionné à 1102 cm⁻¹ est dû à cette liaison éther [110],[111], en plus, les bandes se trouvant à 1060 cm⁻¹ et 930 cm⁻¹, indiquent la

formation de liaisons Si-O-Zn[112]. Enfin la bande qui se situe entre 489-437 cm^{-1} discerne le mode de vibration Zn-O[113].

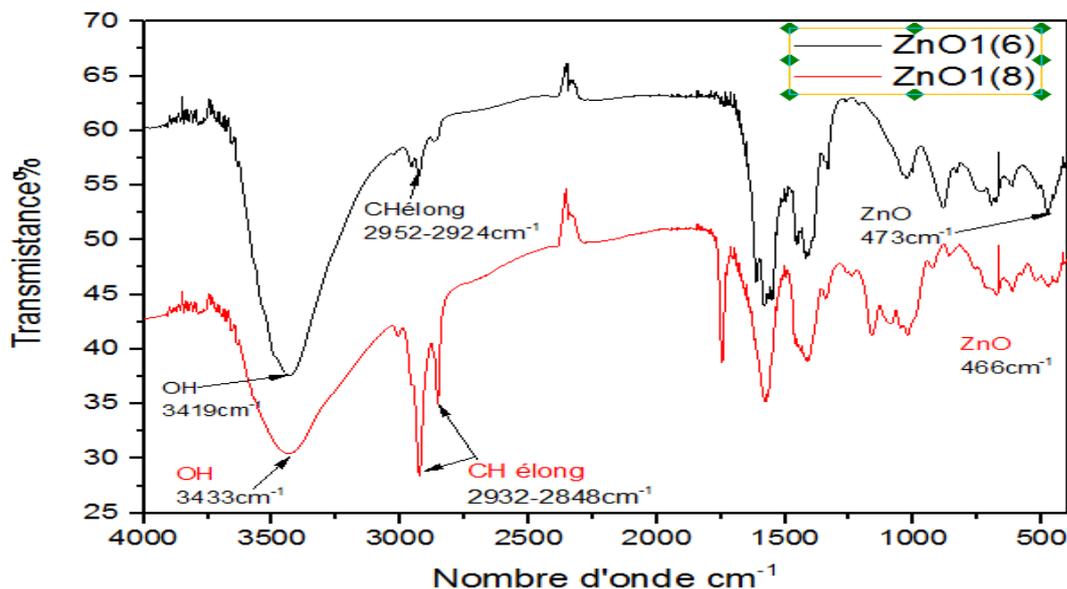


Figure II.17.2.a,b. Spectre IR de la poudre ZnO synthétisée ZnO en présence du PEG triblock avec différente concentration (0.02M, 0.1M).

Pour les échantillons synthétisés en présence de PEG triblock (0.02M, 0.1M) schématisé dans la Figure II.17.2.a,b indiqués ZnO₁(6) et ZnO₁(8) respectivement: On distingue toujours les mêmes bandes qui correspondent au PEG triblock, On aperçoit l'augmentation de l'intensité des deux pics à 2930-2830 cm^{-1} ainsi du pic centré à 1247 cm^{-1} avec l'augmentation de la concentration du PEG utilisé [105-107]. Principalement des carboxylates ont été détectés avec une bande intense à 1725 cm^{-1} , cette observation s'explique par le fait que la vibration asymétrique des COO sont très grande et a couvert l'acide carboxylique qui a été déplacé en raison des liens H [110,111]. Enfin, la bande spectrale qui apparaisse à environ 480 cm^{-1} [113], se décale vers des bandes supérieures, par rapport aux ZnO₁(5) et ZnO₁(7).

La Figure II.17.3 illustre les spectres FTIR de ZnO synthétisé en présence du silane PTMS uniquement avec la concentration de (0.02M), indiqué ZnO-Si. On remarque la présence d'une bande assez large d'absorption entre 3500-3000 cm^{-1} , précisément à 3430 cm^{-1} , qui peut être due aux modes de vibrations des groupements O-H [115], d'autre part, on aperçoit deux pics intenses à 1586 et 1400 cm^{-1} , qui sont distingués au mode d'étirement symétrique et asymétrique de COO⁻ des groupes acétate résiduel. En outre nous observons les bandes à 1060, 1021, 1041 cm^{-1} , et 930 cm^{-1} qui indiquent les vibrations symétriques des liaisons Si-O-

C, ainsi de la formation de liaisons Si-O-Zn [109,112]. Enfin la bande qui se situe à 494cm^{-1} en discernant le mode de vibration Zn-O [113].

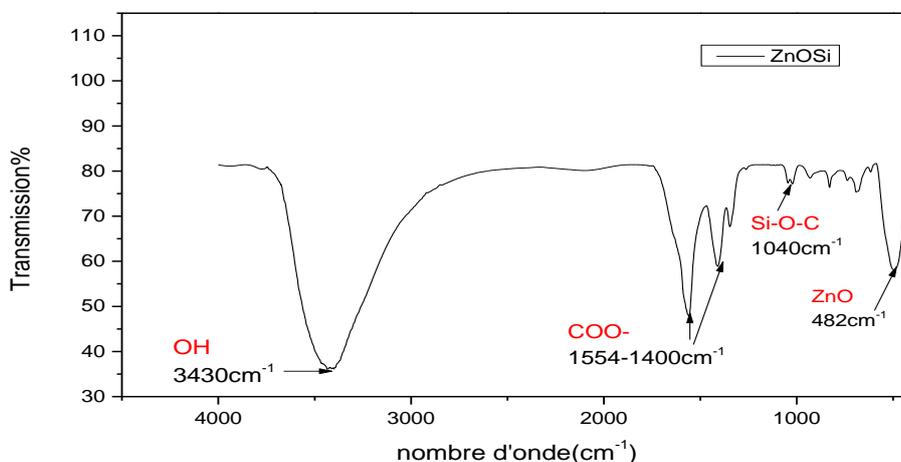


Figure II.17.3 : Spectre FTIR de ZnO synthétisé en présence du silane PTMS

La Figure II.17.4 illustre les spectres FTIR de ZnO synthétisé par micro-onde. Un en présence de PEG-400 et du silane TMPTA et l'autre en présence de PVA. On remarque que les bandes d'absorption sont caractérisées par la présence d'une large bande entre $3500\text{-}3000\text{cm}^{-1}$, qui peut être due aux modes de vibrations des groupements OH du PEG triblock liés à la surface du ZnO [106], [107], d'autres part, deux pics intenses à 1586 et 1400 cm^{-1} sont distingués au mode d'étirement symétrique et asymétrique de COO^- des groupes acétate résiduel, qui peut n'est pas être totalement éliminé, durant le lavage [108].

Les Bandes en 2930 et 2860 cm^{-1} , sont dus au mode de vibration d'élongation asymétrique et symétrique CH appartenant aux groupements aliphatiques présents dans l' amino silane. Et le pic qui se manifeste à 1410 cm^{-1} est normalement attribué au mode de vibration de C-N de l' amino silane. En outre, un mode vibratoire typique des moities d'ammonium est également observé à 1330 cm^{-1} , plus que le mode de déformation des C-H [116].

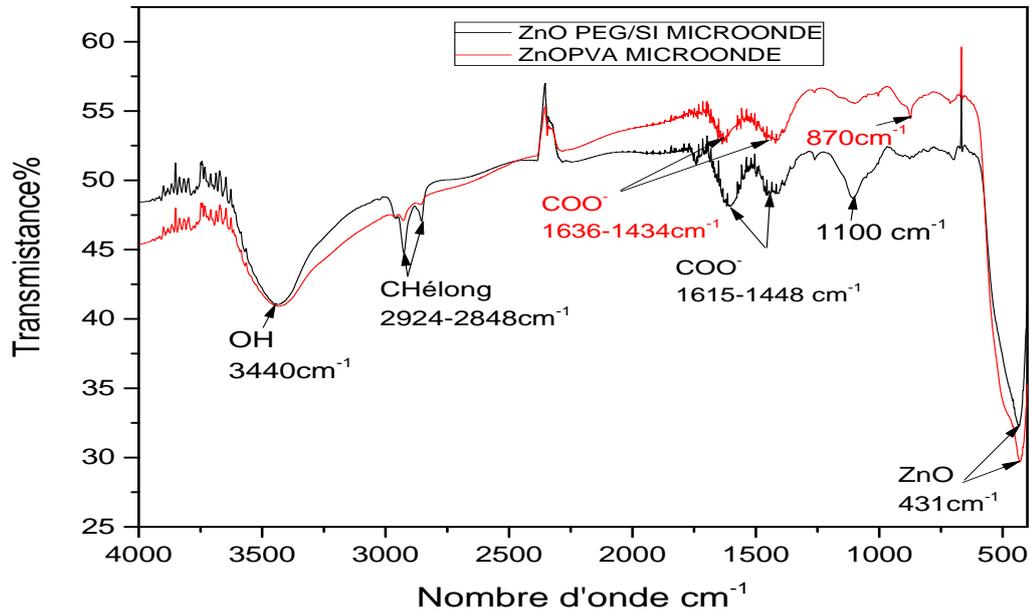


Figure II.17.4. Illustre les spectres FTIR de ZnO synthétisé par micro-onde, l'un en présence de PEG-400 et le silane TMPTA et l'autre en présence de PVA

D'autres pics à 1100 et 890 cm^{-1} attribuent le mode de vibration asymétrique et symétrique du pont Si-O-C, à 418 cm^{-1} correspond à la liaison Zn-O [109,113].

En plus les pics à 1630, 1580 et 1309 cm^{-1} sont associés à une réaction chimique avec le CO_2 et l'amine et la formation d'ions ammonium (NH_3^+), de carbamate ($\text{C}=\text{O}=\text{C}$) et NCOO^- , respectivement.

La présence du PVA est encore confirmée par l'enregistrement du spectre FTIR du ZnO. On distingue un large pic à 3300-3600 cm^{-1} qui correspond au mode de vibration O-H du PVA. En plus du pic large ci-dessus, montre plusieurs pics à 2941 et 1438, 1095, et 850 cm^{-1} , qui sont attribués au $-\text{CH}_2$, $-\text{CO}$ et $-\text{C}-\text{C}-\text{O}$, confirmant ainsi la présence de PVA sur les NPs. Parmi les défauts intrinsèques, un zinc vacant (V_{Zn}), qui peut se produire individuellement. Ou des états doublement ionisés, $\text{V}_{\text{Zn}-1}$ ou $\text{V}_{\text{Zn}-2}$, peuvent exister à la surface de ZnO-NPs-PVA macromolécules [117].

Par conséquent, sont les plus susceptibles de se joindre à la surface ZnO NP en formant un complexe avec le V_{Zn} ionisé à travers une faible attraction électrostatique, comme le montre la Figure II.17.6. Ceci est soutenu par les rapports précédents des travaux sur le PVA.

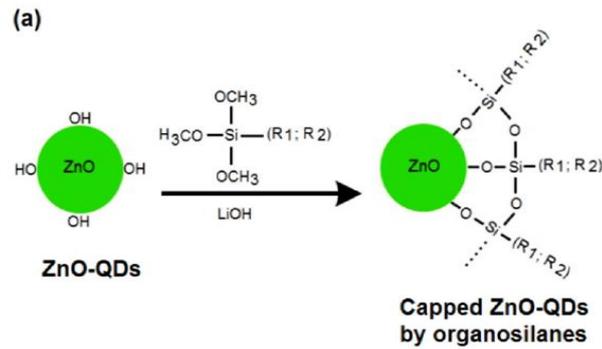


Figure II.17.5. Schéma proposé du recouvrement de la surface de ZnO par les silanes

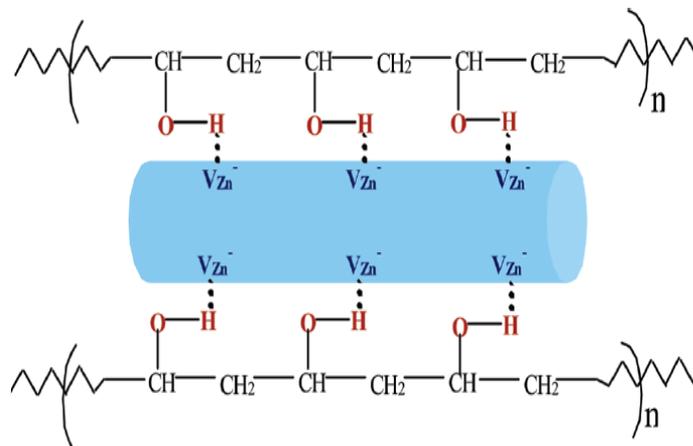


Figure II.17.6. Les interactions physiques entre le ZnO et le PVA

II.9.3. Caractérisation par DRX

Pour l'échantillon ZnO₁(8), on aperçoit trois pics présentant les plans 002, 103, 112. Avec plus d'orientation dans le premier plan, ce qui témoigne l'effet du surfactant dans l'orientation préférentielle 002 dans l'axe c, au cours de la formation du réseau cristallin de ZnO wurtzite. Selon Eric A. Meulenkaamp [118], la composition du précipité est du zinc-lithium-acétate qui est le produit de base du ZnO, où la conversion du précurseur en nanocristallites ZnO est très lente. Alors, qu'une apparition des pics des autres plans, surtout dans l'orientation des plans 101 et 100 pour le ZnO₁(6), est une indication que le précipité contenait les deux produits, c'est à dire zinc-lithium-acétate et le ZnO [119].

Il est apparent que le PEG triblock joue un rôle important vis à vis la cristallinité des NPsZnO ainsi que sur leur taille, quand sa concentration augmente.

Pour les échantillons ZnO₁(5), ZnO₁(7); le diffractogramme DRX du ZnO₁(5) montre, la présence de tous les pics caractéristiques de la structure wurtzite, à la position 2θ égale à:

31.43, 34.38, 36.05, 47.14, 56.38, 62.66, 67.65, 69.32, qui sont caractéristiques des plans cristallographiques en accord avec respectivement, (JCPDS 36-1451) (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201). Contrairement au ZnO₁(7) qui trouve un retard dans la formation de tous les pics. Ceci montre que la concentration élevée en silane affecte la cinétique de nucléation des nano cristallites. Ici on remarque que l'augmentation de la concentration en silane retarde la formation des nano cristallites, contrairement à la faible concentration.

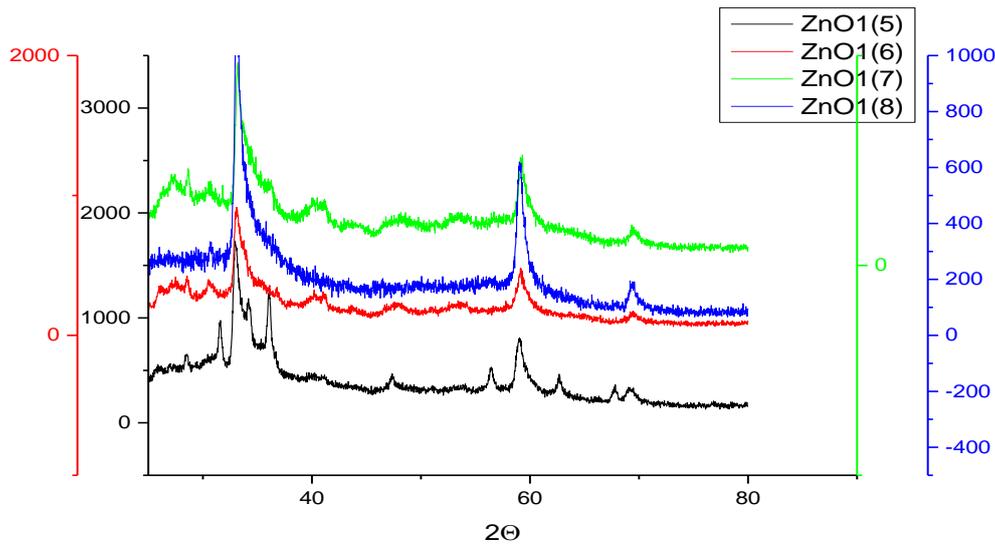


Figure II.17.7.1 : Diffractogrammes de rayons X des poudres

Les diffractogrammes de rayons X des poudres indiquées ZnO-PEG400-Si et ZnO-PVA la figure montre la structure hexagonale wurtzite de ZnO des deux échantillons. Pour le diffractogramme ZnO-PVA indique que la plupart des NPs sont alignés plus, le long du plan (101), donc il est suggéré être l'orientation la plus favorite, ce qui donne une structure avec une cristallinité assez élevée, plus isotrope et au hasard. Pour le ZnO-PEG400-Si, est plus cristalline que ZnO-PVA et l'alignement du plan (101) diminue et (202) augmente en intensité par rapport le ZnO-PVP.

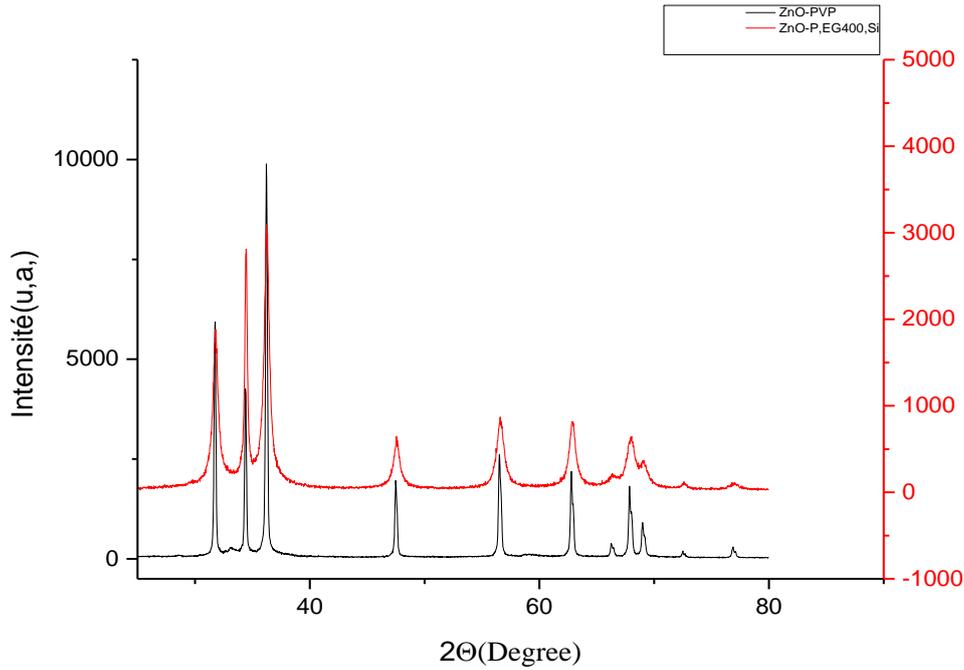


Figure II.17.7.2. Diffractogramme des rayons X de la poudre ZnO-PVA et ZnO-PEG400Si

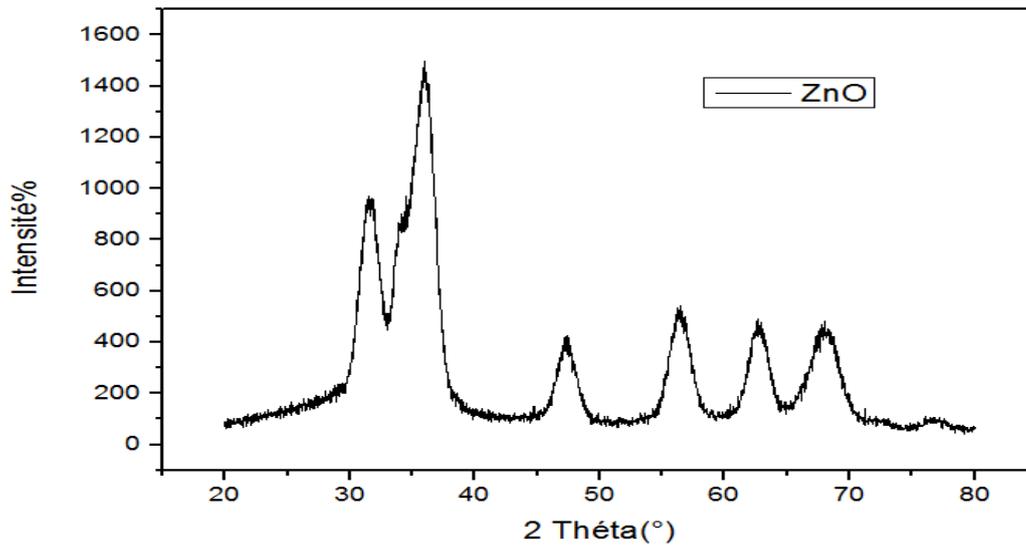
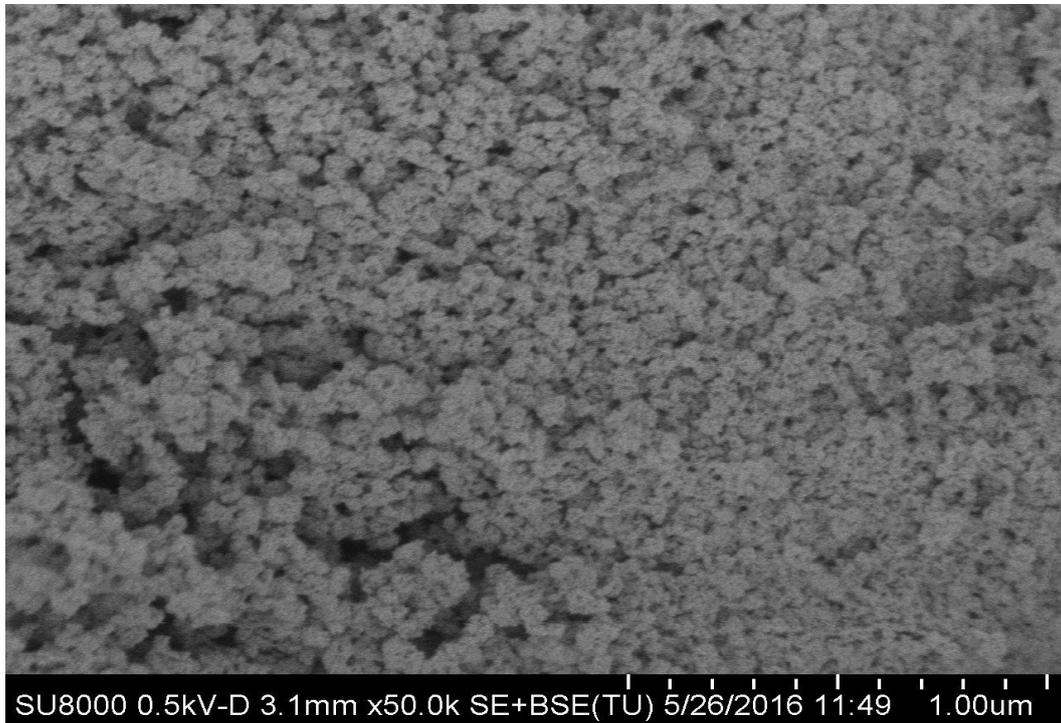


Figure II.17.7.3. Diffractogramme des rayons X des poudre ZnO-Si

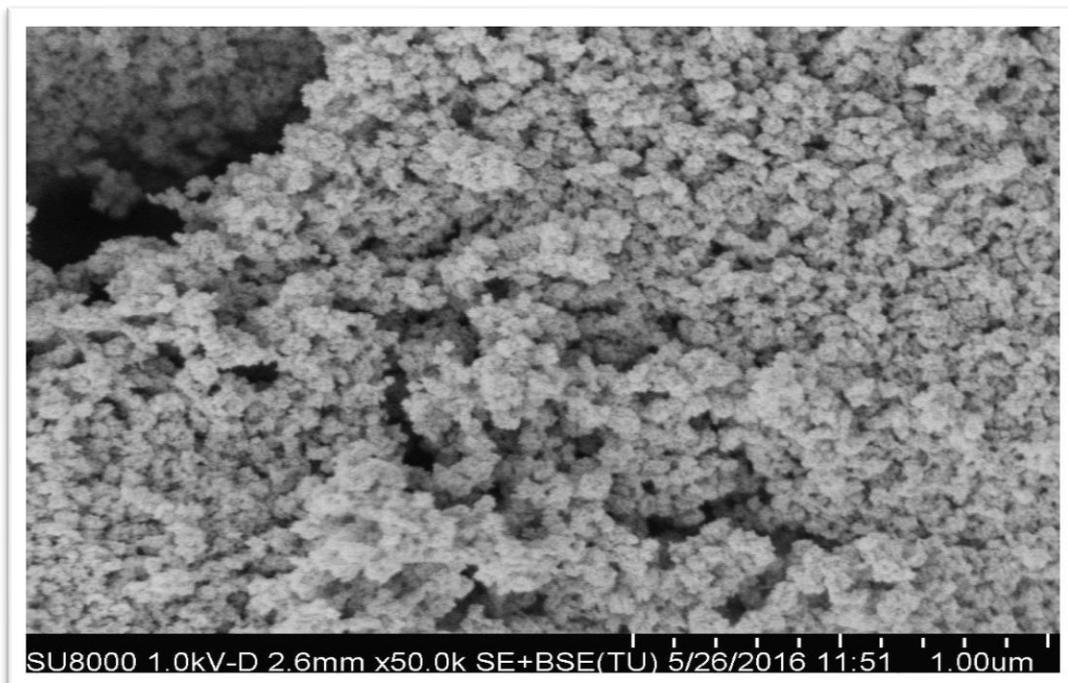
Les principaux pics importants sont observés à 2θ : 31.79° , 34.45° , 36.24° , 47.57° , 69.10° , 75.23° , et qui sont à leur tours indexés à: (100), (002), (101), (102), (112), (201) selon le comité mixte des normes de diffraction des poudres, N ° JCPDS (36-1451). Le diffractogramme montre que

les pics de diffraction sont intenses et larges, impliquent une cristallinité élevée avec des particules de taille de l'ordre de 3nm.

II.9.5 Caractérisation par (MEB)



a



b

Figure II.17.8.1 :Micrographie MEB de poudre de ZnO-Si

Les nanoparticules ZnO synthétisées en présence de silane uniquement, présentent une forme sphérique avec une taille très faible, inférieure à 10 nm.

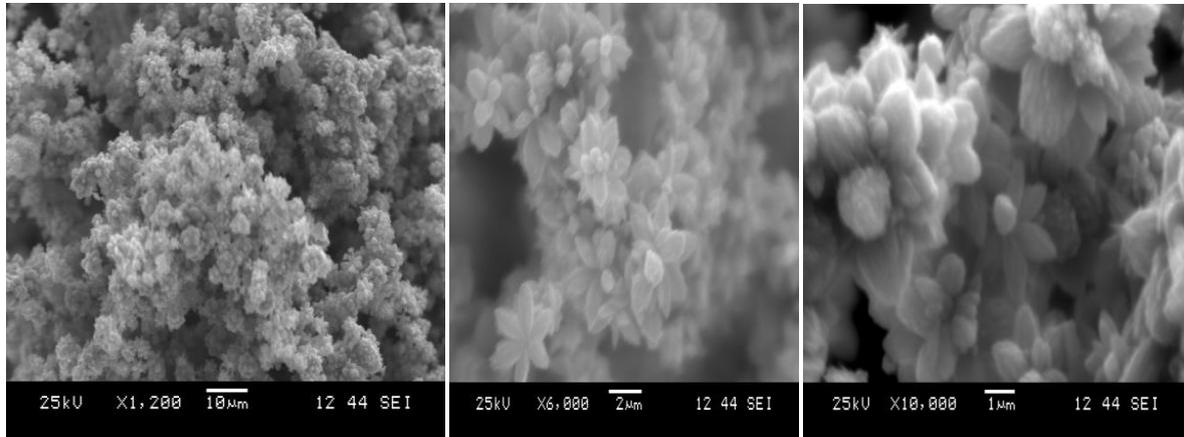


Figure. II.17.8.2 : Micrographe MEB de la poudre ZnO microonde par PEG400/PTMPA

Les nanostructures ZnO wurtzite avec des cotés non polaires peuvent donner un développement anisotrope, conduisant à la formation de pétale plus grands/ ou plus larges, en formant des fleurs qui seront constituées de pétales multicouches dont la longueur est d'environ 1 μm. Tous ces pétales de fleurs présentent la caractéristique effilée avec la taille de la racine de 300 à 500 nm et la taille de la pointe de 50 à 100 nm.

II.10.Conclusion

Synthèse des points quantiques (quantums dots) de ZnO

La formule de Scherrer, W & H (UDM-USDM) et SSP sont utiles pour déterminer la taille, le stress et la contrainte avec une certaine approximation. L'analyse de W & H (USD) et la méthode SSP étaient fortement inter-corrélées, ce qui confirme la taille faible et la nature isotrope des NPs de ZnO synthétisées. La caractérisation par photoluminescence (PL) des NPs de ZnO présente une large émission en bleu dans la plage des UV avec un pic maximum à 490 nm, attribué à la présence de centres de défaut en oxygène. La taille des NPs de ZnO déterminée par DSL est d'environ 6 nm. D'après les études d'absorption optique, il apparaît que l'énergie de la bande interdite des NPs est décalée vers le bleu par rapport au ZnO en vrac en raison d'effet de confinement quantique, ce qu'il confirme que ces nanoparticules sont des points quantiques leur taille est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Dans la spectroscopie Raman, le pic à 436 cm^{-1} correspond à E_2 (élevé), qui est décalé de 3 cm^{-1} par rapport au ZnO en vrac, toujours dû au confinement quantique. Les résultats de spectroscopie FT-IR confirment que le PEG et le PTMS pourraient être adsorbés à la surface des NPs ZnO ce qui empêche le phénomène de coalescence qui est dû à la formation des liaisons de Van der waals entre les NPs ZnO, par conséquent, l'agglomération de ces NPs se limite.

Autres

La spectroscopie FTIR montre le mode d'étirement des nanoparticules ZnO ainsi des surfactants polymères et des silanes utilisés. La morphologie de surface de ZnO dépend fortement du processus de synthèse. L'ajout des surfactants polymères et des silanes, durant la synthèse des nanoparticules joue un rôle important dans la modification de la morphologie, de la surface et de la taille des cristallites, et par conséquent sur les propriétés des nanoparticules. L'utilisation du silane seul peut donner des nanoparticules avec une taille inférieure à 6nm, mais avec une nature anisotrope, très voyante dans le diagramme des RX, montrant un élargissement dans les pics et présentant des lacunes dans la structure.

Travaux supplémentaires

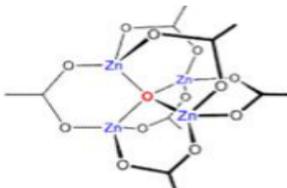
Les travaux portent sur la synthèse sol-gel des nanoparticules ZnO. Les ZnO de faibles tailles ont été préparés par addition de LiOH.H₂O au précurseur Zn²⁺ préparé par la méthode de Spannel.L. et Anderson. M.A. Premièrement, en utilisant le triméthoxypropyl silane, le polyéthylène glycol triblock ou bien les deux ensemble, la synthèse a été achevée par irradiation ultrason à basse température.

Deuxièmement par micro-ondes en impliquant le polyéthylène glycol (400) et le 3-Triméthoxysilylpropyl diéthylentriamine, d'une part et de l'autre part le polyvinylalcool 130000.

II.9.4.Synthèse des nanoparticules ZnO

II.9.4.1.Matériels et réactifs utilisés

Tableau II.6. Représente matériels et réactifs utilisés

Matériels	Réactifs
Rota-vapeur	Acétate de zinc [Zn(CH ₃ COO) ₂ ; 2H ₂ O] La formule semi développée 
Etuve	
Balance analytique	
Centrifugeuse	
Agitateur magnétique	
Micro-onde	
	État physique : solide sous forme de cristaux blancs Masse molaire : 219 ,51g/mol Densité : 1,74g/ml à 20 °C Solubilité dans l'eau : 434,78g/l à 20°C Point de fusion: 237°C Ethanol CH ₃ CH ₂ OH

	Masse molaire: 46 ,0684g/mol
	T°ébullition: 79°C
	LiOH: Masse molaire: 41,96g/mol
	Polyéthylène glycol Triblock: PEG-PPG-PEG
	Masse molaire: 5800g/mol
	Densité: 1,018g/ml
	TMPTA:TriMethoxysilylpropyldiethylenetriamine
	La formule:C ₁₀ H ₂₇ N ₃ O ₃ Si
	Masse molaire: 265.425g/mol

a. Procédé Sol-gel

On a utilisé le procédé sol-gel pour préparer le précurseur organométallique, tout d'abord on a ajouté 0.1M d'acétate de zincdihydraté [Zn(CH₃COO)₂; 2H₂O] dans un volume de 500ml d'éthanol, la synthèse a été opérée à l'aide d'un rota-vapeur (figure. I.1)à une température de 80°C, avec une agitation vigoureuse d'une vitesse de rotation du ballon de140 tr/minet pendant 3h.

La solution est préservée dans le réfrigérateur. Pour obtenir la poudre de ZnO, la solution colloïdale a été évaporée à l'air libre (à la température ambiante), dans un verre de montre pendant 24h,et finalement la poudre a subit un recuit à 60°C.

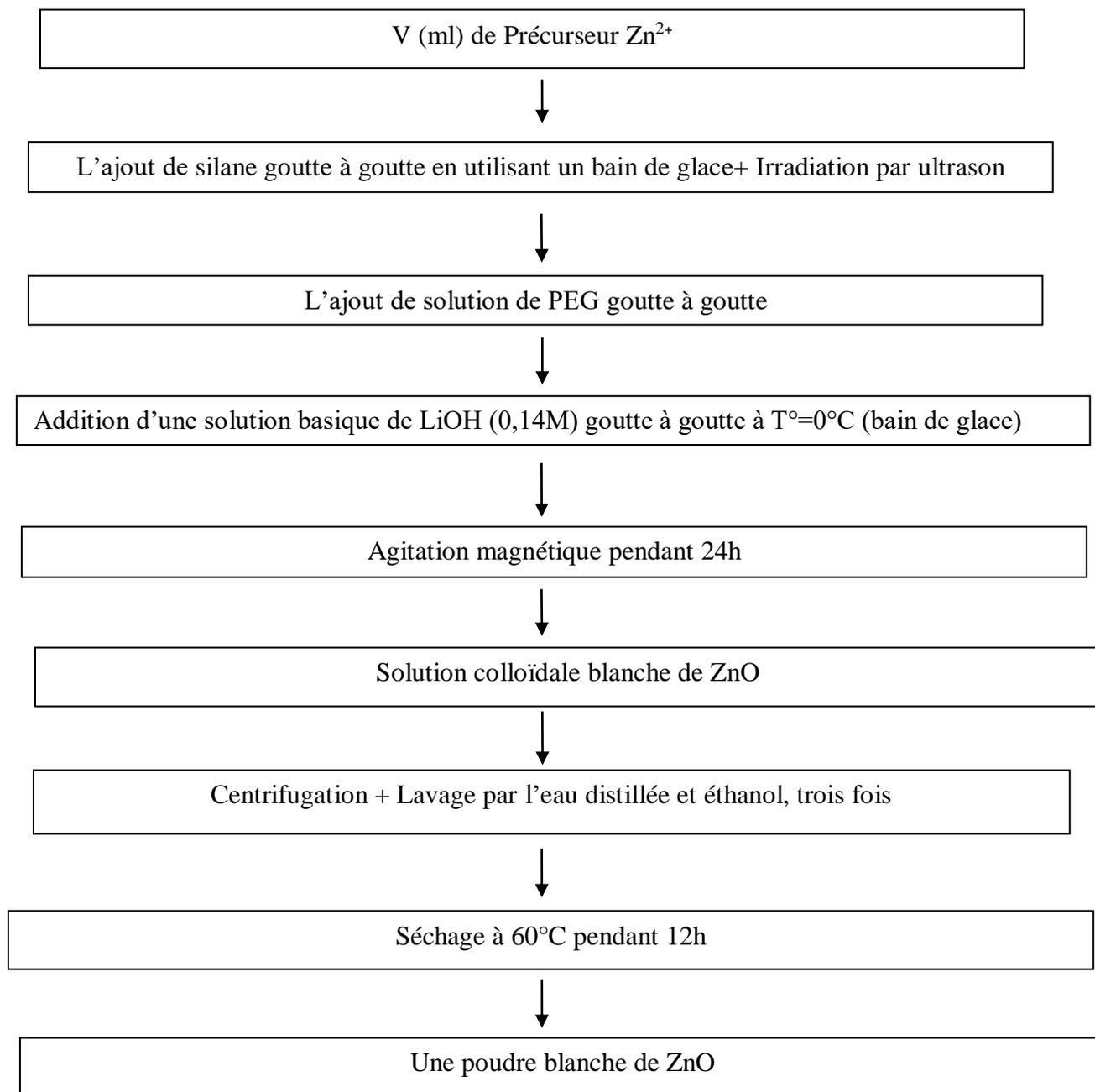


Figure II.9.3 : Organigramme représentant le protocole expérimental de la synthèse ZnO

Tableau.II.7. Préparation des nano poudre de ZnO

ZnO	ZnO ₁ (5)	ZnO ₁ (6)	ZnO ₁ (7)	ZnO ₁ (8)	ZnO-Si
Précurseur Zn ²⁺	10ml	10ml	10ml	10ml	10ml
TMPS	0.02M	/	0.1M	/	0,1M
PEG	0.02M (triblock)	0.02M (triblock)	0.02M (triblock)	0.1M (triblock)	/
LiOH-H ₂ O	0.14M	0.14M	0.14M	0.14M	0,14M
H ₂ O	50μl	50μl	50μl	50μl	50μl

b. Synthèse à reflux

On dissout 0,482g d'acétate de zinc [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] dans un volume de 50ml d'éthanol, la solution obtenue sous agitation magnétique on lui ajoute 25 μl de triméthoxypropylsilane (TMPS) et 25 μl d'eau distillée jusqu'à obtention d'une solution transparente et homogène.

On a préparé une deuxième solution en dissolvant 0,2059g de LiOH dans 50ml d'éthanol sous agitation magnétique jusqu'à l'obtention d'une solution claire et homogène, à l'aide d'une micropipette on ajoute goutte à goutte la deuxième solution à la première sous agitation (ultrason) dans un bain de glace.

On laisse le mélange sous montage à reflux pendant 2h avec température 70°C et agitation magnétique, la solution est préservée dans le réfrigérateur.

c. Synthèse par microonde

On a utilisé le procédé sol gel pour préparer la solution colloïdale de ZnO, tout d'abord on a mis dans un bécher 0,1 M d'acétate de zinc [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] dans un volume de 200ml d'eau distillée, la solution est portée sous irradiation ultrason. Après quelques minutes, on obtient une solution transparente de l'acétate de zinc, on ajoute soit du PEG 400 et silane (TMPTA) soit le PVP, ensuite on ajoute 0,14M de LiOH.H₂O goutte à goutte dans un bain de glace. La réaction se fait dans un micro-onde à 300 w pendant 30min.

Après 30min, on obtient une solution colloïdale blanche, on effectue une centrifugation et puis un lavage de la poudre avec de l'éthanol/et l'eau distillée trois fois, et on récupère les cristaux de ZnO. A la fin, la poudre est séchée dans l'étuve à 60°C pendant 24h.

Références bibliographiques

- [1] *Nanomatériaux: entre défis et précaution*, la science avance Actu-Environnement.com -
Publié le (13/05/2013)
- [2] Lanone S., Boczkowski J., *Revue française d'allergologie* 50, 211–213 (2010)
- [3] Bottero J-Y, Ros J., M. Wiesner M. R., *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2, 391-395 (2006)
- [4] Cao G., *Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications*, I.C. Press. United States, 1-11 (2005)
- [5] Prosie F., Lesage F-X., Deschamps F., *Presse Med.*, 37, 1431–1437 (2008)
- [6] Armonk A.N.Y., *Swiss Re on risk : nanotechnology Corporate Communications*.
http://www.swissre.com/Nanotechnology_US_brochure.pdf; publié (10 Mai 2004)
- [9] Berger F., Lombard F., *Effet nano: quels sont les paramètres pris en compte dans les modèles de divers spécialistes ?* Travail de maturité, (2016)
- [10] Gil E., *Les nano-fils semiconducteurs : de minuscules objets pour de grands pas technologiques ?*(3/05/2015) Actualisé (05/10/2016)
- [11] Manthiram A., . Beberwyck B.J., Talapin D.V. and Alivisatos A.P., *Journal of Visualized Experiments*, 82, 50731 (2013)
- [12] Aitken R.J, Creely K.S, Tran CL, *Nanoparticles: An Occupational Hygiene Review, Institute of Occupational Medicine, Health and Safety Executive (HSE)*, Research Report, UK, 274, 113 (2004)
- [13] Zare M., Namratha K., Byrappa K., Surendra, D. M., Yallappa S.& Hungund B.et al. , *Journal of Materials Science & Technology*, 34(6), 1035–1043(2018).
- [14]. Murali K., Neelakandan MS, Thomas S., *Nanotechnol. Nanomed.*, 6(1), 1064 (2018)
- [15]. Vallabani S., Singh S., *Biotech*, 3, 8:279 (2018)
- [16] González E., Cervantes G., Vázquez-Rodríguez A., et al., *Int J Nanomedicine*. 13: 2349–2363 (2018)
- [17] Cristina Rimbu C., Vrinceanu N., Broasca G.; Farima D., Ciocoiu M., *Textile Research Journal* 83(20) 2142–2151(2013)
- [18] Malsch I., *The Industrial Physicist* , 8, 3, 15-17 (2002)
- [19] Zúñiga-Pérez J., Consonni V., Lymperakis L., et al., *Physics Reviews* 3, 041303 (2016)
- [20] Seguraa A and Sans J.A., *Applied physics letters*, 83, 2 (2003)
- [21] Klingshirn C.F., *Phys .Chem*, 8, 6, 782-803 (2007)

- [22] Beaur L. Thèse de Doctorat « *Propriétés excitoniques de puits quantiques ZnO/ (Zn, Mg) O* », Université Montpellier (2011)
- [23] Sin G-C., Lam S-M., Keat-Teong L., Abdul Rahman M., *Materials Letters*, 140, 1, 51–54 (2015)
- [24] Mbuyisa P.N., Ndwandwe O.M, Cepek C.B, *Thin Solid Films* 578, 7–10 (2015)
- [25] Chen Z., Shum K., Salagaj T; Zhang W., et al., (2010)
- [26] Zhang Y., Wang Q., Xu J., Ma S., *Applied Surface Science*, 258, 24, 1, 10104–10109 (2012)
- [27] Liu P., *Physicochem. Eng. Aspects*, 291, 155–161 (2006)
- [28] Geetha Devi P., SakthiVelu A., *J.Theor.appl.Phys.*, 10, 233–240 (2016)
- [29] Vafae M., Sasani Ghamsari M., *Materials Letters*, 61, 3265–3268 (2007)
- [30] Lee J., Easteal A.J., Pal .U., D. Bhattacharyya D, *Current Applied Physics* 9, 792–796 (2009)
- [31] Saleem M., Fang L., Wakeel A, Rashad M., Kong C.Y., *World Journal of Condensed Matter Physics*, 2, 10-15 (2012)
- [32] Kolekar V., Yadav H.M., Bandgar S.S., Deshmukh M., *Indian Streams Research Journal*, 1, 1-4 (2011)
- [33] Chen J.H., Cheng C.Y., Chiu W.Y., Lee C.F., Liang N.Y. et al., *European Polymer Journal*, 44, 3271-3279 (2008)
- [34] Ohyama M., kozuka H., Yoko T., *Thin Solid Films* 306, 78-85 (1997)
- [35] Omri K. , El Ghoul K. , Lemine O.M , et al., *Super lattices and Microstructures*, 60, 139–147 (2013)
- [36] Cai H. , Shen H., Linfeng H., Lu, Huang H., *Optoelectronics And Advanced Materials - Rapid Communications*, 4, 5, 650 - 653 (2010)
- [37] *Dossier technique sol-gel-blog-rescoll1.pdf* publié le(04/2009)
- [38] *Cahier technologique CERTECH asbl* (Centre de Ressources Technologiques en Chimie)
- [39] Camargo P.H.C., Satyanarayana K.G., Wypych F., *Materials Research*, 12, 1-39, (2009)
- [40] Vafae M., Ghamsari M.S., *Materials Letters*, 61, 3265–3268 (2007)
- [41] Caumont-Potdevin A., Thèse de doctorat, *Synthèse par voie sol-gel et caractérisation de matériaux luminescents nanostructurés applicables dans une nouvelle génération de lampes propres*, université Blaise Pascal - clermont ferrand ii école doctorale des sciences fondamentales (2012)

- [42] Anshuman S.; Navendu G., *physica E*, 58, 130-137 (2014)
- [43] Panda D. Tseng T. Y., *J Mater Sci*, 48, 6849–6877 (2013)
- [44] Panigrahy B., Aslam M., ShankerMisra D., et al., *Adv. Funct. Mater*, 20, 1161–1165 (2010)
- [45] Cross R.B.M, De Souza M.M. and Sankara Narayanan E.M., *Nanotechnology*, 16, 2188-2192 (2005)
- [46] Von Bardeleben H.J., JedrecyN., Cantin J-L., *Applied Physics Letters*, 93, 142505 (2008)
- [47] Maia A., Ochoa M., Portugal A., Duraës L.: *Nanocrystalline Mater.Today Proc.*, 2, 49–56 (2015)
- [48]. Gaspara D., Pereira L., Gehrkeb K., Gallerb B., Fortunato E., Martinsa R, *Mater. Sol. Cells*, 163, 255–262 (2017)
- [49] Hariwal R.V., Malik H.K., Negi A., Kandasami A., *RSC Adv.*, 8, 6278–6287 (2018)
- [50]. Chatterjee A., Shen C.H., Ganguly A., et al., *Chem. Phys. Lett.*, (2004).
- [51]. Raji R., Gopchandran K.G., *J. Sci. Adv. Mater. Dev.*, 2, 51–58 (2017)
- [52] Taheri M., Abdizadeh H., Golobostanfard M.R., *J. Alloys Compd.*, 725,291–301 (2017)
- [53] Siswanto N., Rochman T., Akwalia P.R., *J. Phys. Conf. Ser.*, (2017)
- [54] Rajagopalan P., Singh V., *Nanotechnology*, 29 (10), 105406 (2018)
- [55] Hasnidawani J.N., Azlina H.N.,Norita N.N. , et al., *Procedia Chemistry*, 19, 211–216 (2016)
- [56] Maia A., Ochoa M., Portugal A., Durães L., *Materials Today: Proceedings*, 2 ,49 - 56 (2015)
- [57] Sharma A., Singh B.P., Dhar S., Gondorf A, *Surface Science*, 606, 13–17 (2012)
- [58] Gutul T., Emil Rusu E., *Beilstein J. Nanotechnol.*,5, 402–406 (2014)
- [59] Fakhroueian Z., Harsini F.M., *Advances in Nanoparticles*, 2, 247-258 (2013)
- [60] Mahdavi R., Ashraf S. S.Talesh., *Advanced Powder Technology*, 28 (5), 1418-1425 (2017)
- [61] Barreto G., Morales A., Cañizoyklm E N., *Procedia Materials Science*, 8, 535 – 540 (2015)
- [62] Kausar H ., Norsakinah M., *Procedia Chemistry*, 19 125 – 132 (2016)
- [63]. Jon´ca J., Ryzhikov A., Kahn M.L., et al.,. *Proc. Eng.*, 87, 907–910 (2009)
- [64]. Qi K., Cheng B., Yu J., Ho W.,. *J. Alloys Compd.*, 15, 792–820 (2017)
- [65]. Kocak A., Karazu B., *ECJSE*, 5(1), 191–236 (2018)
- [66] Aysaa N. H., Salman H. D., *World Scientific News*, 331-14 (2016)
- [67] Nohavica D. and Gladkov P. , *Nano. conf.* 1012-14 (2010)

- [68]. Khan, S.B., Asiri, A.M., Akhtar, K., *Bentham Science Publishers, LTD. Sharjah, UAE, 261 (2015)*
- [69]. Yang W., Wang L., Lu X., Zhang Q, *J. Mater. Sci. Mater Electron.* 26, 1113–1118 (2014)
- [70]. Vidyasagar C.C., Naik Y.A.: Surfactant (PEG 400) , *Arab. J. Chem.*, 9, 507–510 (2016)
- [71]. Salman M.S., Riaz A., Iqbal A., Zulfiqar S., Sarwar M.I., Shabbir S, *Mater. Des.* 131, 156–166 (2017)
- [72]. Waseda Y., Matsubara E., Shinada K.: *X-Ray diffraction crystallography, Introduction, Examples and Solved Problems.*, Springer, Berlin, Heidelberg (2011)
- [73] Cullity B.D., *Element of X-Ray diffraction: Practical Approach.* Addison-Wesley Publishing Company Inc., California (1956)
- [74] Venu Gopal V.R., Susmita K., *Appl. Nanosci.*, 7, 75–82 (2017)
- [75] Sahai A., Goswami N.; *Phys. E*, 58, 130–137 (2014)
- [76] Ozutok F., Demirselcuk B., Sarica E., Turkyilmaz S., *Acta Phys. Pol. A*, 121, 53–55 (2012)
- [77] Prabhu Y.T., Rao K.V., Kumar V.S.S., Kumari B.S; *World J. Nano Sci. Eng.* 4, 21–28 (2014)
- [78] Irfan H., Racik K.M., Anand S., *J. Asian Ceram. Soc.* (2018)
- [79] Kumar R., Hymavathi B, *JASCE*R, 260 (2017)
- [80] Kazeminezhad I., Saadatmand I.S., Yousfi R., *Bull. Mater. Sci.* 39(3), 719–724 (2015)
- [81] Yogamalar R., Srinivasana R., Vinub A., Ariga A., Bose A.C., *Commun.* 149, 1919–1923 (2009)
- [82] Mote V.D., Purushotham Y., Dole B.N, *J. Theo. Appl. Phys.* 6, 6 (2012)
- [83]. Khorsand Zak A., Abd Majid W., Abrishami M., Yousefi R., *Ceram. Int.* 39, 1371–1377 (2013)
- [84]. Sarma H., Sarma K.C., *Int. J. Sci. Res. Public.* 4, 7 (2014)
- [85] Yousefi R.R., Zak A.K., Jamali-Sheini F, *Ceram. Int.* 39, 1371–1377 (2013)
- [86] Chen C.Q., Shi Y., Zhang Y.S., Zhu J., Yan Y.J, *Journal of Theoretical and Applied Physics* 96, 075505 (2006)
- [87] Nabyouni G., Barati A., Saadat M., *Iran. J. Chem. Eng.*, 8(1), 20–30 (2011)
- [88] Liufi S., Xiao H., *Powder Technol.* 145, 20–24 (2004)
- [89] Patra M.K., M. Manoth M., Vivek Kumar S., *J. Luminescence.* 129, 320–324 (2009)
- [90] Tăbăcaru A., Musat V., Nicolae A., et al., *Appl. Sur. Sci.* 359, 766– 773 (2015)
- [91] Huang W., Bai D., Li L., Wei H., et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 74, 718–725 (2015)

- [92] Wang M., Ai-Dong L., Ji-Zhou K., et al., *Nano. Res. Lett.* 13, 47 (2018)
- [93] Zhang R., Yin P.G., Wang N., et al., *Sol. State Sci.*, 11, 865–869 (2009)
- [94] Alim K.A., Fonoberov V.A., Shamsa M., et al., *J. Appl. Phys.*, 971, 24313 (2005)
- [95] Sendi R.K., Mahmud S, *J. Phys. Sci.*, 24, 1–15 (2013)
- [96] Calizo I., Alim K.A., Fonoberov V.A., Krishnakumar S., et al., *Proc. SPIE* (2007)
- [97] Wood A., Giersig M., Hilgendorff M., Vilas-Campos A., *Aust. J. Chem.* 56, 1051–1057 (2003)
- [98] Spanhel L., *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 39, 7–24 (2006)
- [99] Spanhel L., Anderson M., *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 2826–2833(1991)
- [100] Hu Z., Oskam G., Searson P.C, *J. Colloid. Interf. Sci.* 263, 454 (2003)
- [101] Taunk P.B., Das R., Bisen D.P., Tamrakar R .K , *J. Radiation Res. Appl. Sci.* 8, 433–438 (2015)
- [102] Moghaddam E., Youzbashi A. A., Kazemzadeh A., et al., *Appl. Surf. Sci.* (2015)
- [103] Shi H.Q., Li W.N., Sun L.W., et al., *Chem. Commun.*, 47, 11921–11923 (2011)
- [104] Chand Z. P., Gaur A. A., Kumar A., *J. Alloys Compd.* 539, 174–178 (2012)
- [105] Soumya S, Peer Mohamed A , Paul L., et al.; *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 125, 102–112 (2014)
- [106] Cholan S., Shanmugam N., Kannadasan N., et al., *Journal of Materials Research and Technology* (2014)
- [107] Suwanboon S., *Science Asia*, 34, no. 1, 31–34 (2008)
- [108] Thilagavathi T., *Journal of Nanomaterials*, 362175, 7 pages (2013)
- [109] Shin J.S., Oh T. *Nanotechnology Materials and Devices Conference*, 2, 462-463 (2006)
- [110] Xiong H.M., Zhao X., and Chen J. S, *J. Phys. Chem. B*, 105, 10169-10174 (2001)
- [111] Wang.W.Y, Liu. J, Yu.X. B and Yang.G.Q, *Nanosci. Nanotechno.J*, 10, 5196- 5201 (2010)
- [112] Soares. J. W., J. E, Whitten, Oblas. D. W. and Steeves D. M., *Langmuir*, 24, 371- 374 (2007)
- [113] Marczak R., Segets D., Voigt M., Peukert W. , *Advanced Powder Technology* , 21 41–49(2010)
- [114] Coates J.; *INTERPRETATION OF INFRARED SPECTRA, A PRACTICAL APPROACH*, *Encyclopedia of Analytical*, John Wiley & Sons, Ltd(2006)
- [115] Imalka Jayawardena. K. D. G, Fryar J., Ravi. S, et al., *J. Phys. Chem. C.*, 114, 12931–12937 (2010)

- [116] Abdolmaleki A. and Bazyar Z. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52: 1542–1549 (2013)
- [117] Gong X., Tang C. Y., Pan I., Hao Z., Tsui C. T. , *Composites: Part B* , 60 144-149 (2014)
- [118] Eric A. Meulenkaamp; *J. Phys. Chem. B* , 102, 5566-5572 (1998)
- [119] Dhanalakshmi Amutha C., Lawrence B., Kulathuraan. K. et al., *International Journal of Current Research*, 5, 11, 3408-3413 (2013)

Liste des tableaux

<i>Tableau III.1. Différent types des nanocomposites</i>	90
<i>Tableau III.2. Avantages et inconvénients des méthodes de transformation des systèmes de nanocomposites à base de polymères</i>	92
<i>Tableau III. 3 Calcul de la taille des nanoparticules par la formule de Debye-Sherrer</i>	99
<i>Tableau III.4. Données thermogravimétriques de nanocomposites PMMA / ZnO</i>	105
<i>Tableau III.5. Résumé de quelques données tirées de la littérature sur la stabilité thermique des nanocomposites PMMA/ ZnO</i>	106
<i>Tableau III.6. Paramètres cinétiques apparents pour la dégradation thermique des nanocomposites PMMA/ ZnO</i>	108

Liste des figures

<i>Figure III.1. Présentation schématique des différentes structures des nanocomposites: a) bonne distribution et mauvaise dispersion, b) mauvaise distribution et mauvaise dispersion, c) mauvaise distribution et bonne dispersion, d) bonne distribution et bonne dispersion.</i>	94
<i>Figure III.2. Diagrammes XRD des films nanocomposites PMMA/ ZnO</i>	99
<i>Figure III.3a. SEM image of PMMA/ZnO nanocomposite with 15% ZnO content</i>	101
<i>Figure III.3b. SEM image of PMMA/ZnO nanocomposite with 5% ZnO content</i>	101
<i>Figure III.4. Spectres d'absorption UV-visible de films nanocomposites PMMA et PMMA / ZnO (10%) et le spectre de différence</i>	102
<i>Figure III.5.a. Spectre d'absorption FTIR, film de PMMA/ ZnO contenant 5% de ZnO.</i>	103
<i>Figure III.5.b. Spectroscopie FTIR, des films de PMMA / ZnO contenant 1 à 10% de ZnO.</i>	103
<i>Figure III.6. Thermogrammes DSC de nanocomposites PMMA et PMMA / ZnO avec la teneur indiquée en ZnO</i>	104
<i>Figure III.7. Thermogrammes TGA (en haut) et dTGA (en bas) de films nanocomposites de PMMA / ZnO contenant 0, 1 et 15% de ZnO</i>	105
<i>Figure III.8. Courbe dTGA expérimentale et simulé pour le PMMA vierge (haut), courbe TGA expérimentale et calculée pour le PMMA vierge (bas)</i>	110

CHAPITRE III

III.1. Les nanocomposites

III.1.1. Définition

Les matériaux nanocomposites sont considérés comme des matériaux du 21^{ème} siècle. Ils sont élaborés dans le but de disposer d'un caractère unique avec la combinaison de propriétés qui manquent dans les composites classiques. Ils sont apparus comme des solutions appropriées, pour surmonter les limites des composites; tout en trouvant des solutions à des problèmes de préparation et de synthèse, liés au contrôle de la composition élémentaire et de la stœchiométrie. La compréhension générale de ces propriétés est encore à atteindre, même si la première inférence sur celles-ci a été signalée dès 1992 [1].

III.1.2. Définition de nanocomposites

- (1) Les nanocomposites sont des composites dans lesquels une des dimensions doit être dans la gamme nanométrique ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$)
- (2) Matériaux résultant de mélanges multiphasiques dont la répartition en taille caractéristique est voisine de la centaine de nanomètres, voire inférieure [1-4].

Et comme les dimensions atteignent le nanomètre, les interactions au niveau des interfaces de phase deviennent largement améliorées, et ce qui est important pour améliorer les propriétés des matériaux [5]

Les nanocomposites sont considérés comme des matériaux prometteurs pour différentes applications telles que la catalyse, les batteries organiques, l'électronique et l'optoélectronique. La présence de nanoparticules dans le polymère souvent modifie les propriétés de la matrice polymérique de manière significative. souvent une amélioration des conductivités électrique et thermique sont observés. Les propriétés mécaniques (par exemple, ténacité, module et résistance aux rayures) ainsi que, les propriétés optiques sont obtenus [2, 5]. Les dimensions nanométriques induisent une grande surface spécifique et une distance inter-particulaire faible qui sont responsables du changement de comportement des nanocomposites par rapport à la matrice pure [6].

III.2. L'intérêt des nanocomposites

Les matériaux composites sont constitués d'un assemblage d'au moins de deux phases. La synergie entre ces phases distinctes peut donner des propriétés qu'individuellement chaque élément ne possède pas. Ces matériaux sont formés d'une matrice et d'un renfort. La matrice peut être constituée d'une matière métallique, céramique ou polymère (thermoplastique, thermodurcissable et ou/ élastomère). Le renfort assure la tenue mécanique de la matrice et

peut se présenter sous forme de particules ou de fibres (courtes, longues ou continues). Les matériaux composites peuvent apporter de nombreux avantages fonctionnels: légèreté, résistance mécanique, chimique et thermique, liberté de formes, meilleure isolation électrique et diminution de la perméabilité à la vapeur et au réactifs chimiques [2, 7].

Aujourd'hui, les nanocomposites offrent de nouvelles opportunités technologiques et commerciales pour tous les secteurs de l'industrie, en plus d'être amis à l'environnement [7]. Les propriétés physiques du polymère de base sont affectées par de nombreux facteurs, notamment la taille de la charge, la répartition de la taille, le rapport d'aspect, le degré de dispersion et d'orientation dans la matrice et, enfin, l'adhésion à l'interface charge-matrice [2].

III.3. Classification des nanocomposites

Comme dans le cas de microcomposites, les matériaux nanocomposites peuvent être classés en fonction de leurs matériaux de matrice, dans trois catégories différentes comme le montre le **Tableau III.1**.

- Nanocomposites à matrice métallique (MMNC)
- Nanocomposites à matrice céramique (CMNC)
- Nanocomposites à matrice polymère (PMNC).

Tableau III.1: Différent types des nanocomposites.

Classe	Exemples
Métallique	Fe-Cr/Al ₂ O ₃ [8], Co/Cr [9], Fe/MgO/Si [10], Mg/CNT [11]
Céramique	Ni/Al ₂ O ₃ , Ni-La/ Al ₂ O ₃ [12], Na ₂ O-CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ , Al ₂ O ₃ /SiO ₂ [13]
Polymère	PP/Organoclay nanocomposites [14], polyester/TiO ₂ [15], polymère/ZnO.

III.3.1. Nanocomposites à matrice métallique (MMNC)

Les nanocomposites à matrice métallique (MMNC) se réfèrent à des matériaux constitués d'un métal ductile ou d'une matrice d'alliage, dans lequel un certain matériau de renfort de taille nanométrique est implanté, ces dernières peuvent conférer des améliorations de propriétés importantes des nanocomposites résultants tels que la force, la rigidité, la conductivité, etc. [16-18]. Ainsi, les nanocomposites à matrice métallique sont appropriés pour la production de matériaux à haute résistance. Ils montrent un extraordinaire potentiel

d'applications fonctionnelles et structurelles dans de nombreux domaines, tels que l'aérospatiale, l'industrie automobile et le développement de matériaux de structure [19].

Différents types de métaux, principalement Al, Mg et Cu, ont été employés pour la production de composites renforcés par des particules de nanocéramique, tels que des carbures, des nitrures, des oxydes ainsi que des nanotubes de carbone [20].

III.3.2.Nanocomposites à matrice céramique (CMNC)

Les céramiques sont habituellement fragiles et facilement fracturés comme conséquence de la propagation de la fissure. Pour rendre la céramique appropriée pour des applications d'ingénierie, par l'incorporation d'une phase métallique ductile ou d'une autre dans la matrice céramique. Cela conduit à une amélioration des propriétés mécaniques, telles que la dureté et la ténacité à la rupture, qui se produisent en raison de la relation entre les phases, la matrice et le renfort, au niveau des limites de phase à travers le matériau [21].

III.3.3.Nanocomposites à matrice polymère

Une densité faible, une résistance raisonnable, une bonne flexibilité, une facilité de mise en œuvre se sont les propriétés qui donnent aux polymères, l'attribution d'être un matériau polyvalent. Le choix de la matrice de polymère est également en fonction des applications La recherche continue pour aboutir à de nouveaux matériaux polymères aux propriétés améliorées. Cependant, leur mélange n'a entraîné qu'une amélioration marginale des propriétés physiques qui étaient encore inadéquates, pour des applications d'ingénierie. Ainsi, pour améliorer la résistance et la rigidité des matériaux polymères, différents types de charges organiques et inorganiques ont été utilisés. Il a été observé que la résistance et la rigidité du polymère thermodurcissable renforcé de fibres longues sont comparables aux métaux à une fraction de leur poids. À la suite de quoi ces matériaux ont été utilisés dans les avions et dans les équipements sportifs [22, 23].

Une approche très efficace pour améliorer les propriétés mécaniques des nanocomposites consiste à ajouter des fibres, des trichites, des plaquettes ou des particules en renfort à la matrice de polymère. Par exemple, les polymères ont été renforcés de plusieurs composés inorganiques, soit synthétiques ou naturels, afin d'augmenter la résistance à la chaleur et aux chocs, l'inflammabilité, la résistance mécanique. Et diminuer la conductivité électrique, la perméabilité aux gaz par rapport à l'oxygène et la vapeur d'eau [21]. Par exemple, une amélioration de la stabilité thermique du PMMA est observée par l'ajout des oxydes métalliques TiO_2 , (oxyde de fer (III)) Fe_2O_3 et (alumine) Al_2O_3 [24, 25].

Les polymères peuvent être améliorés tout en gardant leur nature légère et ductile.

III.4.Méthodes de transformation des nanocomposites polymères

De nombreux procédés ont été décrits pour la préparation des nanocomposites polymères. La littérature évoque l'existence de trois méthodes principales pour synthétiser un nanocomposite à matrice polymère :

III.4.1. Polymérisation in situ

Cette méthode consiste à synthétiser des nanocomposites par une réaction de polymérisation d'un monomère.

III.4.2. Mélange à l'état fondu

L'addition de la charge d'une façon directe dans le polymère fondu repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu après dispersion de la charge. Le domaine de température de mise en œuvre du polymère chargé doit être choisi en-dessous des températures de dégradation du polymère et des charges. De par sa simplicité et sa rentabilité, cette méthode est la plus utilisée dans le domaine industriel.

III.4.3 Voie solvant

Cette méthode repose sur la possibilité de disperser les charges dans un solvant dans lequel le polymère est soluble: le PMMA est d'abord solubilisé dans un solvant, puis les NPs sont ajoutés et dispersés par agitation mécanique ou par ultrasons et le solvant est finalement évaporé [23].

Tableau III.2. Avantages et inconvénients des méthodes de transformation des systèmes de nanocomposites à base de polymères [26]

Procédé	Avantages	Inconvénients
Mélange en solution	synthèse de nanocomposites intercalés à base de polymères à faible polarité. Préparation de dispersions homogènes de la charge.	L'utilisation industrielle de grandes quantités de solvants
Polymérisation in-situ	Procédure facile, basée sur la dispersion de la charge dans les précurseurs de polymères.	Difficulté de contrôle de la polymérisation, des applications limitées.
Mélange à l'état fondu	Inoffensifs pour l'environnement, l'utilisation de polymères qui ne conviennent pas pour d'autres processus, compatibles avec les processus de polymères industriels.	Des applications limitées à des polyoléfines, qui représentent la majorité des polymères utilisés.

III.5 Structure des nanocomposites

La particularité des nanocharges par rapport aux charges inorganiques micrométriques classiques et leur très grande surface spécifique. Cette dernière qui confère aux composites une très grande surface d'interactions, ces interactions sont (physiques, ioniques, chimiques), entre polymère-charge d'une part, nanocharge- nanocharge et polymère-polymère d'autre part, ainsi que leurs forces interactions appropriés qui développent la morphologie du nanocomposite final.

L'arrangement spatial des nanocharges au sein du composite peut se définir sur la (**Figure III.1**).

-agrégation ou agglomération: qui dépend essentiellement des interactions physico-chimiques entre les particules inorganiques.

-dispersion: qui traduit si les particules inorganiques sont physiquement séparées (isolées) les unes des autres ou non.

-distribution: qui quantifie l'homogénéité globale du composite en évaluant la capacité des nanocharges (isolées ou non) à occuper le volume de la matrice dans son ensemble.

Ainsi, certains nanocomposites peuvent présenter une bonne distribution mais une mauvaise dispersion (**Figure III.1-a**), une mauvaise distribution mais une bonne dispersion (**Figure III. 1-c**), une mauvaise distribution et une mauvaise dispersion (**Figure III.1-b**) ou, une bonne distribution et une bonne dispersion (**Figure III.1-d**), ce qui est souvent recherché [27].

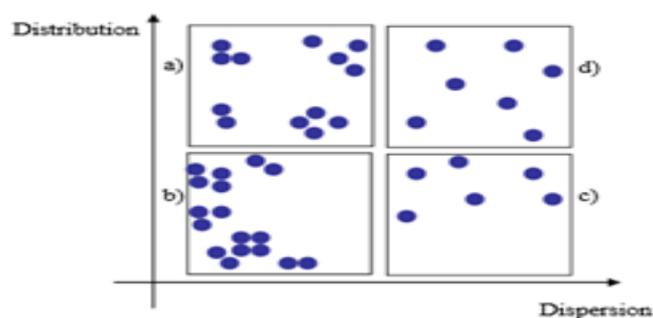


Figure III.1. Présentation schématique des différentes structures des nanocomposites: a) bonne distribution et mauvaise dispersion, b) mauvaise distribution et mauvaise dispersion, c) mauvaise distribution et bonne dispersion, d) bonne distribution et bonne dispersion[1].

III.6. Les propriétés des nanocomposites à matrice polymère

Dans l'ensemble des propriétés de composites de polymères sont déterminées par les propriétés du polymère, y compris la structure, le poids moléculaire, et des propriétés de surface de la charge, y compris la morphologie et de leur capacité à interagir. Interaction interfaciale entre les deux composants permet un transfert efficace des contraintes de la matrice continue de polymère pour les charges dispersées. Les propriétés des composites de polymère sont également dominées par le rapport entre le polymère et la particule de charge. Les structures globales des particules dans la matrice polymère, y compris les interactions inter-particulaires, tels que l'agrégation et l'agglomération, ainsi que la dispersion des particules ont également une grande influence sur les caractéristiques globales de composites [28]. Lorsque les nanocomposites sont conçus, il faut prendre en compte la tendance de trouver les propriétés optimales pour des applications spécifiques [29], car ils ont montré une amélioration des propriétés mécaniques, thermiques et électriques. Cependant, les propriétés précitées de nanocomposites résultants ne sont pas toujours améliorées. Par exemple, si une propriété a changé pour le mieux, une autre propriété change pour le pire [29].

III.6.1 Propriétés rhéologique

Les travaux sur le comportement rhéologique des nanocomposites c'est à dire le comportement viscoélastique macroscopique ont souvent permis de mieux appréhender les structures et les relations responsables du renforcement des polymères par les particules [30].

III.6.2 Propriétés mécaniques

La raison principale d'incorporer des particules inorganiques dans des matrices polymères est de produire un produit ayant des propriétés mécaniques améliorées (notamment résistance à la traction, à la flexion, la dureté, la rigidité) [31]. A titre d'exemple, la dispersion de nanoparticules métalliques au sein d'une matrice polymère permet d'améliorer ses propriétés mécaniques en le comparant avec le polymère vierge. De plus, les nanoparticules ne diffusent pas la lumière de façon significative. Il est donc possible d'obtenir des nanocomposites possédant des propriétés mécaniques ou encore électriques améliorées tout en maintenant leurs propriétés optiques comme la transparence. Il n'est alors plus nécessaire de faire face à des compromis comme dans le cas des charges de taille micrométrique où une amélioration des propriétés mécaniques ne pouvait se faire qu'au détriment d'une dégradation des propriétés optiques [32].

III.6.3 Propriétés optiques

La taille des nanoparticules inorganiques comme nano-charges est un facteur important qui affecte de nombreuses propriétés et les applications des PINC optiques, exemples d'application de l'absorption de lumière, y compris UV et la couleur (d'absorption de la lumière visible), photoluminescence (PL), extrême indice de réfraction (RI).

Les absorbeurs inorganiques d'UV, d'autre part, ont photostabilité élevée et sont donc d'une grande intérêt comme additifs pour polymères. Une grande transparence dans le domaine visible et une absorption forte dans le domaine de l'UV proche sont nécessaires pour la plupart des applications sur l'absorption des UV, par exemple, les matériaux inorganiques les plus prometteurs de taille nanométrique sont ZnO et de TiO₂ [33].

III.6.4. Propriétés thermiques

Pour des applications de structure à des températures élevées, la stabilité dimensionnelle de faible coefficient de dilatation thermique de ces nanocomposites est également très importante. Yu et Col.[34] ont montré que le nanocomposites à base de nitrure d'aluminium et PS nanocomposite (AlN), leur conductivité thermique a augmenté avec l'augmentation de la teneur en charge. La diffusivité thermique des composites diminue légèrement lorsque la température augmente dans la plage d'essai. Wang et Col.[35] ont montré que les nanocomposites de PMMA / SiO₂ et de PMMA / ZrO₂, préparés par un procédé sol-gel. leurs températures de décomposition thermique ont été améliorées d'une façon remarquable, parce que la structure de réseau entre les composants inorganiques et organiques permet de réduire la mobilité des chaînes de polymère, et des composants inorganiques d'où ils peuvent retarder l'attaque des radicaux libres [36].

III.7. Les applications des nanocomposites à matrice polymère

Les applications des nanocomposites à matrice polymère comprennent des applications optiques, magnétiques, mécaniques, catalyse, électrochimiques, électriques, thermiques et biomédicales.

III.7.1. En mécanique

Le matériau de construction est un domaine d'application important des PINC où les plastiques industriels sont toujours choisis comme la matrice de polymère et les minéraux argileux comme des nanocharges.

III.7.2. En optique

les pigments absorbant les UV organiques sont largement utilisés comme additifs à des polymères pour préparer des revêtements de protection aux UV [37].

III.7.3. Autres applications [38].

1- Barrières de gaz pour les bouteilles en plastique, des emballages et d'articles de sport

2- Systèmes et capteurs de stockage d'énergie

3- Verre et membranes optiques

4- Produits à faible inflammabilité : Sièges d'auto (dures mousses), films d'emballage, textile, chiffons, des revêtements de surface pour de nombreux produits sidérurgiques, des peintures

5- Electronique et secteurs de l'automobile

6- Revêtement

III.8. Nanocomposites PMMA / ZnO

III.8.1. Introduction

Au cours des dernières années, le monde s'intéresse de plus en plus à la utilisation potentielle de nanocomposites à base de polymères dans diverses applications domestiques et industrielles [39-45], en raison de leur propriétés [46-53]

Les nanocomposites polymère / nanotubes et polymère / nanoclay ont fait l'objet d'une étude approfondie. Cependant, une attention particulière a été accordée aux autres nanoparticules, en particulier aux charges nanométriques telles que le TiO_2 et le ZnO . Plusieurs publications ont paru ces dernières années, y compris les nanocomposites de poly (méthacrylate de méthyle) / ZnO .

Ce matériau montre une variété d'applications telles que la catalyse, [54,55] détection de gaz, [56] traitement des eaux usées, [55] ingénierie tissulaire, [57] résine antifongique et résine à base de prothèse dentaire, [58-61], films de protection contre les rayons UV [62-64], transport d'électrons dans les OLED [65] et des dispositifs de mémoire transparents [66], entre autres.

Les chercheurs ont proposé diverses méthodes pour préparer des nanoparticules de ZnO et nanocomposites de PMMA / ZnO . En mettant, l'accent sur de l'environnement les techniques de précipitation chimique [67, 68] ont été signalés pour la synthèse de nanocristaux de ZnO mono-dispersés. [69, 70]

Ensuite, la préparation des nanocomposites peut être effectuée par polymérisation in situ du méthacrylate de méthyle, [71-74] dans une croissance in situ de nanocristaux de ZnO [75] Le mélange à l'état fondu [76] ou par la méthode de mélange / coulée en solution qui est souvent utilisée.

Dans ce travail, nous présentons une contribution pour comprendre la relation structure / propriétés des nanocomposites PMMA / ZnO. Ainsi, nous adoptons une simple technique de précipitation chimique pour la synthèse de ZnO nanoparticules [68] .

D'abord, le précurseur d'acétate de zinc a été mis à réagir avec du méthanol pour former un alcoolate de zinc. Ensuite, le ZnO précipité a été obtenu par réduction de l'alcoolate de zinc avec du sodium hydroxyde. Par la suite, le chloroforme a été utilisé comme solvant afin de réaliser le mélange de PMMA et de ZnO. Finalement, le mélange a été coulé pour obtenir les films nanocomposites. La structure et la dégradation thermique de ce matériau ont été également étudiés à la fin de ce chapitre.

III.8.2.Partie expérimentale

III.8.2.1.Matériaux

L'acétate de zinc dihydraté Zn ($\text{CH}_3\text{CO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), méthanol, NaOH et le chloroforme provenaient de Sigma-Aldrich. PMMA (LG PMMA EG920) a été gracieusement fourni par l'ENPC, une entreprise de plastiques locale (Chlef). Tous les produits chimiques ont été utilisés tels quels sont obtenus, sans purification.

III.8.3.Méthodes de synthèse et d'élaboration

III.8.3-a. Synthèse de nanoparticules de ZnO

Des nanoparticules de ZnO ont été obtenues par précipitation chimique. [68] Une solution aqueuse de 1 M d'acétate de zinc dihydraté et du méthanol 2 M a été mélangée dans un bécher et agitée pendant 30 minutes à température ambiante. Ensuite, une solution de NaOH 1 M a été ajoutée goutte à goutte au mélange sous agitation vigoureuse, à la fin on aboutit à la formation d'une solution colloïdale.

Ensuite, le mélange a été doucement agité pendant plusieurs heures. à température ambiante, jusqu'à l'obtention d'un précipité blanc. Le résidu, supposé être des nanoparticules de ZnO, était recueilli par simple filtration, lavé plusieurs fois à l'eau distillée, séché à l'étuve pendant 24h à 70°C puis calciné à 400°C pendant 3h.

III.8.3-b Elaboration du nanocomposites PMMA / ZnO

Des nanocomposites PMMA / ZnO ont été préparés en solution par coulée. La poudre de ZnO synthétisée a été dispersée dans du chloroforme pendant 3h sous agitation magnétique. La dispersion obtenue a été ajoutée à une solution de PMMA / chloroforme pour obtenir 1, 2, 4, 5, 10 et 15% en poids de mélanges PMMA/ ZnO. Après avoir agité la solution pendant 24h, le mélange a été déposé sur des plaques en verre. Et on a laissé le solvant

s'évaporer à l'air libre pendant 24h. Les films obtenus ont ensuite été séchés sous vide. pendant plusieurs jours pour assurer l'élimination complète du solvant.

III.8.4.Méthodes de caractérisations

Les diffractogrammes des rayons X (XRD) ont été enregistrés en utilisant un Diffractomètre Bruker D8 Advance avec source de CuK_α ($\lambda=1,54056 \text{ \AA}$) dans l'intervalle de $2\theta= 10\text{-}60^\circ$. Les spectres d'Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des films

nanocomposites et de la pastille de ZnO / KBr ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre 2358 Perkin-Elmer. Dans la gamme de $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

Les spectres UV-visible ont été mesurés à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer. L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée à l'aide d'un instrument 822e Mettler Toledo. Sous atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/ \text{min}$, à partir de la température ambiante à 600°C .

La morphologie de la surface a été examinée à l'aide un microscope électronique à balayage Hitachi SU8000.

III.8.5.Résultats et discussions

a-Analyse structurale par DRX

Les nanocomposites PMMA / ZnO ont été caractérisés par la diffraction des rayons X afin d'identifier les différentes phases de la structure de ce matériau. La Figure III.1 présente les diagrammes des rayons X des films nanocomposites, chargés avec 1, 4, 5, 10 et 15% en poids des nanoparticules de ZnO. On constate un pic assez large de la phase amorphe à 13 cm^{-1} est attribué à la matrice de PMMA alors que les nanoparticules de ZnO, présentent plusieurs pics de diffraction marqués dans la gamme de 2θ entre $30^\circ\text{-}60^\circ$. Les réflexions de Bragg correspondantes sont observées à 31,95, 34.63, 36.45, 47.74 et 56.81, indexées selon les plans hkl (100), (002), (101), (102) et (110), respectivement. et qui sont en cohérence avec la structure hexagonale wurtzite précédemment rapportée dans (JCPDS 36-1451).

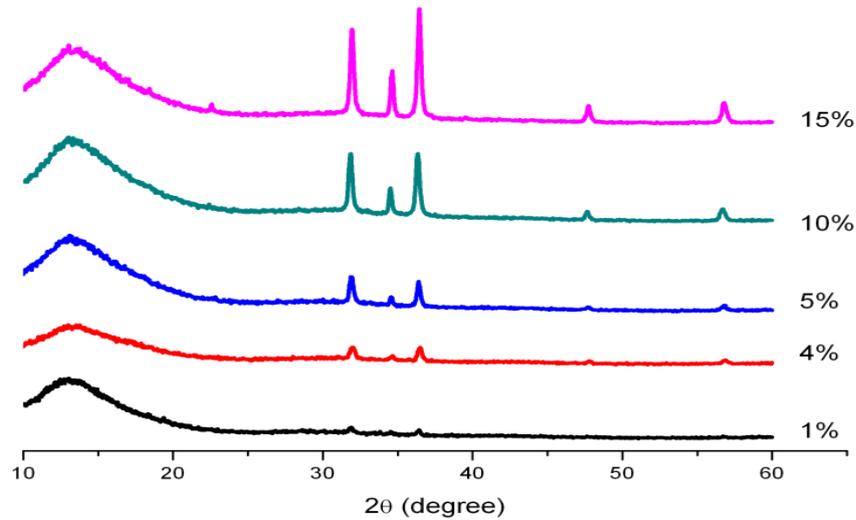


Figure III.2 Diagrammes XRD des films nanocomposites PMMA/ ZnO

On a trouvé que les paramètres de réseau de ZnO étaient de 3,233 Å, 5.178 Å, 1.602 et 46.858 Å³ pour c , a , c/a et V , respectivement, comparables aux valeurs rapportées. [62, 67]

En supposant que les particules de ZnO soient de forme sphérique, leur taille moyenne a été estimée par la formule de Debye-Sherrer, indiquée ci-dessous:

$$\tau = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}} \quad III.1$$

Où τ est le diamètre de la particule, λ est la longueur d'onde de rayonnement CuK, ($\lambda = 1,5405$ Å), β est le FWHM en radians et θ_{β} est l'angle de diffraction en degré.

Le tableau III.3 résume les données DRX des nanocomposites à 15% en poids en ZnO dans le PMMA, utilisées pour calculer la taille des nanoparticules de ZnO. On se base sur la FWHM du pic le plus intense situé à 36,45 (101), la taille de particule de cet échantillon s'est avérée être 23,9 nm. Ceci est très proche de la valeur de 26,1 nm rapportée par Sahai et Col. [68], affirmant la reproductibilité de la méthode de synthèse contrairement à la synthèse sol-gel.

Tableau III. 3 Calcul de la taille des nanoparticules par la formule de Debye-Sherrer

$2\theta_{\beta}$ (degre)	hkl	β (rad)	τ (nm)
31.95	100	0.0054	25.16
34.63	002	0.0040	34.28
36.45	101	0.0057	23.93
47.74	102	0.0049	27.53
56.81	110	0.0064	23.35

b. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée pour explorer la morphologie des films de PMMA / ZnO et de vérifier la dispersion des nanoparticules dans la matrice polymérique. Le MEB de la coupe transversale des films de nanocomposites PMMA / ZnO contenant, respectivement 15 et 5% en poids de ZnO dans les Figures III.3.a et b.

Les images révèlent que les particules inorganiques de ZnO forment des agrégats de plusieurs microns dans la phase organique lorsque la teneur en ZnO atteint 15% en poids. Cependant, une meilleure dispersion était obtenue avec 5% en poids de ZnO, comme le montre la Figure III.3.b. La différence dans la nature chimique des composants du mélange et la concentration élevée en ZnO sont à l'origine de la tendance du ZnO à s'agglomérer. Cela pourrait être surmonté par modification de surface pour diminuer l'énergie de surface des nanoparticules [54, 77-80].

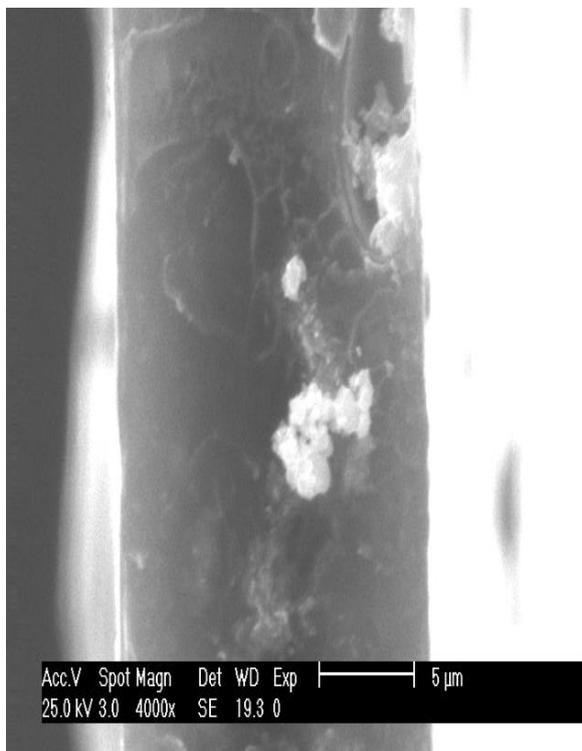


Figure III.3.a: SEM image of PMMA/ZnO nanocomposite with 15% ZnO content

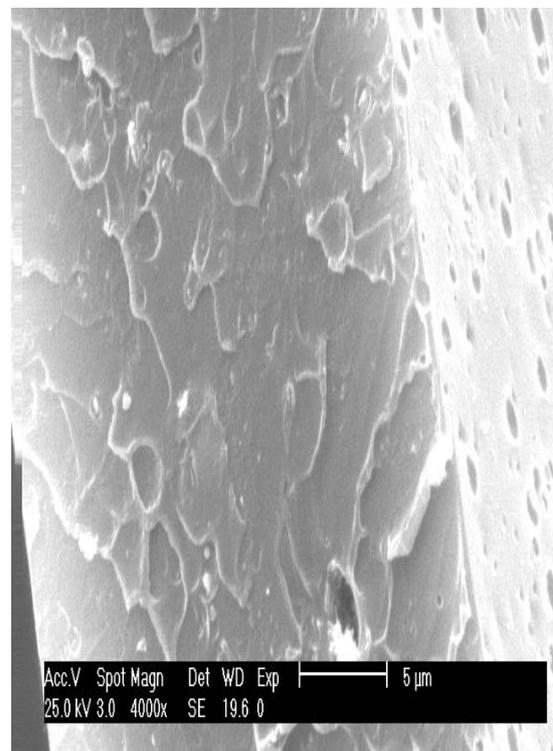


Figure III.3.b: SEM image of PMMA/ZnO nanocomposite with 5% ZnO content

c. Analyse UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible du PMMA, PMMA / ZnO des film de nanocomposites contenant 10% en poids de ZnO et le spectre de différence sont présentés dans la Figure III.4. La différence de spectre a été obtenue en soustrayant les deux spectres. Tous les échantillons montrent une forte bande d'absorption de 240–250nm à la suite de la

transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du carbonyle présent dans le groupe latéral de la chaîne PMMA. De plus, aucune bande d'absorption n'est observée dans la région visible (supérieure à 400nm) pour le polymère pur et son nanocomposite à la fois. Cependant, on observe un pic dans le spectre d'absorption du film de PMMA / ZnO dans la gamme des 300 à 400nm. C'est celui du ZnO. Le spectre de différence, illustré dans la Figure III.4, met en évidence la bande d'absorption typique d'exciton des particules de ZnO à 362nm. Il a été rapporté que le ZnO en vrac absorbe à la longueur d'onde de 380nm provient du transfert d'électrons de valence vers la bande de conduction. Le décalage bleu observé (362nm dans notre cas est dû à l'effet du confinement quantique), confirme en outre que les particules obtenues sont de taille nanométrique [81].

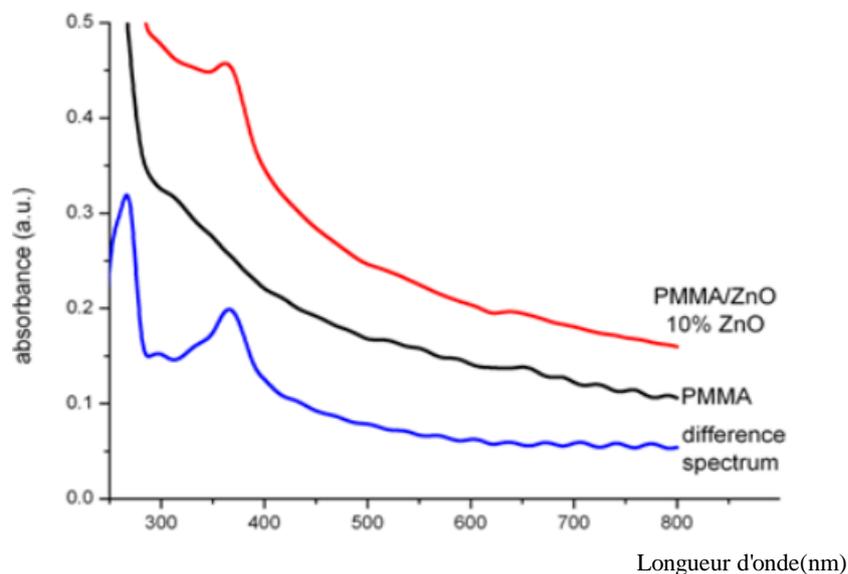


Figure III.4. Spectres d'absorption UV-visible de films nanocomposites PMMA et PMMA / ZnO (10%) et le spectre de différence

d .Analyse par spectroscopie FTIR

Le spectre d'absorption FTIR du PMMA / ZnO avec 10% en poids du contenu en ZnO est présenté dans la Figure III.5. Tous les pics caractéristiques du PMMA sont présents [82]. Les bandes d'absorption qui apparaissent à 2996, 2951 et 2841 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'étirement de la liaison C–H. On remarque, le groupe carbonyle C=O qui absorbe à 1728 cm^{-1} . De plus, les bandes à 1485 et 1449 cm^{-1} sont attribuées à la vibration de cisaillement CH_2 . Les vibrations d'étirement de la liaison C–C–O. apparaissent à 1271 et 1242 cm^{-1} et celle de la liaison C–O–C se dévoile à 1192 et 1150 cm^{-1} . On aperçoit, les bandes

figurant à 989, 841 et 753 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux vibrations de balancement O-CH₃, CH₂ et les vibrations d'étirement C-C.

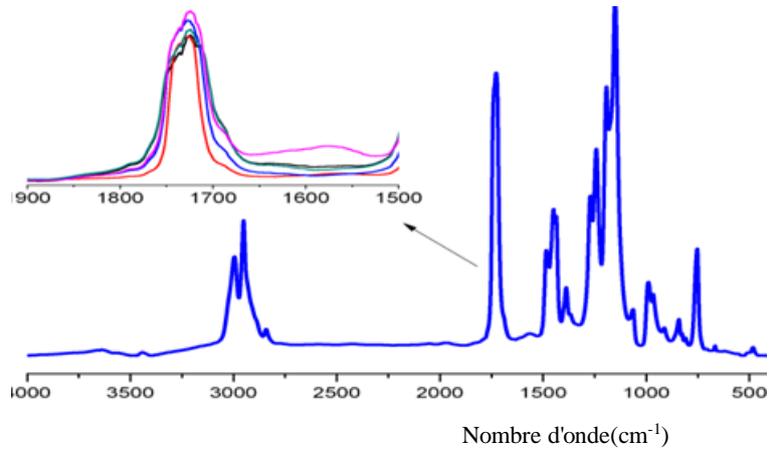


Figure III.5.a. Spectre d'absorption FTIR, film de PMMA/ ZnO contenant 5% de ZnO.

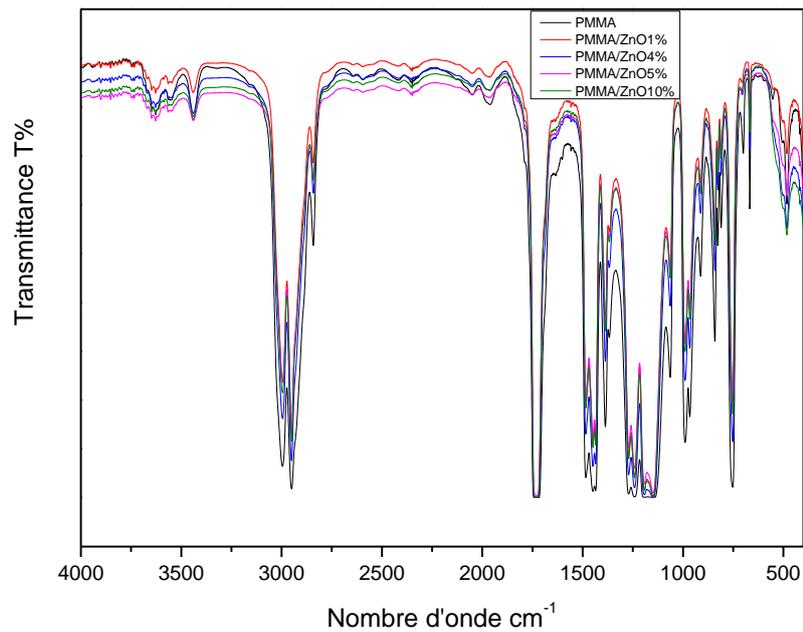


Figure III.5.b. Spectroscopie FTIR, des films de PMMA / ZnO contenant 1 à 10% de ZnO.

La Figure III.5.a montre la région carbonyle du spectres FTIR de films nanocomposites PMMA / ZnO avec différents pourcentage en ZnO. On peut voir clairement que l'absorption de la bande qui se présente à 1730 cm^{-1} se manifeste par un élargissement par rapport au PMMA pur [82]. Ceci peut être expliqué par la possibilité d'avoir des interactions de liaison hydrogène impliquant les groupes carbonyle de l'ester du PMMA et les groupements

hydroxyles présents à la surface des particules de ZnO. Ces interactions sont favorables pour induire une bonne compatibilisation entre le polymère et l'agent inorganique, et contribuer à la fois à la stabilité du mélange entre le PMMA et le ZnO à l'interface.

e. Les analyses thermiques

✚ Calorimétrie à balayage différentiel (DSC) de nanocomposites PMMA / ZnO

Comme le montre la Figure III.6, le nanocomposite PMMA / ZnO dévoile deux températures de transition vitreuse montrant un matériau à deux phases distinctes. Une étape endothermique majeure à 65°C qui reste inchangée quelle que soit la teneur en charge. Ainsi, une deuxième étape endothermique mineure est à peine détectée dans la plage de température de 125 à 130°C qui augmente avec le pourcentage de ZnO dans les nanocomposites. Ceci est peut être dû à l'existence d'un obstacle qui empêche la mobilité des chaînes de polymères au voisinage des nanoparticules d'oxyde métallique. Or, le matériau est composé d'une de matrice de PMMA souple et d'amas de chaînes polymériques moins souples enveloppant les particules dures de ZnO.

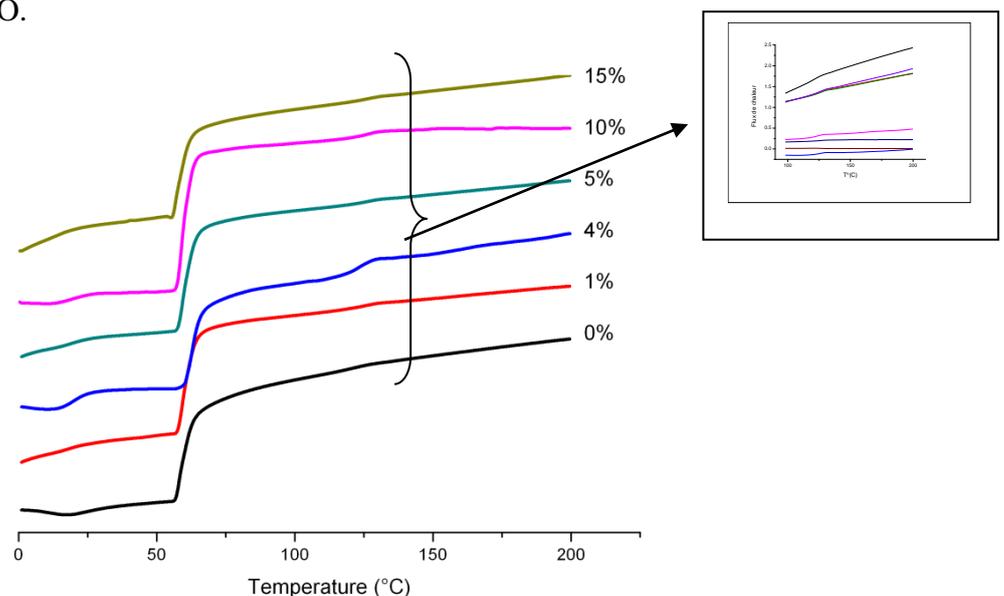


Figure III.6. Thermogrammes DSC de nanocomposites PMMA et PMMA / ZnO avec la teneur indiquée en ZnO

Dai Prè et Col. [83] ont rapporté la présence de deux Tg distinctes pour les nanocomposites PMMA / ZnO prévues des domaines distingués de composés de chaînes de PMMA avec différentes conformations. Une Tg comprise entre 60 et 70° C qui est peut être liée aux domaines dans lesquels la majorité des chaînes polymères avaient une conformation isotactique. Cependant, la valeur de Tg la plus élevée a été attribuée aux domaines des chaînes polymères en supposant des conformations iso (25%), syndio (40%) et

hétérotactiques (35%). D'où, la présence de la charge inorganique au sein des phases est à l'origine de cette distribution conformationnelle différente conduisant à deux Tg distinctes.

Analyse thermogravimétrique TGA et dTGA de PMMA / ZnO nanocomposites

Les films ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique. La Figure III.7 décrit les thermogrammes TGA et dTGA de PMMA/ Nanocomposites de ZnO avec une teneur en ZnO de 0, 1 et 15% en poids pour illustration.

Qualitativement, on peut voir que les nanocomposites contenant du ZnO sont plus stables thermiquement que le PMMA vierge. Bien que, tous les échantillons montrent un comportement thermique similaire présentant trois stades de dégradation, déduits des trois pics apparaissant dans les courbes dTGA.

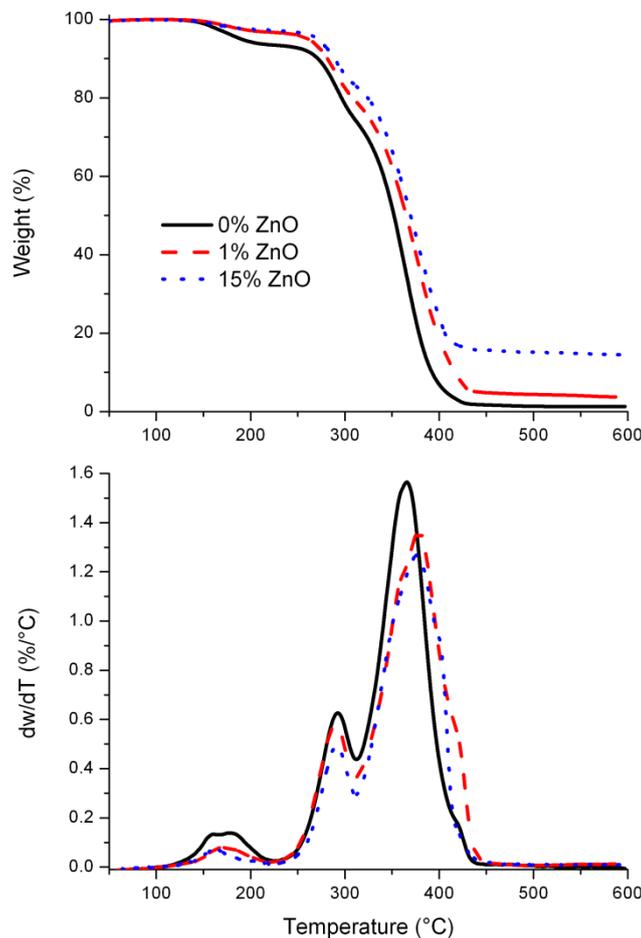


Figure III.7 Thermogrammes TGA (en haut) et dTGA (en bas) de films nanocomposites de PMMA / ZnO contenant 0, 1 et 15% de ZnO

La littérature sur le PMMA et ses composites montre un comportement de dégradation avec plusieurs étapes. Dans la première étape de cette étude, la transition thermique se situe dans l'intervalle allant de 120 à 225°C, et pourrait être attribuée au clivage des faibles liens tête à

tête, formés au cours du processus de terminaison par combinaison. Cette étape se chevauche avec la libération de composés volatils du solvant restant et de l'eau absorbée. La deuxième transition thermique est observée entre 225°C et 315°C, provoquée par la scission des groupements vinyles terminaux formés au cours du processus de terminaison par dismutation. Enfin, la décomposition aléatoire de la chaîne linéaire du polymère se situe entre 315 et 450°C et c'est l'étape majeure de la dégradation.

Le Tableau III.4 résume les données thermogravimétriques du nanocomposite PMMA / ZnO. Les résultats indiquent une nette amélioration de la stabilité thermique du PMMA lors du mélange du polymère avec des nanoparticules de ZnO. Au début, la dégradation des nanocomposites PMMA/ ZnO est retardée d'à peu près de 40-80°C, en comparaison avec le PMMA vierge. En outre, la température de dégradation observée à 50% de dégradation augmente jusqu'à 20°C en incorporant 15% en poids de ZnO dans le PMMA. L'amélioration de la stabilité thermique des nanocomposites PMMA / ZnO est due à une inhibition physique et/ ou chimique sur le mécanisme de dégradation du à l'effet du ZnO [62].

Tableau III.4. Données thermogravimétriques de nanocomposites PMMA / ZnO

ZnO content (%)	5% Température dégradation (°C)	10% Température dégradation (°C)	50% Température dégradation (°C)	Résidu à 600°C (%)
0	190	271	351	1.31
1	261	281	364	3.64
2	243	280	364	3.44
4	232	280	364	4.94
5	280	295	361	3.48
10	268	287	367	8.48
15	270	288	370	14.41

C'était rapporté dans la littérature, que le ZnO a un effet stabilisant ou déstabilisant et ceci en fonction de la concentration, la taille des nanoparticules et l'environnement de fonctionnement (inerte ou oxydant) joue un grand rôle dans cette stabilisation [84,85]. Contrairement, à ce qui était déclaré dans certains articles dans la littérature [85-88], nos résultats sont globalement conformes aux grandes tendances. Cependant, l'amélioration de la stabilité thermique a été obtenue avec l'utilisation d'une faible quantité de ZnO dans les nanocomposites PMMA / ZnO.

Tableau III.5. *Résumé de quelques données tirées de la littérature sur la stabilité thermique des nanocomposites PMMA/ ZnO*

La taille des nanoparticules	quantité (%)	Milieu de mélange ou bien La méthode de préparation	T 50 % (°C)	Ref. N°.
14	0.2	Polymérisation in situ	350 to 375	[85]
28	0.4	In situ curing	303 to 320	[58]
2-5	0.5	DMAc	362 to 375	[84]
4-8	2	DMAc	355 to 377	[62]
5	2	Chloroforme	300 to 350 ¹	[63]
20 and 35	3	Polymérisation In situ	+50 ²	[89]
22-58	4	Polymérisation In situ	326 to 368	[71]
50	10	Par fusion	Pas d'effet sous N ₂ Mais elle augmente 13°C à l'air	[76]
24	15	Chloroforme	351 to 370	Notre travail
10-12	15	In situ de la synthèse de ZnO	265 to 310 ³	[75]
28	15	Polymérisation in situ	388 to 401	[86]
44	40	THF	+60 ⁴ (à l'air)	[87]

1: "Température de dégradation" comme il a été indiqué par les auteurs, 2: Décalage thermique du taux de dégradation maximal, 3: Température du début de la dégradation, 4: Décalage thermique de l'étape de dégradation principale

Le **Tableau III.5** présente quelques données de la littérature sur la stabilité thermique des nanocomposites PMMA / ZnO. Les données présentées montrent que la performance des nanoparticules de ZnO dépendent de plusieurs facteurs tels que la surface par rapport le volume, qui est lié à la taille et à la forme des nanoparticules. De plus, l'influence du mélange thermodynamique des composants solvant-particule-matrice. Ainsi que, la méthode de synthèse du polymère est responsable de la présence de faibles liaisons dans les chaînes de polymère. Ce sont des facteurs qui influencent la préparation du nanocomposites PMMA / ZnO avec une haute stabilité thermique. Cependant, les données rapportées ci-dessus sont brutes et ne reflètent pas la nature complexe du mécanisme de dégradation. En réalité, l'aspect des courbes d'TGA révèle la présence de plusieurs réactions. En conséquence, nous avons utilisé un modèle cinétique proposé par Ferriol et Col. [90] basé sur une méthode d'ajustement des courbes (fitting), en une tentative de faire ressortir les contributions élémentaires multiples du comportement de dégradation. Le modèle de ferriol est destiné à prédire la perte du poids thermique d'un polymère dans n'importe quelle condition expérimentale, les paramètres cinétiques sont déterminés [90] et reposés, sur la loi de cinétique décrivant une seule perte de poids donnée par:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E_a/RT} (1 - \alpha)^n \quad III.2$$

Et en supposant une perte de poids en plusieurs étapes, d'où le taux de conversion est donné par:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = \sum_i r_i [A_i \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right) \left[1 - (1 - n_i) \frac{-A_i R}{\beta (E_{ai} + 2RT)} T \exp\left(\frac{-E_{ai}}{RT}\right)\right]^{\frac{n_i}{1-n_i}}] \quad III.3$$

Où: α est la fraction de masse ayant réagi, β est la vitesse de chauffage, A est le facteur pré-exponentiel, n est l'ordre de réaction, E_a est l'énergie d'activation, r est le coefficient de rendement et i . le pas ième .

Avec la perte de poids R , t et T sont respectivement la constante des gaz parfaits, temps et température. Par conséquent, les paramètres cinétiques pourraient être obtenus pour chaque pic ajusté par l'équation III.3 à la d'TGA expérimentale.

Dans notre cas, trois étapes de dégradation ont été considérées. Les valeurs initiales nécessaires pour le calcul à effectuer ont été évalués à partir de chaque pic individuel en considérant un seul pas dans l'équation III.3. Les résultats de la détermination simultanée des paramètres cinétiques des nanocomposites PMMA / ZnO, en utilisant le modèle de Ferriol sont rassemblés dans le Tableau III.8 Pour la représentation remarquée, la Figure IV.7 (en haut) montre les résultats obtenus. La courbe d'ajustement d'TGA pour le PMMA vierge indique la bonne qualité d'ajustement. En utilisant les paramètres indiqués dans le Tableau III.8, il est possible de simuler la courbe TGA en utilisant l'équation ci-dessous: [90]

$$1 - \alpha = 1 - \sum_i r_i \left[1 - \left[1 - (1 - n_i) \frac{A_i R T^2}{\beta (E_{ai} + 2RT)} \exp\left(-\frac{E_{ai}}{RT}\right) \right]^{\frac{1}{1-n_i}} \right] \quad III.4$$

Tableau III.6. Paramètres cinétiques apparents pour la dégradation thermique des nanocomposites PMMA/ ZnO

Première étape				
Pourcentage ZnO %	Ea KJ/mol	Log A	n	Rendement r
0	107.59±4.32	12.44±0.51	2.18±0.16	0.069±0.002
1	138.42±6.80	16.16±0.80	2.72±0.40	0.034±0.002
2	162.60±3.87	19.22±0.46	3.27±0.30	0.050±0.002
4	143.07±2.92	16.90±0.35	2.90±0.19	0.054±0.002
10	127.81±7.99	15.18±0.96	2.53±0.42	0.030±0.002
15	133.76±8.20	15.92±0.98	2.51±0.48	0.030±0.002
Deuxième étape				
0	194.59±1.84	17.93±0.15	1.20±0.12	0.154±0.001
1	197.41±1.98	18.27±0.17	1.24±0.13	0.137±0.002
2	217.17±1.40	20.11±0.12	1.44±0.10	0.136±0.002
4	230.00±1.22	21.41±0.10	1.28±0.09	0.117±0.001
10	219.16±7.22	20.31±0.56	1.06±0.59	0.098±0.002
15	201.17±13.46	18.59±1.05	~1.00±1.04	0.102±0.002
Troisième étape				
0	150.92±0.72	12.01±0.06	1.31±0.02	0.759±0.002
1	121.97±1.44	9.35±0.11	1.27±0.03	0.814±0.003
2	125.19±1.39	9.61±0.11	1.27±0.03	0.798±0.003
4	127.75±1.14	9.86±0.09	1.19±0.03	0.808±0.002
10	113.04±2.12	8.62±0.17	1.08±0.05	0.843±0.003
15	112.61±1.00	8.58±0.08	0.96±0.03	0.848±0.003

Adj.R2 était égal à 0,997, 0,995, 0,995, 0,998, 0,996 et 0,995 pour des teneurs de 0, 1, 2, 4, 10 et 15% de ZnO dans les nanocomposites PMMA/ ZnO, respectivement

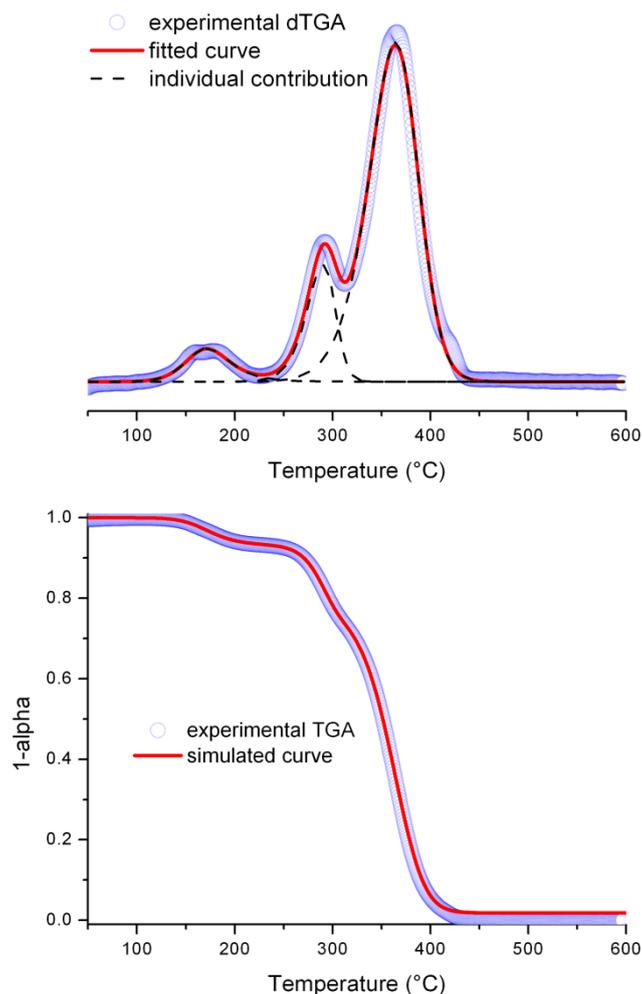


Figure III.7: Courbe dTGA expérimentale et simulé pour le PMMA vierge(haut), courbe TGA expérimentale et calculée pour le PMMA vierge (bas)

Une fois de plus, la Figure IV.7 (en bas) montre l'excellente tendance entre la courbe expérimentale et la courbe simulée pour le thermogramme correspondant au PMMA vierge. L'un des avantages de cette approche est la possibilité d'estimer la contribution de chaque réaction sous-jacente au mécanisme de dégradation globale. Ainsi, on peut voir du Tableau III.8 que les énergies d'activation des nanocomposites PMMA / ZnO sont supérieurs à l'énergie d'activation de PMMA vierge pour la première et la deuxième étapes de dégradation. Cet effet inhibiteur des nanoparticules de ZnO vis-à-vis la dégradation du PMMA est responsable du retard de l'apparition de dégradation de plusieurs dizaines de degrés comme il est représenté dans le Tableau III.6. De façon inattendue, la tendance s'inverse pour la troisième étape. La diminution de l'énergie d'activation du troisième stade indique que les nanoparticules de ZnO ont un effet catalytique de scission aléatoire des chaînes polymériques. A notre connaissance, une seule étude, est venue avec une telle observation. Japic et Col. [85] ont rapporté le double rôle joué par les nanoparticules ZnO, basé sur les calculs des énergies

d'activation iso-conversionnelles libres du modèle. Les auteurs suggèrent que l'effet catalytique emporte sur l'effet stabilisant dans la plage de 0,15 à 0,2% en poids de ZnO dans le nanocomposite. Pourtant, notre étude indique que le ZnO affecte simultanément et inversement sur les réactions successives impliquées dans la dégradation thermique du PMMA, conduisant à une stabilité thermique globale des nanocomposites PMMA/ ZnO.

Bien qu'aucun mécanisme de réaction ne puisse être tiré à partir des paramètres cinétiques, ce comportement pourrait être expliqué par le fait qu'à basse température les particules de ZnO agissent comme des absorbeurs de chaleur [85] ce qui retarde le transfert de chaleur à la matrice polymérique. Cependant, à haute température, les particules de ZnO agissent comme des zones chaudes favorisant la décomposition aléatoire des chaînes linéaires de polymère. Reste que, la balance globale est en faveur d'amélioration de la stabilité thermique du polymère.

III.8.6. Conclusions

Dans ce chapitre on a étudié l'effet du ZnO sur les propriétés structurales, thermiques, optiques et microscopiques des nanocomposites PMMA / ZnO, dans le but de prédire la relation structure / propriétés entre polymère et nanoparticules ZnO.

Les films nanocomposites ont été caractérisés par XRD, SEM, UV-visible et FTIR. Les nanoparticules avec une taille moyenne de 24 nm étaient assez dispersées dans la matrice organique en fonction du pourcentage de ZnO. Les films deviennent protégés contre les rayons UV avec une transparence optique. Éventuellement, les interactions de type liaisons hydrogènes sont présents au niveau de l'interface organique-inorganique. Ces interactions sont favorables pour induire une bonne compatibilisation entre le polymère et l'agent inorganique, et contribuer à la fois à la stabilité du mélange entre le PMMA et le ZnO à l'interface.

Le comportement thermique a été étudié par analyse thermogravimétrique et par DSC. La TGA indique que les nanocomposites PMMA / ZnO sont plus stables thermiquement que le PMMA vierge. La dégradation thermique des nanocomposites de PMMA / ZnO et de PMMA vierge, donne le résultat de trois réactions successives.

L'importance de notre étude réside dans la détermination des paramètres cinétiques de chaque réaction sous-jacente utilisant une méthodologie d'ajustement des pics, dans la limite de la validité de cette approche et de la précision de nos calculs. On pourrait conclure, que les nanoparticules de ZnO inhibent les premiers stades de la dégradation thermique mais favorisent la scission aléatoire de la chaîne polymérique, à un stade ultérieur. La stabilité thermique des nanocomposites PMMA / ZnO est la résultat de l'effet inhibiteur dominant de des nanoparticules de ZnO.

Références bibliographique

- [1] Schadler L.S., Chapitre 2, *Polymer-Based and Polymer-Filled Nanocomposites. Nanocomposite Science and Technology*, 77–153, WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim.(2003)
- [2] Chae D.W .and Kim B .C. *Polym. Adv. Technol.*, 16: 846–850 (2005)
- [3] Roy R, Roy S, Roy D.M., *Materials Letters*. 4,323-328 (1986)
- [4] Lövestam G., Rauscher G., Roebben G., Klüttgen B.S., Gibson N., Putaud J.P. and Stamm H., *Considerations on a Definition of Nanomaterial for Regulatory Purposes*, J R C reference reports, European Union (2010)
- [5] G. Kickelbick, *Prog. Polym. Sci.* , 28, 83 (2003)
- [6] Hess S., Demir M.M., Yakutkin V, Balushev S, *Macromol. Rapid Commun.*, 30, 394–401 (2009)
- [7] Sunkara H.B., Jethmalani J.M., Ford W.T., *Chem. Mater.* , 14, 362-364 (1995)
- [8] Wu H., Guo L., Ma F et al., *Catalysis Science & Technology*, 23 (2019)
- [9] Jansen R., Spiesser A., Saito H., et al., *Phys. Rev. B*,100, 174432 (2019)
- [10] Aung N.N., Chwee W. Goh S., et al., *Corrosion Science*, 52, 5, 1551-1553 (2010)
- [11] Garbarino G. Wang C.Valsamakis I., et al., *Applied Catalysis B: Environmental*, 175, 21-34 (2015)
- [12] Xie J., Fan Xiao Z., Zheng H.,et al., *Key Engineering Materials*, 509 339-345 (2012)
- [13] Xie S., Zhang S., Wang S., et al., *Polymer Engineering and Science*, pp. 1247 (2005)
- [14]. Hao C., Zhao Y., He A., et al, *J Appl Polym Sci* 116 (2010)
- [15] Dos Santosa L.M. , Pandolfo Caronea C.L. , Oliveira Einlofta S.M., et al., *Materials Research*. (2016)
- [16] Jeon I-Y., Baek J.-B., *Materials*, 3, 3654 -3674 (2010)
- [17] Rohatgi P. K., Afsaneh D. M., Schultz B. F., et al., *The Minerals, Metals & Materials Society*, 1515-1524 (2013)
- [18] Ramnath B.V., Elanchezhian C., Annamalai RM., et al., *Reviews on advanced materials science*, 38, 55 (2014)
- [19] Zhang J, Luo S, Gui L., *J Mater Sci* ,32: 1469 (1997)
- [20] Casati R. ; Vedani M., *Metals* 4, 65-83 (2014)
- [21] Choudhary V., Gupta A ., *Carbon Nanotubes-Polymer Nanocomposites*, Siva Yellapalli editor,[https://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites](https://www.intechopen.com/books/carbon-nanotubes-polymer-nanocomposites/polymer-carbon-nanotube-nanocomposites) (2011)
- [22] Schottner G., *Chem Mater* , 13: 342-235 (2001)

- [23] Vriederich.B., thèse de doctorat, *Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement*, Université Paul Verlaine de Metz, France (2011)
- [24] Laachachi A, Cochez M., Ferriol M., et al., *Materials Letters*, 59(1) 36-39 (2005)
- [25] Laachachi A., Cochez M., Leroy E., et al., *Polymers for Advanced Technologies*,. 17(4) 327-334 (2006)
- [26] Augry L, Thèse de Doctorat, *Contrôle des mécanismes d'interactions nanocharge/polymère en milieu solvant : application aux revêtements à base de PVC et de PAI*, Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, France (2011)
- [27] Ann Ver Meer M., Ph.D thesis, *Polymer-mesoporous metal oxides composites*, Iowa State University (2010).
- [28] Althues H, Henle J, Kaskel S., *Chem Soc Rev* ,36: 14,54-65 (2007)
- [29] Loiseau A., thèse de doctorat, , *Elaboration et caractérisation de nanocomposites modèles laponite/polyoxyde d'éthylène*, université de maine (2006)
- [30].Kango S, Kalia S., Celli A., et al., *Progress in Polymer Science*, 38, 8, 1232-1261 (2013)
- [31] Vitoux P, thèse de doctorat, *Élaboration de nanocomposites "nanoparticules métalliques / polymère" en milieux fluides supercritiques*, université bordeaux 1 (2008).
- [32] Gerges T., Thèse de doctorat, *Préparation et étude de nanostructures 1D de nitrure d'aluminium fabriquées par électrofilage* Université Claude BERNARD Lyon 1, (2014)
- [33] Duan G, Zhang C., *Nanoscale Res. Lett.*3,3(3)118–122 (2008)
- [34] Yu H., Guo J., Zhu S., Li Y. Zhang Q . Zhu M., *Mater. Lett.* 74, 247–249 (2012)
- [35] Wang H. T., Xu P., Zhong W., Shen L., & Du Q. G. *Polymer Degradation and Stability*, 87, 319–327 (2005)
- [36] Jiménez Riobóo R.J , De Andrés A., Kubacka A., Fernández-García M., Cerrada M.L., Serrano C. , Fernández-García M., *European Polymer Journal*, 46, 397–403 (2010)
- [37] Nanocompoxis, *Uv/vis/ir spectroscopy analysis of nanoparticles* (2012)
- [38] Anandhan S. and Bandyopadhyay S., *Polymer Nanocomposites: From Synthesis to Applications*, (2011)
- [39] Lu Y., Biswas M. C., Guo Z., et al., *Biosensors and Bioelectronic*, 123, 167–177 (2019)
- [40] Zhou B., Li Y., Zheng G., et al., *J. Mater. Chem. C* 6, 8360–8371 (2018)
- [41] Li Y., Zhou B., Zheng G., et al., *J. Mater. Chem. C* 6, 2258–2269 (2018).
- [42] Guan X., Zheng G., Dai K., et al., *Appl. Mater. Interfaces* 8, 14150–14159 (2016)
- [43] Liu, H., Huang, W., Yang X., et al., *J. Mater. Chem. C*, 4, 4459–4469 (2016)

- [44] Liu H., Dong M., Huang W., et al., *J. Mater. Chem. C* , 5, 73–83 (2017)
- [45] Liu H., Li, Y., Dai, K., et al., *J. Mater. Chem. C*, 4, 157–166 (2016)
- [46] Wang C., Zhao M., Li J., et al., *Polymer*, 131, 263–271 (2017)
- [47] Cui X., Zhu G., Pan, Y., et al., *Polymer*, 138, 203–210 (2018)
- [48] He Y., Yang S., Liu H., et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 517, 40–51 (2018)
- [49] Wu Z., Gao S., Chen L., et al., *Macromol. Chem. Phys.*, 218 (2017)
- [50] Wu Z., Cui H., Chen, L., et al., *Compos. Sci. Technol.* 164, 195–203 (2018)
- [51] Song B., Wang T., Sun H., et al., *Compos. Sci. Technol.* 167, 515–521 (2018)
- [52] Zhao M., Meng L., Ma L., et al., *Compos. Sci. Technol.* 154, 28–36 (2018)
- [53] Gu J., Dong W., Tang Y., et al., *J. Mater. Chem. C* , 5, 6929–6936 (2017)
- [54] Maji P.; Choudhary R. B.; Majhi M., , *J. Non-Cryst. Solids* , 456, 40–48. (2017)
- [55] Di Mauro A.; Cantarella M.; Nicotra G.; et al., *Sci. Rep.*, 7, 40895 (2017)
- [56] Kitture R.; Pawar D.; Rao C. N.; et al N., *J. Alloys Compd.*, 695, 2091–2096 (2017)
- [57] Balen R., da Costa W. V., de Lara Andrade J., et al., *Appl. Surf. Sci.* 385, 257–267 (2016)
- [58] Salahuddin N.; El-Kemary M.; Ibrahim E., *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 15, 448–459. (2018)
- [59] Cierech M.; Wojnarowicz J.; Szmigiel D.; et al, *Mierzwińska-Nastalska, E.*, 18, 31–41 (2016)
- [60] Cierech M., Kolenda A.; Grudniak A. et al., *Int. J. Pharmaceut.*, 510, 323–335 (2016)
- [61] Popovi C D., Bobovnik R., Bolka S., *Mater. Tehnol.* 51, 871–878.(2017)
- [62] Khan M., Chen M., Wei C. et al., *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 117, 1085–1093 (2014)
- [63] Zhang Y.; Zhuang S.; Xu X.; et al., *Opt. Mater.*, 36, 169–172 (2013)
- [64] Zhang Y., Wang X., Liu Y., et al., *J. Mater. Chem.* , 22, 11971 (2012)
- [65] Kandulna, R.; Choudhary, R. B.; Maji, P., *J. Inorg. Organomet. Polym.* 27, 1760, (2017)
- [66] Bhattacharjee S.; Sarkar P. K., Roy N., et al., *Microelectron. Eng.*, 164, 53–58 (2016)
- [67] Kahouli, M., Barhoumi, A., Bouzid, A., et al., *Superlattices Microstruct.*, 85, 7–23 (2015)
- [68] Sahai A., Goswami N., *Method. Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.*, 58, 130–137 (2014)
- [69] Chen Y.-M., Jia H.-W., *Mater. Lett.* 132, 389–392 (2014).

- [70] Nagajyothi P. C., Minh An T. N., Sreekanth T. V. M., Lee J-i., Joo Lee D., Lee K. D., et al., *Mater. Lett.*, 108, 160–163 (2013)
- [71] Poddar M. K., Sharma S., Moholkar V. S. , *Polymer (United Kingdom)* 99, 453–469. (2016)
- [72] Anzlovar A., Crnjak Orel Z., Zigon M. , *Eur. Polym. J.*, 46, 1261–1224 (2013)
- [73] Liu P., Su Z., *J. Macromol. Sci. A* , 45, 131–138. (2016)
- [74] Demir M. M., Memesa M., Castignolles P., et al. , *Commun.*, 27, 763–770 (2006)
- [75] Morselli D., Valentini P., Perotto G., et al. , *Compos. Sci. Technol.*, 149, 11–19 (2017)
- [76] Laachachi A., Ruch D., Addiego F., Ferriol M., et al., *Polym. Degrad. Stab.* , 94, 670–678 (2009)
- [77] Du H.; An Y.; Zhang X.; et al. , *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 19, 810–818.(2019)
- [78] Guo Y., Xu G., Yang X., et al., *J. Mater. Chem. C*, 6, 3004–3015 (2014)
- [79] Zhang Y.; Zhao M., Zhang J., et al , *J. Polym Res.*, 25, 130.(2018)
- [80] Wang X., Liu X., Yuan H., Liu et al. *Mater. Design* , 139, 372–379 (2018)
- [81] Yadav A., Prasad V., Kathe A. A., et al., *Bull. Mater. Sci.*, 29, 641–645 (2006)
- [82] Dazzi A., Deniset-Besseau A., Lasch P., *Analyst*, 138, 4191 (2013)
- [83] Dai Pre` M., Martucci A. J. Martin D, Lavina S., Di Noto, *J Mater Sci* 50:2218–2228 (2015)
- [84] Agrawal M., Gupta S., Zafeiropoulos N. E., et al., *Macromol. Chem. Phys.*, 211, 1925–1932 (2010)
- [85] Japic D., Marinsek M., Crnjak Orel, *ACSI*. 63, 535–543 (2016)
- [86] Khairy M., Amin, N. H., Kamal R., *J. Therm. Anal. Calorim.*, 128, 1811–1824 (2017)
- [87] Hammani S., Barhoum A., Bechelany M. , *J. Mater. Sci.*, 53, 1911–1921 (2018)
- [88] Fateh T., Richard F., Rogaume T. et al., *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 120, 423–433. (2017)
- [89] Viratyaporn W., Lehman R. L, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 103, 267–273 (2011)
- [90] Ferriol M., Gentilhomme A., Cochez M., et al., *Polym. Degrad. Stab.*, 79, 271–281 (2003)

CHAPITRE IV

IV.I. Introduction

Bien que de nombreux polymères ont été utilisés pour préparer des nanocomposites avec ZnO, peu de travaux ont été réalisés sur des mélanges de polymères/ ZnO. On prédit que l'assemblage des blends et d'oxydes métalliques tels que le ZnO, peut conduire à de nouveaux types de matériaux, présentant une haute performance, en combinant les avantages des mélanges de polymères et les avantages des composites. L'addition de ZnO peut améliorer la miscibilité des mélanges polymériques [1] et de nombreuses propriétés physiques telles que les propriétés mécaniques, la stabilité thermique, les propriétés électriques, les propriétés optiques et la diminution de la capacité d'absorption d'eau [2-5], Les films composites PS/PMMA/ ZnO avec une teneur en ZnO de 10% en poids, présentent une forte absorption des UV (environ 94%). Dans le domaine du visible, une large fenêtre d'absorption UV (environ 165 nm) et une haute transmittance (environ 93%) ont été constatés. Ces nanocomposites offrent des perspectives d'application en tant que matériaux de revêtement optiques et de protection contre l'ultraviolet [6].

La présence d'un composant inorganique améliore la ténacité et élargit l'utilisation et les applications des mélanges polymères. Les matériaux composites constitués d'oxyde de zinc et de polymères présentent le mérite de combiner les propriétés avantageuses de l'oxyde de zinc avec la facilité de mise en forme et la flexibilité des polymères [6]. Les nanoblends dépendent fortement de deux paramètres importants:

- L'ajustement des interactions d'interface entre les deux polymères.
- L'obtention d'une morphologie de phase optimisée dépend de la nature intrinsèque et les paramètres des matériaux tels que le taux de viscosité, le taux d'élasticité, la tension inter-faciale, la composition des mélanges et les conditions de mélange telles que la température, le temps, etc.

La compatibilisation est généralement nécessaire pour fournir l'adhérence, éliminer la coalescence avec une morphologie fine et bien dispersée. c'est dans ce but, qu' on a utilisé le ZnO qui peut jouer le rôle d'un comptabilisant entre le polyacétal et le poly(4vinyle phénol).

Des propriétés singulières peuvent être obtenues dans un mélange de polymère lorsque les particules de la phase dispersée ont des dimensions nanométriques.

Un mélange n'est considéré comme un nanoblend que lorsque l'échelle de la phase dispersée dans une matrice est généralement inférieure à 100 nm [1].

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à l'élaboration des nanoblends de polyacétal/ poly(4vinyle phénol)/ ZnO. La caractérisation a été faite par FTIR, ATG, DSC, DRX, et MEB, pour décrire la structure et la morphologie finale du matériau.

IV.2.Synthèse des nanoparticules ZnO

Nous avons utilisé le procédé sol gel pour obtenir la solution colloïdale et puis par un simple recuit on a abouti à la poudre ZnO. A la fin du procédé, la poudre subit un traitement thermique par calcination. La caractérisation a été réalisée par FTIR, UV-Visible, DRX et MEB.

IV.2.1.Matériels:

- ✓ Acétate de zinc dihydraté [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]
Masse molaire: 219,51g/mol
Densité: 1,74 g/ml à 20 °C
Solubilité dans l'eau: 434,78 g/l à 20 °C
- ✓ Ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
Masse molaire: 46.0684g/mol
T ébullition: 79°C
Paramètre de solubilité $\delta = 26\text{MPa}^{1/2}(25^\circ\text{C}) = 11,2 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$
 - ✓ La soude NaOH
 - ✓ PLe poly (4 vinyl phénol)
Mw = 25000g/mol
d= 1.16g/ml
obtenu de Sigma Aldrich
 - ✓ PA grade Delrin 500 NC 10
T_f= 174°C
T_g= -6°C
Température plafond= 127°C
Obtenu de l'unité TP ID Draa el mizène) Alger

IV.2.2. Protocole expérimental

La solution colloïdale de ZnO, a été préparée en ajoutant (0,01M) d'acétate de zinc dihydraté [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], dans un volume de 50ml d'éthanol, la synthèse a été opérée à l'aide d'un rotavapeur à 80°C sous agitation, avec une vitesse de rotation du ballon de 200tr/min, pendant 2h30min, après le passage de 1/3 du solvant,

on a ajouté (0,01) du NaOH, puis on a laissé le mélange sous agitation intense pendant 2h.

Pour obtenir la poudre de ZnO qu'on a utilisée pour l'élaboration des nanocomposites et des nanoblends, la solution colloïdale a été évaporée à l'air libre (à la température ambiante) pendant 24h, puis la poudre a subi un recuit à 70°C pendant 24h, et finalement une calcination à 550°C pendant 5heures.

IV.3. Elaboration des nanocomposites et des nanoblends

IV.3.1. Elaboration des nanocomposites

IV.3.1.a. Elaboration des nanocomposites (P4VPh/ ZnO_c)

L'élaboration des nanocomposites de (P4-VPh/ ZnO_c) en solution comprend, premièrement, la dissolution du poly (vinyle phénol) dans le THF, on a utilisé 20ml de (THF) pour dissoudre 0.2g de PVPh. Pour accélérer la dissolution et améliorer l'homogénéisation, la solution a été agitée pendant 24 heures. Puis on additionne la solution colloïdale de nanoparticules de ZnO_c, dispersée dans le THF. L'évaporation de la solution se fait à l'air ambiant et le séchage est effectué dans l'étuve à 70°C

IV.3.1.b. Elaboration du nanocomposites (PA_c/ ZnO_c)

L'élaboration de nanocomposite PA_c/ ZnO_c a été faite par l'introduction de la poudre synthétisée de ZnO_c dans la solution polymérique qui contient le PAc, et qui a été préparée au préalable en reflux à 140°C pendant 2h. Le mélange a été porté à reflux à une température de 50°C. Avec un taux de charge de 1%, 2%, 3 %, 4%, 10% et 15%, sous agitation pendant 1^h30min.

IV.3.c Elaboration des nanoblends de (PA / P4VPh) / ZnO_c

Nous avons utilisé le DMF pour dissoudre le PVPh et le PAc séparément. Une quantité de 0,2g de chaque polymère a été dissoute dans un volume de 20ml de DMF. Pour accélérer la dissolution polyacétal et améliorer l'homogénéisation, la solution a été agitée pendant 24 heures à une température de 140°C, en reflux. Après la dissolution complète du PAc, on ajoute la solution de PVPh et; après quelques minutes, on ajoute la solution colloïdale de ZnO. On laisse le tout en reflux sous agitation à une T°=70°C, pendant 7 heures. L'évaporation de la solution se fait à l'air ambiant et le séchage dans l'étuve à 70°C

IV.4.Résultats et discussions

IV.4.1. Caractérisation l'oxyde métallique

IV.4.1.1. Caractérisation des propriétés optiques

a. Caractérisation par absorption UV. Visible

La spectroscopie d'absorption UV-Visible est une technique largement utilisée, pour examiner les propriétés optiques des nanoparticules ZnO. La Figure. IV.1 montre l'absorption optique de la solution colloïdale de ZnO, synthétisée par voie lente, à la température ambiante. On distingue une large bande qui contient plusieurs pics. Selon A.Wood [7], les colloïdes qui présente une bande d'absorption étendue indique une distribution assez large de la taille des nanoparticules, ce qui démontre qu'il existe une coagulation pendant la synthèse, qui est favorisée par la température. Ces pics d'absorption situés à: 211, 240, 302 et 346 nm, sont dues à la présence des clusters de nanoparticules ZnO de faible taille, elle est de l'ordre 1nm jusqu'à 6nm selon les bandes d'absorption indiquées [8, 9].

Dans le cas de nanoparticules de semi-conducteurs, le niveau d'énergie de Fermi se situe entre les bandes de valence et de conduction, qui comprend des états d'énergie discrets dus à un fort confinement d'électrons. Ces pics résultent des transitions excitoniques entre les états d'énergie piégés situés entre les régions de confinement [10]. L'augmentation dans la bande gap de znO nanoparticules avec la diminution de la taille des nanoparticules qui est attribué aux effets de confinement de la taille [11].

On utilisant la valeur de la bande interdite, le rayon de la nanoparticule peut être calculé en utilisant l'équation proposée par Brus [12-15]. Elle est utilisée pour décrire l'énergie d'émission des nanocristaux d'un semi-conducteur à points quantiques.

Cette expression donne une relation entre le rayon du cristallite et l'énergie de gap expliquant ainsi l'effet de taille quantique dans le modèle de la masse effective:

$$E^* = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2er^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_0} + \frac{1}{m_h^* m_0} \right) - \frac{1,8e}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} - \frac{0,124e^3}{\hbar^2 (4\pi\epsilon\epsilon_0)^2} \left(\frac{1}{m_e^* m_0} - \frac{1}{m_h^* m_0} \right)^{-1}. \quad .IV.1$$

Où:

r: est le rayon moyen des cristallites ZnO.

E_g: est la largeur de la bande interdite de zno bulk.

m_e: est la masse effective d'électron.

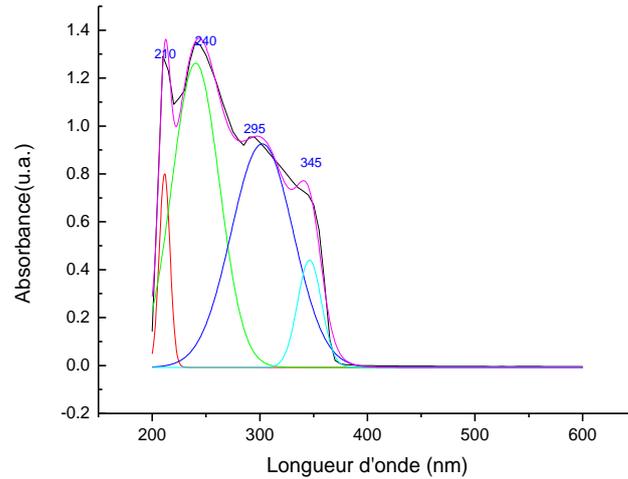


Figure IV.1. Spectre d'absorption UV-VIS de la solution colloïdale de ZnO obtenue par voie lente.

m_h : est la masse effective du trou.

m_0 : est la masse libre d'électron.

ϵ : est le constant diélectrique relatif.

ϵ_0 : est le constant diélectrique de l'espace libre.

($m_e = 0,26$; $m_h = 0,59$)

Après un traitement mathématique, l'équation IV.1 devient [15]:

$$r(nm) = \frac{-0,3049 + \sqrt{-26,23012 + 10240,72/\lambda_p (nm)}}{-6,3829 + 2483,2/\lambda_p (nm)} \quad IV.2$$

λ_p est la longueur d'onde d'absorbance (en nanomètre). Les nanoparticules de ZnO préparés, montrent des bandes d'absorption à 210, 240, 295, et 345nm, qui correspondent aux rayons: de 0.60-2nm des particules ZnO synthétisées.

IV.4.1.2. Caractérisation structurale

a. Caractérisation par FTIR

Nous avons testé la présence des groupements fonctionnels dans la poudre de ZnO par la spectroscopie infrarouge, de marque Perkin Elmer. Pendant le quel, chaque échantillon a été finement broyé durant 1 minute, mélangé avec du KBr, et pressé en une pastille, avec une pression de 12 tonnes pendant 5 minute sous vide. Les spectres infrarouges ont tous été accumulés avec 32 balayages à la résolution de 4 cm^{-1} entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

La Figure.IV.2 montre les spectres IR des échantillons de ZnO après recuit et calcination. Pour les spectres IR d'échantillon recuit (a), une série de pics d'absorption de 1000 à 4000 cm^{-1} est examinée. Correspondant aux impuretés carboxylates et hydroxyles des nanopoudres. En particulier, on constate une large bande à 3500 cm^{-1} attribuée au mode d'étirement O-H des groupements hydroxyles. Un autre pic est remarqué entre 2850 et 3000 cm^{-1} est dû à la vibration d'étirement C-H des groupes alcanes. Les pics observés à 1610 et 1330 cm^{-1} sont dus à l'étirement asymétrique et symétrique du carboxylate de zinc, respectivement. Au fur et à mesure que la taille des nanoparticules augmente, la teneur en carboxylate (COO) et en hydroxyle (-OH) diminue. Les carboxylates proviennent probablement de la teneur en carbone réactif des espèces plasmatiques en cours de synthèse et l'hydroxyle résulte de la nature hygroscopique du ZnO [16-19], cela suggère que ces impuretés identifiées par FTIR existent principalement près de la surface de ZnO. Le recuit à 550°C réduit significativement les impuretés carboxylates et hydroxyles dans tous les cas, comme indiqué sur la Figure IV.2(b). Les signatures spectrales des impuretés carboxylates disparaissent essentiellement, indiquant la dissociation du carboxylate de zinc et la conversion en ZnO lors du recuit. L'intensité du pic d'hydroxyle diminue et on remarque, l'existence de deux pics à la longueur d'onde, de 1444,5 cm^{-1} à 3442 cm^{-1} qui conviennent à la présence de la bande OH [20].

Pour les deux échantillons de l'étude, deux bandes assez fortes d'absorption ont été observées à 471; 505 cm^{-1} . Tandis que la bande à 471 cm^{-1} correspond au mode E_2 du ZnO hexagonal (Raman actif), la bande à 505 cm^{-1} peut être associée à un déficit en oxygène et / ou à un complexe de lacunes d'oxygène (ZO) dans le ZnO [21].

Le spectre montre deux autres bandes spécifiques à la présence de la liaison Zn-O qui sont respectivement 622 et 674 cm^{-1} , on remarque un faible décalage des pics spécifique vers des valeurs supérieures que celle du ZnO_R.

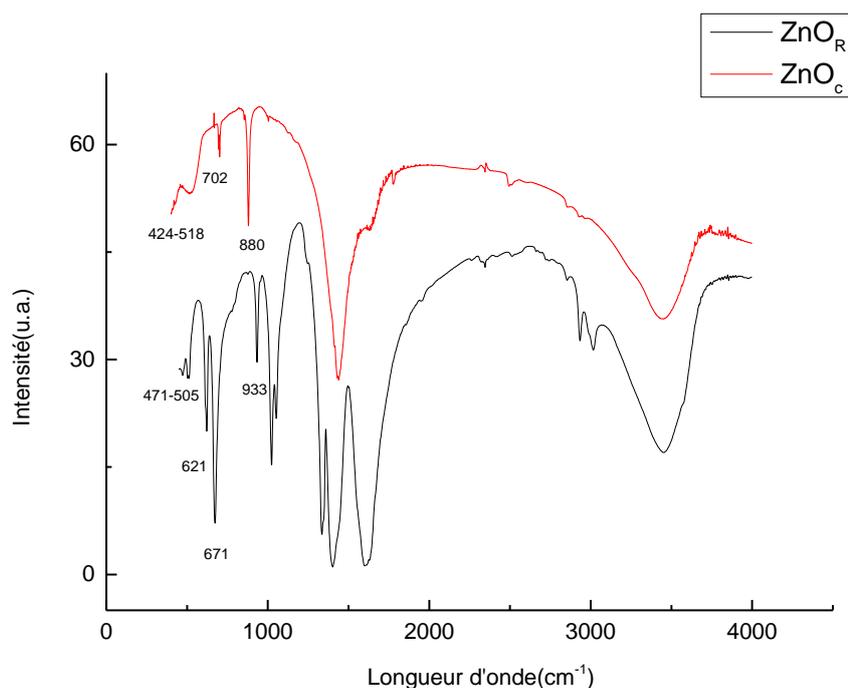


Figure. IV.2. Spectre FTIR de la poudre ZnO_R et ZnO_C .

IV.5.1.2.b. Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Dans la (Figure.IV.3) qui représente le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre très fine ZnO . On observe la présence d'une série de pics située aux positions angulaires suivantes $31,65^\circ$; $34,38^\circ$; $36,19^\circ$; $45,46^\circ$; $56,59^\circ$; $62,77^\circ$; $66,27^\circ$, $67,90^\circ$, $68,97,72,48$ et $76,87$. D'après la fiche ASTM (JCPDS 36-1451), ces pics ont été associés respectivement aux réflexions (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), (202) de la structure hexagonale compacte du ZnO [21-25].

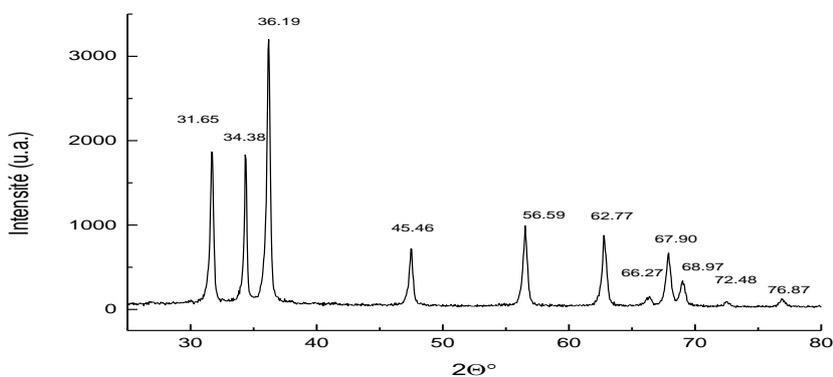


Figure. IV.3. Diagramme de diffraction des rayons X de ZnO_C

IV.4.2. Caractérisation des nanocomposites élaborés

IV.4.2.1. Caractérisation par spectroscopie FTIR

a. Caractérisation de PAc/ZnO

La Figure.IV.4 représente les spectres d'absorption FTIR du polyacétal vierge et leur nanocomposites PAc/ ZnO_R. Dans le spectre du PAc vierge, on constate la présence de la bande d'absorption à la position de 2921cm⁻¹, ceci confirme la vibration d'élongation symétrique de la liaison C-H de (CH₂), et celle se trouvant au voisinage de 3000cm⁻¹ est due à la vibration de la molécule (CH₂-O). Le pic apparaissant à 1441cm⁻¹ est assimilé à la déformation de la liaison C-H de la molécule CH₂. On remarque aussi la présence d'une bande entre 3200-3500cm⁻¹ due à l'existence de la molécule d'eau et de l'humidité de l'air [26].

En revanche, le PAc montre la caractéristique d'absorptions dans la région de 1250–800cm⁻¹. Deux groupes de bandes IR complexes apparaissent autour de 1000–900cm⁻¹ et 1150–1070cm⁻¹, qui sont affectés aux vibrations de balancement et étirement squelettique des groupements CH₂ et de la vibration d'étirement de la liaisons C–O, respectivement [27]. En tout état de cause, ces spectres IR suggèrent qu'une liaison hydrogène intermoléculaire a été formée entre l'oxygène d'éther du POM et le groupe OH qui se trouve lié aux nanoparticules ZnO, lorsqu'ils sont mélangés.

Dans les spectres d'absorption des nanocomposites PAc/ ZnO_c, on aperçoit un faible décalage de la bande d'absorption, repérée à la position 550cm⁻¹ qui se déplace vers 452(1%), 456(2%), 455cm⁻¹(4%), et celle des vibrations de flexion de O-C-O qui se trouve à 640cm⁻¹ et qui évolue et se décale vers 632(1%), 629 (2%), 633cm⁻¹(4%) et qui sont plus faibles en longueur d'onde, une indication que ces dernières deviennent plus faibles. La bande d'étirement asymétrique de C-O-C qui se retrouve à 825cm⁻¹ se déplace vers des longueurs d'onde plus supérieures se trouvant à 897 (1%), 892(2%), 897cm⁻¹(4%), c'est une indication qu'elle devienne plus forte.

Alors que pour les nanocomposites PAc/ZnO_R, pas de changement significatifs dans les spectres.

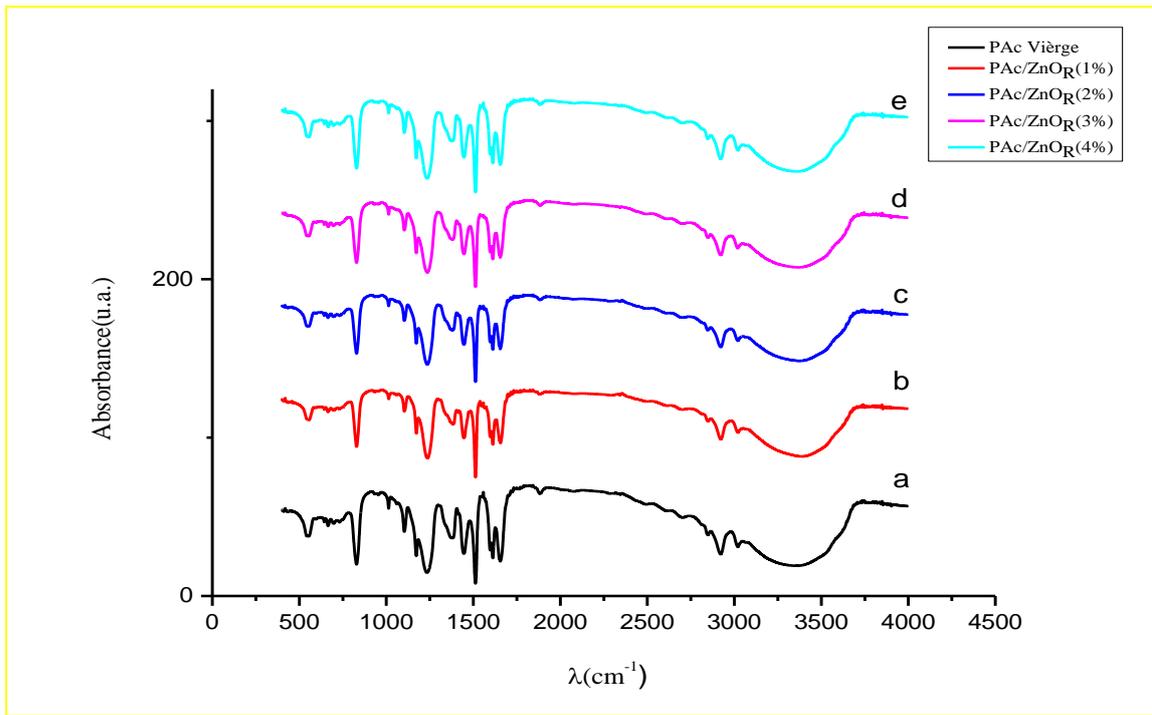


Figure.IV.4. Spectres d'absorption FTIR des nanocomposites PAc/ZnO_R.

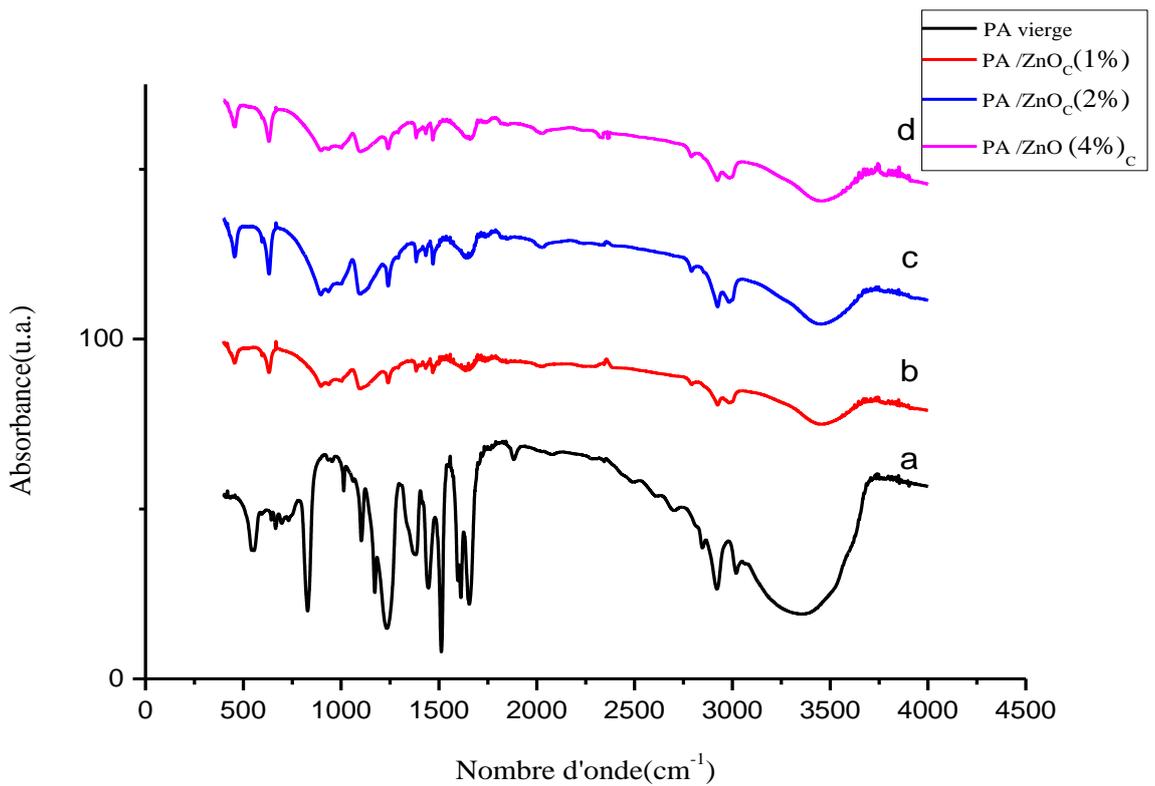


Figure. IV.5. Spectres FTIR des nanocomposites PAc / ZnO_C.

b.Caractérisation de PVPh/ ZnO

La Figure.IV.7 illustre le spectre FTIR du PVPh vierge et leur nanocomposites. La bande d'absorption observée à la position de 2900cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation symétrique de la liaison C–H de (CH_2) . Le pic à 1450cm^{-1} est assimilé à la déformation de la liaison C–H de la molécule CH_2 . Un pic de faible intensité vers 1620cm^{-1} indique la présence de la liaison C=C (C_6H_5). Le pic observé à la position de 1510cm^{-1} confirme la présence d'un cycle aromatique, on observe un pic vers 1171cm^{-1} attribué à la vibration de balancement dans le plan de la liaison C–H. Et les pics observés à la position $544, 828\text{cm}^{-1}$ sont la contribution de la vibration balancement hors du plan de la liaison C–H et un large pic vers 3424cm^{-1} de la liaison O–H. Pour les spectres d'absorption des nanocomposites PVPh/ ZnO_R , il n'y a pas vraiment un changement significatif.

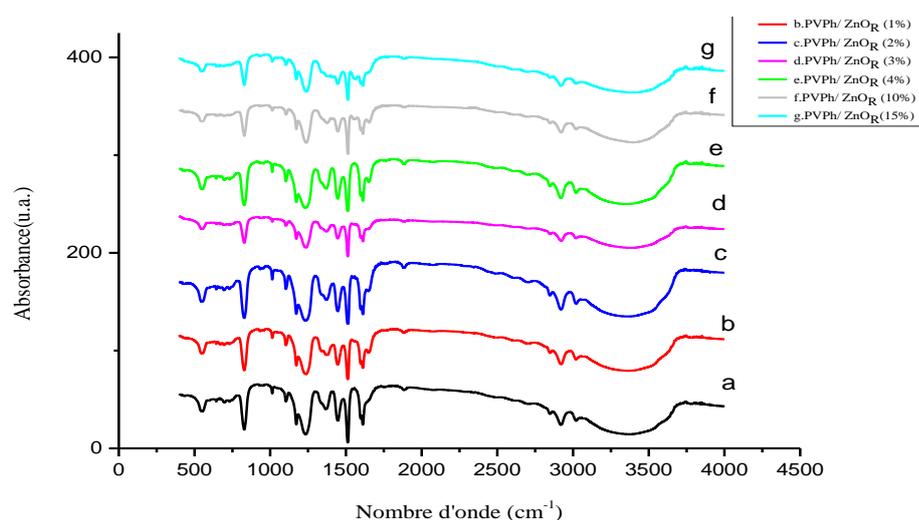


Figure. IV.6. Spectres FTIR des nanocomposites PVPh./ ZnO_R

Le spectre d'absorption FTIR des nanocomposites PVPh est représenté dans la Figure. IV.6. On enregistre la présence d'un épaulement vers 3200cm^{-1} , due à la l'existence de forte interaction physique entre ZnO et le groupement hydroxyle du PVPh. En outre, on constate l'apparition d'une bande à 1755cm^{-1} .

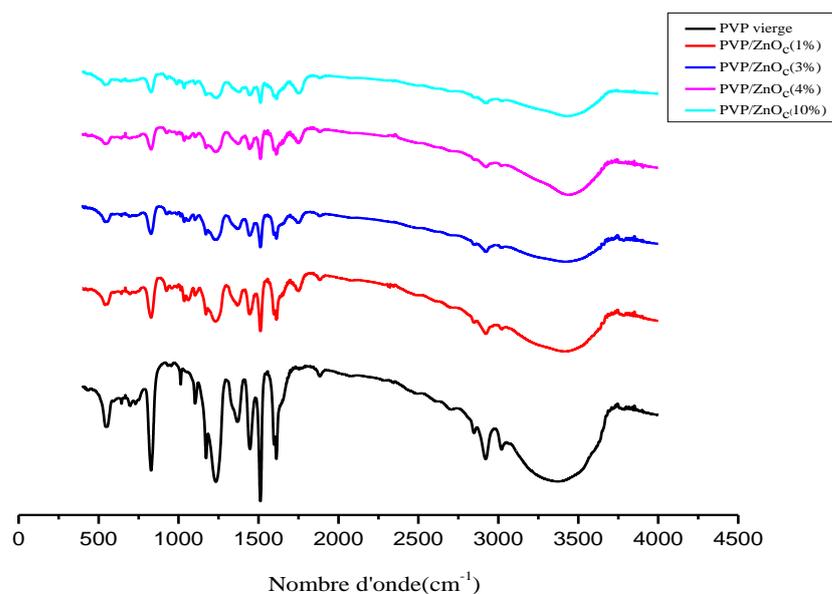


Figure IV.7. Spectres FTIR des nanocomposites PVPh/ ZnO_c

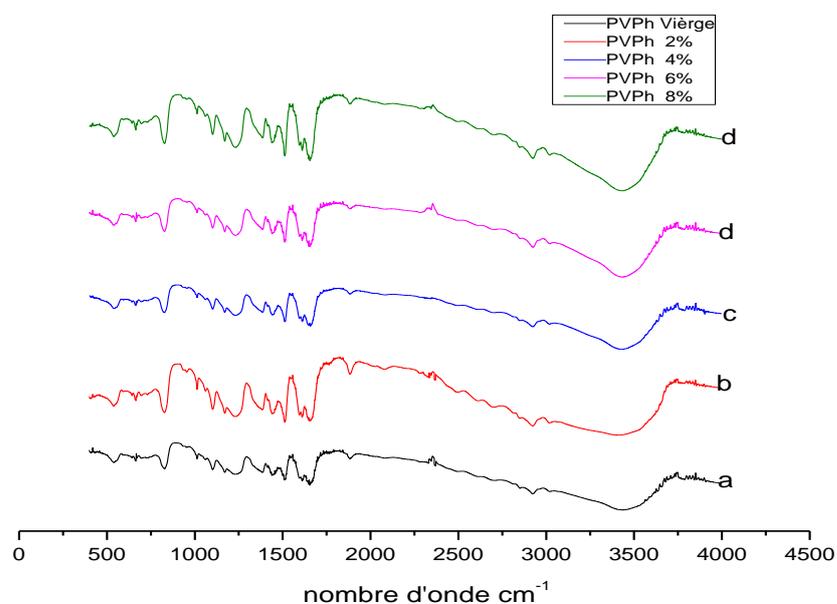


Figure IV.8. Spectres d'absorption FTIR des mélanges PVPh/ ZnO_{com}. avec différents pourcentages.

On constate qu'il existe de forte interaction physique de type liaisons hydrogène entre le groupement hydroxyle du PVPh et le groupement oxygène du ZnO. Ceci est très clair en visualisant la bande d'élongation de la liaison O-H qui devient plus large avec un épaulement dans les environ de 3223-3226.5cm⁻¹, c'est donc une indication sur la présence aussi bien l'intercalation des nanoparticules ZnO au sein de la matrice polymérique.

IV.4.2.2. Caractérisation mécanique des nanocomposites (PVPh/ ZnO_{Com.}) par nanoindentation

L'indentation est la technique la plus utilisée pour mesurer les propriétés mécaniques des matériaux, en raison de la facilité et de la vitesse avec lesquelles elle peut être effectuée, tout en permettant la détermination des propriétés mécaniques locales des matériaux.

Tableau IV.1. Paramètres du système du test de nanoindentation

PARAMETRES DU SYSTEME	
Vitesse d'approche nm/min	2500
Pente delta au contact %	80
Position X mm	14.85
Position Y mm	20.10

Tableau. IV. 2 La Mesure effectuée pour le Nanonocomposite (PVPh/ ZnO)

Taux d'acquisition (Hz)	10.0	10.0	10.0	11.0
Charge maximale (mN)	2.00	7.00	9.00	11.0
Vitesse de charge (mN/min)	4.00	14	18	22.0
Vitesse de décharge (mN/min)	4.00	14	18	22.0
Pause (s)	10.0	10.0	5.00	10.0

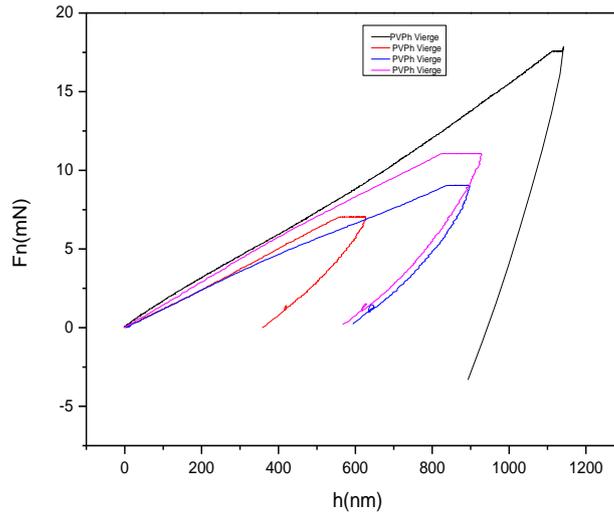


Figure IV.9 . Charge-profondeur des profils de pénétration de nanoindenteur du nanocomposite PVPh/ ZnO_{Com.} (0 %)

Tableau.IV .3. Les résultats obtenus

Nanocomposite	(PVPh/ZnO); (100/0)			
Hit (MPa)	903.35	1763	925.52	1107.3
Eit (GPa)	21.298	13.641	10.587	11.146
HV (Vickers)	83.66	163.27	85.713	102.55
Coefficient de Poisson (Nu)	0.30	0.30	0.30	0.30
Fm (mN)	17.57	7.04	9.04	11.06
hm (nm)	1137.65	624.98	894.58	926.82
S (mN/nm)	0.1180	0.0345	0.0420	0.0447
hc(nm)	1022.50	468.15	733.48	741.44
hr(nm)	988.78	420.95	679.28	679.29
hp(nm)	944.80	360.17	578.94	557.72
m	1.29	1.33	1.52	1.52
Epsilon	0.77	0.77	0.75	0.75
Ap(nm ²)	19450236.00	3991626.25	9771106.00	9989416.00

Après avoir fais une statistique on tire: les résultats suivants :

Hit (O&P) Data : 1 2942.196

[MPa]	Data : 2	1763.000
	Data : 3	925.522
	Data : 4	1107.343
	Moyenne	1684.515
	Min	925.522
	Max	2942.196
HV (O&P)	Data : 1	272.479
[Vickers]	Data : 2	163.273
	Data : 3	85.713
	Data : 4	102.552
	Moyenne	156.004
	Min	85.713
	Max	272.479
Eit (O&P)	Data : 1	20.778
[GPa]	Data : 2	13.641
	Data : 3	10.587
	Data : 4	11.146
	Moyenne:	14.038
	Min	10.587
	Max	20.778

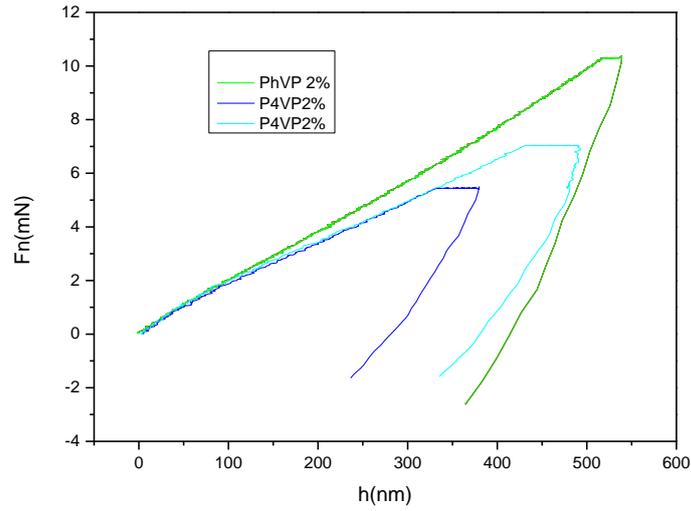


Figure IV.10 . Charge-profondeur des profils de pénétration de nanoindenteur du nanocomposite PVPh/ ZnO_{Com.} (2 %)

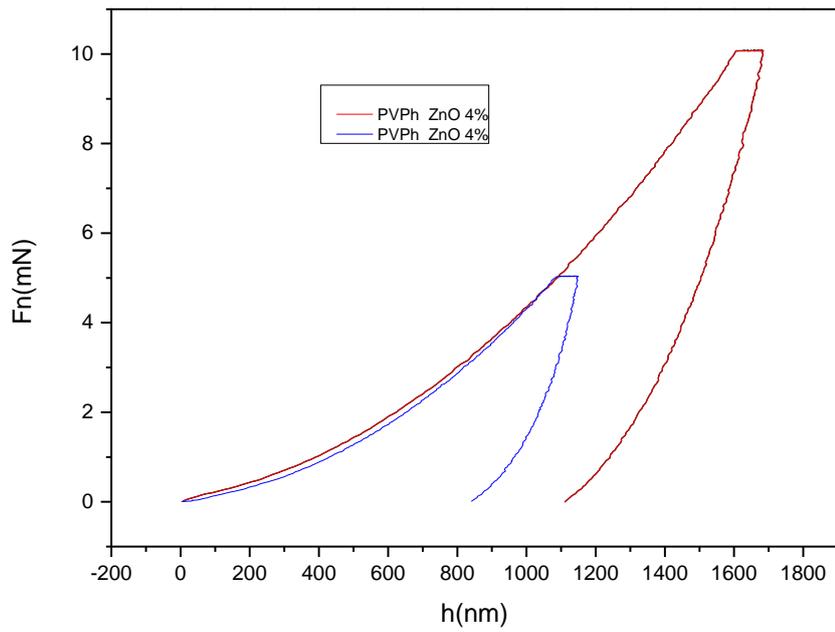


Figure IV.11 . Charge-profondeur des profils de pénétration de nanoindenteur du nanocomposite PVPh/ZnO_C (4 %)

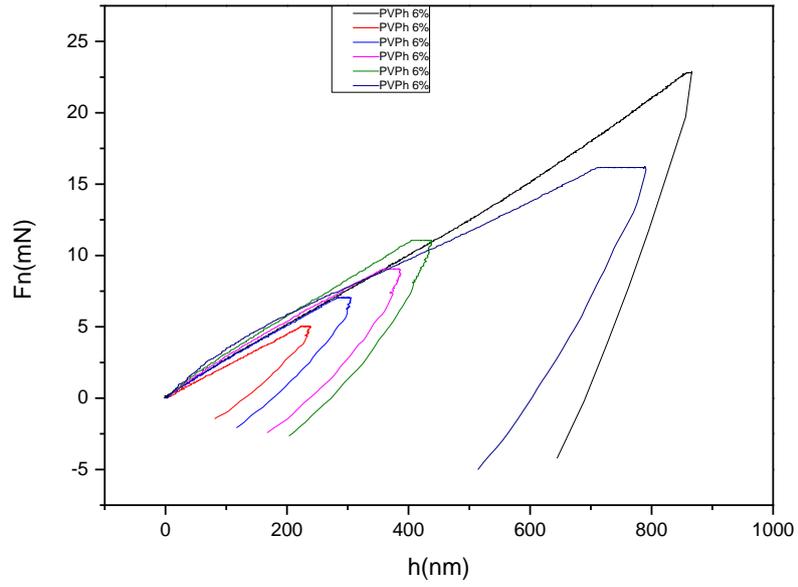


Figure IV.12 . Charge-profondeur des profils de pénétration de nanoindenteur du nanocomposite PVPh/ ZnO_{Com.} (6 %)

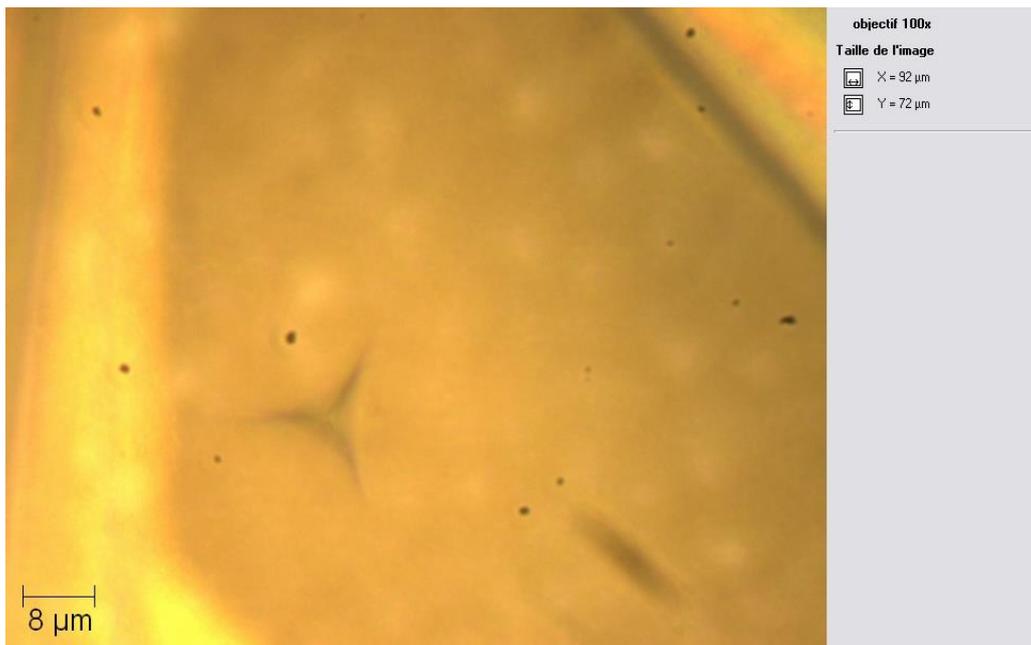


Figure.VI.13 . Microscopie de l'empreinte effectuée par le nanoindenteur sur l'échantillon (PVPh/ZnO_{Com.}) 8%

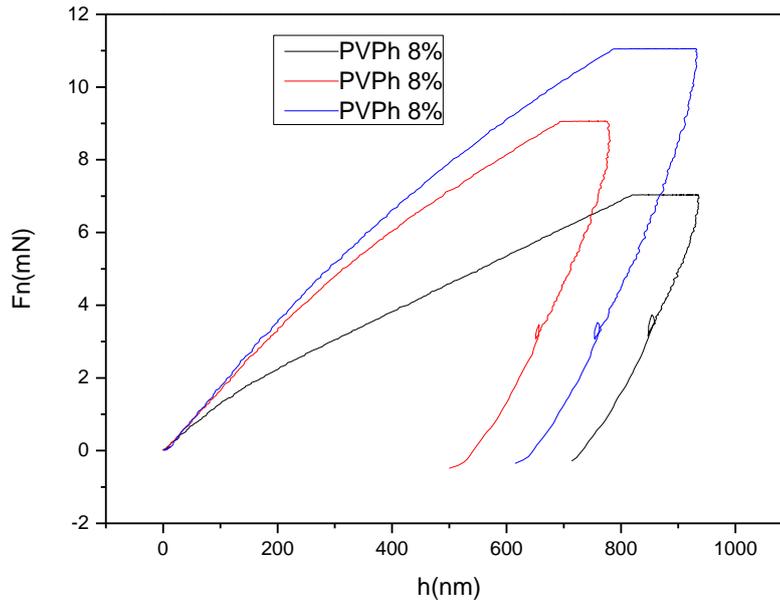


Figure IV.14 . Charge-profondeur des profils de pénétration de nanoindenteur du nanocomposite PVPh/ ZnO_{Com.} (8 %)

Tableau.IV.4 . Les résultats incluant la moyenne du module de young et la dureté des différents nanocomposites :

Wt de ZnO	0%	2%	4%	6%	8%
Eit _(moyenne) (GPa)	14.038	44.5322	3.211	56.9195	17.703
Hit _(moyenne) (MPa)	1684.515	2632.822	167.222	4189.7	1047.944

La figure IV.15, montre une augmentation du module du young par rapport au PVPh vierge. Ce qui témoigne l'effet renforçant des nanoparticules ZnO. Car toute charge rigide accroît le module par effet de remplissage.

On remarque que la moyenne du module de young du nanocomposite (PVPh/ ZnO_{Com.}), présente une augmentation par rapport au PVPh vierge. A l'exception de l'échantillon de 4%. La valeur la plus élevée est celle du nanocomposite avec une teneur de 6%, une forte indication de la bonne dispersion des nanoparticules au sein de la matrice PVPh. La diminution excessive du module de l'échantillon de 4% est inexplicable. Par conséquent, celle de l'échantillon de 8% est dûe peut être à l'agglomération des nanoparticules qui augmente sous l'effet de la teneur élevée en ZnO. Donc par cohérence, la récupération élastique a été plus faible. Prouvée d'avantage par la microscopie électronique à balayage de l'indenteur.

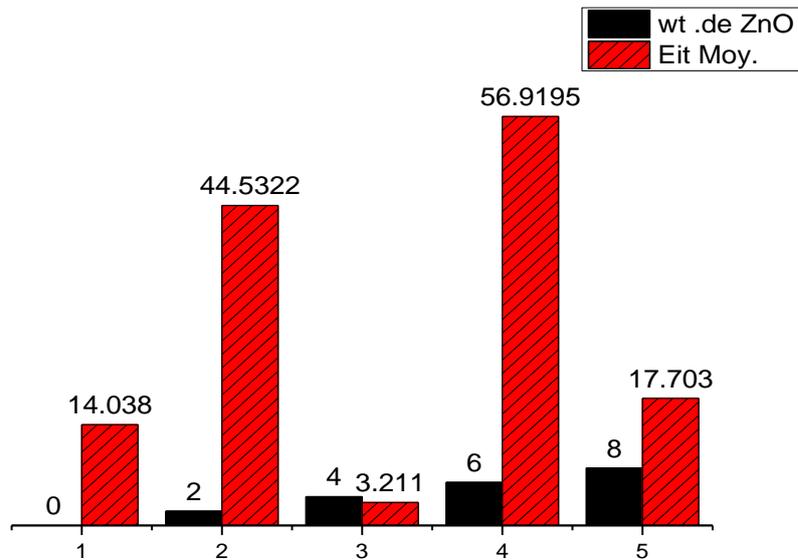


Figure IV.15. Diagramme de la variation du module de Young en fonction du pourcentage du ZnO

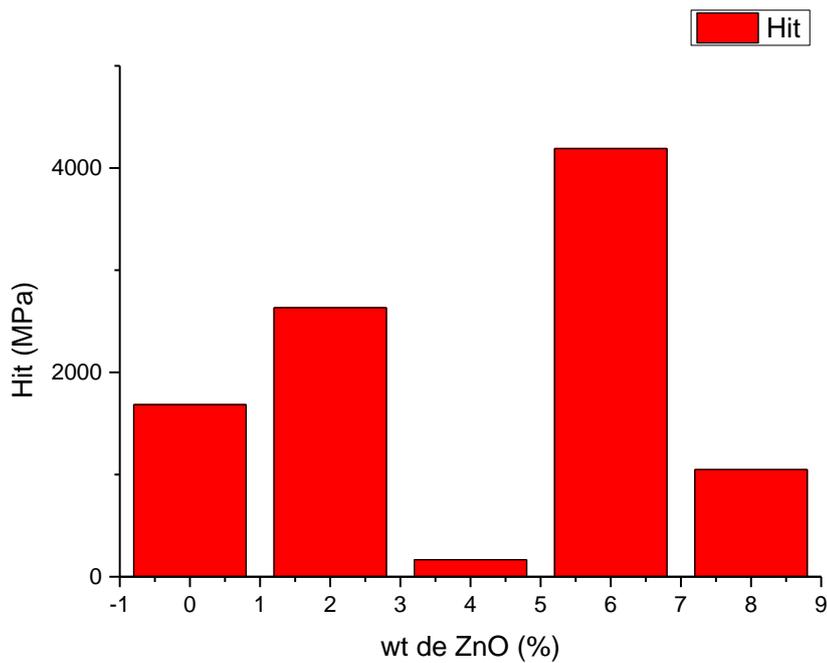


Figure. IV.16. La dureté des nanocomposites de (PVPh/ ZnO_{com.})

D'autre part, ces résultats témoignent l'effet de renforcement dû à la bonne adhésion entre la matrice polymérique et les nanoparticules ZnO, se traduit par la diminution de la flexibilité du matériau. Alors que pour la dureté, sa valeur augmente avec l'augmentation du taux de ZnO dans la matrice polymérique, jusqu'à la valeur de 6%, puis elle diminue pour celui de 8%, ceci est peut être dû à l'effet de l'agglomération prévue pour des taux assez élevés.

Alors que pour la dureté sa valeur augmente avec l'augmentation du taux de ZnO dans la matrice polymérique, jusqu'à la valeur de 6%, puis elle diminue pour l'échantillon de 8% en ZnO, ceci est peut être dû à l'effet de l'agglomération prévu pour des taux en ZnO supérieurs à 6% [29-31].

IV.4.2.3. Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)

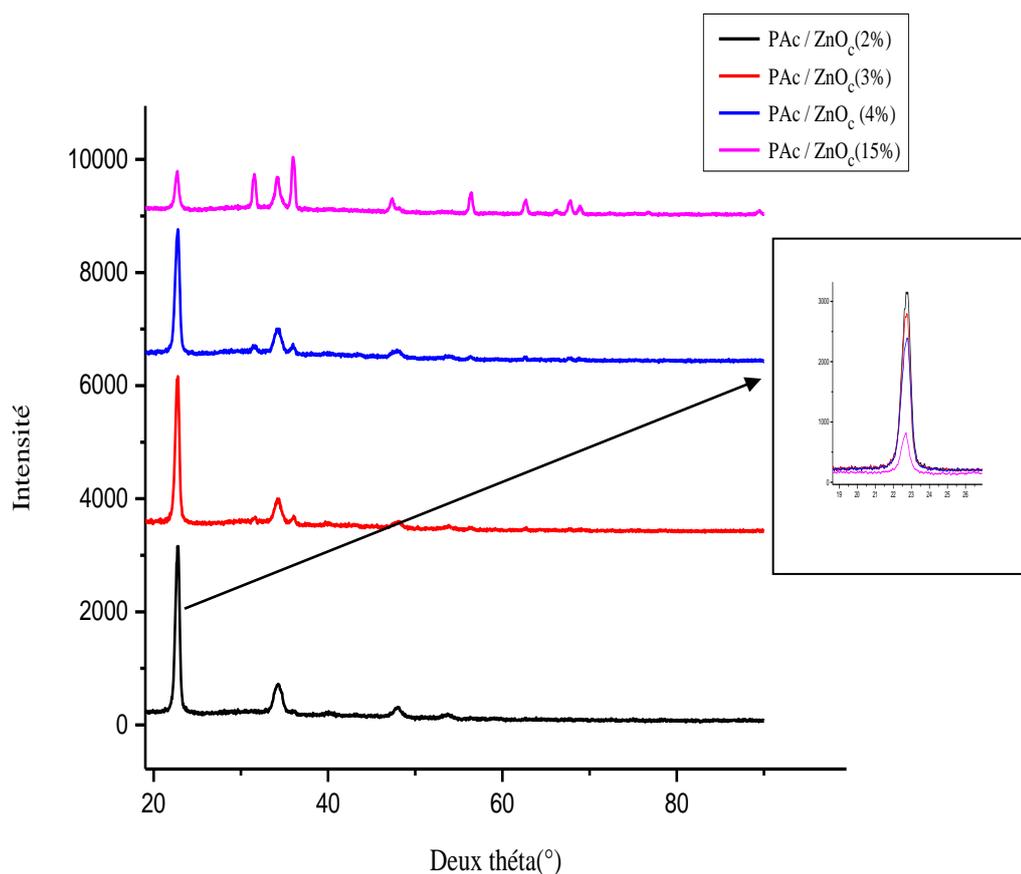


Figure. IV.17. Diagramme de diffraction des rayons X de PAC/ ZnO_c (2% ; 3% ; 4% ; 15%)

Les diagrammes de diffraction des rayons X des nanocomposites PAC/ ZnO_c sont montrés dans la Figure IV.18. Les pics caractéristiques des nanoparticules ZnO, sont toujours en conformité avec la structure cristalline wurtzite du ZnO, indiquant que la structure de ZnO n'a pas été modifiée par la présence du poly acétal. Donc, il présente une cellule unitaire hexagonale, avec les dimensions de cellule de $a = b = 4,45\text{\AA}$ et $c = 17,3\text{\AA}$ [32]. Les chaînes moléculaires sont disposées en une hélice 9/5 où les axes a et b sont sur le même plan et les chaînes sont alignées parallèlement à l'axe c du cristal [33]. On aperçoit un léger décalage de certains pics du PAC se

trouvant à: 22,4°; 34,53°; 47,52°; vers des angles inférieures, bien que celui de 56,63° se décale vers un angle supérieur, ce qui est peut-être expliqué, par la contraction des paramètres de maille observées généralement chez les cristallites de très faible taille [34]. De plus, ce qui est très remarquable, c'est l'appariation des pics caractéristiques des nanoparticules ZnO dans la matrice polymérique et leur augmentation en intensité avec l'accroissement de la concentration, découvrant la présence des phases cristalline du ZnO surtout dans la phase amorphe du polyacétal. Alors que, l'intensité du pic se manifeste à la position angulaire (22.4°) qui diminue avec l'augmentation du pourcentage de ZnO, sous prétexte du changement du degré de cristallinité au sein des nanocomposites. Ce qui veut dire que les nanoparticules de ZnO influencent le régime de cristallisation et de nucléation des phases cristalline du polyacétal et influencent sur la structure hexagonale de ce dernier, et surtout avec l'utilisation d'un pourcentage assez élevée (15%). Avec l'ajout de ZnO on remarque que le pic (115) du PA qui se coïncide avec celui de ZnO (002), devient plus étroit [35, 36]. En question d'influence de la charge sur la partie cristalline de la matrice polymérique, les observations semblent être conditionnées par le choix du couple polymère/ particule. Plusieurs renforts sont connus comme agent de nucléation primaire, ils conduisent en général à une augmentation du nombre de sphérolites et à une diminution de leur diamètre, avec une modification plutôt limité de la cinétique de cristallisation ou de degré de cristallinité. Ce comportement indique que la quantité de ZnO utilisée est supérieure à la concentration idéale pour atteindre le taux de nucléation le plus élevé et que l'excès de ZnO pourrait provoquer une agglomération, une diminution du nombre de noyaux et, par conséquent, une diminution de Tc [37].

IV.4.2.4. Caractérisation thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La caractérisation par DSC a été effectuée avec un système de calorimétrie différentielle NETZSCH DSC 200K, dont les vitesses maximales de chauffe et de refroidissement sont respectivement de 20°C/min et 10°C/min, dans une plage de température allant de 25°C jusqu'à 220°C. Les mesures ont été effectuées sous un flux de gaz inerte (azote sec N₂). Les échantillons ont été placés dans des creusets en aluminium. Le poids des échantillons mesuré systématiquement avant chaque mesure est de l'ordre de 6.6mg

a.Caractérisation des nanocomposites PAc/ZnO

En général, l'effet nucléant des particules de charge introduit dans une matrice semi-cristalline modifie la température de cristallisation. Donc, on parle alors de l'effet nucléant de la charge si la température de recristallisation est déplacée vers les plus hautes températures. Cet effet a été remarqué pour l'échantillon en 1%, qui présente une température de cristallisation de l'ordre de 149.6°C par rapport à celle de PAc vierge (148.59°C). La croissance des cristallites est amorcée plutôt durant le refroidissement des échantillons. Cette augmentation de la température de recristallisation est d'un réel intérêt lors de la mise en œuvre par injection, car elle permet de diminuer la durée de refroidissement du moule avant solidification et donc de diminuer le temps de cycle. Selon [38]., la température de recristallisation des nanocomposites augmente de façon plus ou moins importante par rapport à celle du polymère cristallin non chargé. Voire, les agglomérats ont donc un effet nucléant. La charge au sein de la matrice polymère à l'état fondu est une phase solide sur laquelle le polymère peut venir initier plus rapidement sa cristallisation. Il a été constaté que pour un diamètre d'agrégat donné, la température de recristallisation augmente lorsque la distance interparticulaire diminue, c'est à dire lorsque le nombre d'agrégats augmente. Il en est de même lorsque le taux de charge augmente.

Selon F. Ribnikár [39], la dispersion de particules inorganiques modifie la cinétique de cristallisation de la matrice polymère, le taux de cristallinité est peu affecté. Quand le polymère puisse se cristalliser suivant différentes phases, il est parfois observé que l'emploi d'un type de particules peut favoriser une phase au détriment des autres.

La température (T_f) peut augmenter dans les composites binaires .La stabilité thermique a été améliorée dans le composite binaire, et les améliorations étaient plus évidentes dans l'environnement oxygéné qu'en présence d'azote. [40]

Le PAc possède un taux de cristallinité χ_c de l'ordre de 71.32. On observe un seul pic de fusion avec un épaulement à gauche ce qui confirme la présence de deux formes cristallines. Selon une étude des phases cristallines du PAc et ses nanocomposites, dont elle a montré la morphologie très complexe de ces derniers, elle constitue des cristaux à chaîne étendue (ECC) avec de structure à chaîne repliée (FCC). Il y a plusieurs modèles possibles de structures lamellaires empilées de PAc: (i) modèle d'empilement lamellaire à deux phases, (ii) la coexistence de structure d'empilement principalement lamellaire et les lamelles empilées de composé linéaire

de faible poids moléculaire, (iii) modèle d'insertion de nouvelles lamelles entre le lamellaire déjà existant dans la structure d'empilement, et (iv) la coexistence de la structure lamellaire principale structure d'empilement et des lamelles empilées de composés macrocyclique.

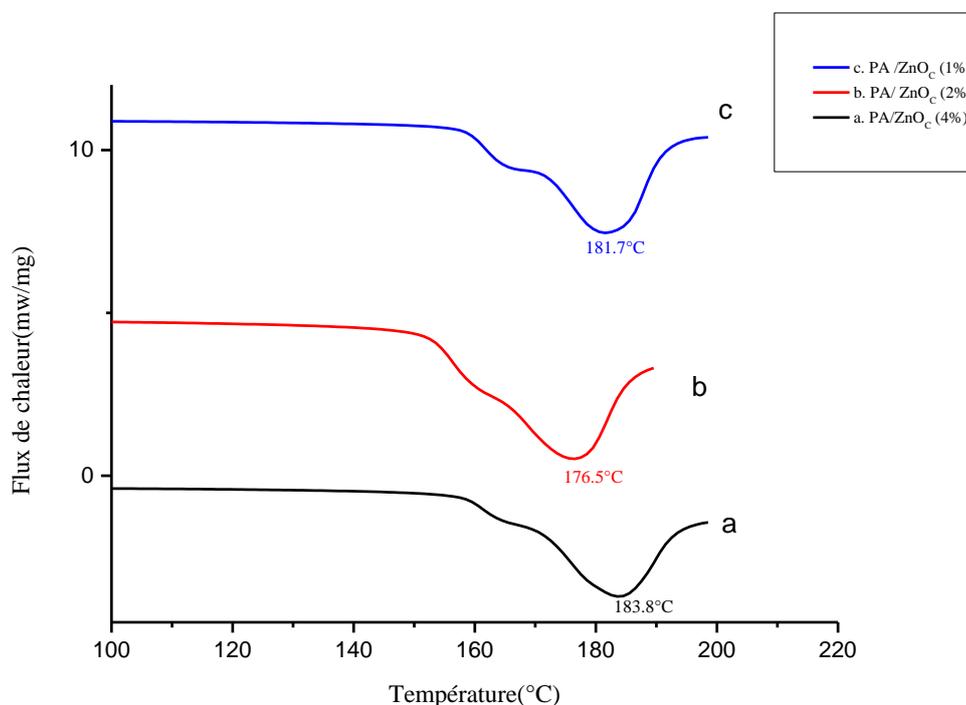


Figure VI.18. Les thermogrammes par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du PAc/ZnO_c.

Il été supposé que la structure d'empilement lamellaire formée dans la région de température I (cristallisation primaire) devient comprimée dans la région de température II (cristallisation secondaire) par une génération de secondes lamelles entre les lamelles d'origine. En outre, il a été constaté que l'empilement lamellaire c'est la structure formée pendant la cristallisation primaire, qui devient resserrée pendant la cristallisation secondaire par une régénération des deuxièmes lamelles entre les lamelles originales - le modèle d'insertion lamellaire a été adopté comme le modèle le plus possible de la structure de l'échantillon de PAc cristallisé à partir de la fusion.

La présence de particules de ZnO provoque une diminution du taux de cristallinité χ_c et ce d'autant plus que le nanocomposite est concentré en ZnO. La Figure IV.18 montre la présence de transitions de phases de la matrice polymérique à des températures différentes. La température de fusion, c'est la température qui correspond à la fusion de la partie cristalline du polymère T_f . donc il se trouve deux T_f

LT_f et HT_f . Selon des études [46-49], LT_f dépend de T_c ce qui veut dire sur le processus de cristallisation de la phase amorphe, et HT_f elle est attribuée au processus de recristallisation isotherme du PAC, à une température constante, alors que LT_f est recommandée pour effectuer l'étude de la dépression du point de fusion au sein des mélanges de polymères semi-cristallin/ amorphe [45–47].

Tableau.IV.5. les différents taux de charges introduites, et les températures de transition vitreuse des nanocomposites élaborés (PAC).

	fusion (1) (°C)		cristallisation		fusion (2) (°C)	
	T_f (°C)	ΔH_f (J/G)	T_c (°C)	ΔH_c (J/G)	T_f (°C)	ΔH_f (J/G)
PAC/ZnO _c (1%)	181.7	-169,9	149.6	115,9	180,9	-100,2
PAC/ZnO _c (2%)	176.5	-172	148.6	109	179,7	-90,02
PAC/ZnO _c (4%)	183.8	-89.16	148.9	85.8	179	-68,7

✓ **Pour le 1^{er} chauffage**

La température de fusion des nanocomposites diminue de 5°C à peu près pour l'échantillon 2% en ZnO. L'amélioration des propriétés thermique est préférée pour l'échantillon de 4%.

✓ **Pour 2^{ème} chauffage**

La température de fusion des nanocomposites augmente avec l'incorporation du ZnO. L'amélioration des propriétés thermique est prononcée pour l'échantillon de 1%, Par rapport aux autres. Pour comprendre l'évolution des caractéristiques structurales en ajoutant les nanoparticules de ZnO, le degré de cristallinité χ_c pour le PA est mesuré à partir de la production de chaleur par fusion pour PAC par l'équation suivante:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} * 100$$

La chaleur de fusion de 100% du polymère cristallin est de l'ordre (326,3 J/g pour PAC) [16], ΔH_m définie la chaleur de fusion du polymère dans le nanocomposite, déterminée par DSC. Les valeurs χ_c des échantillons étudiés après le premier et le deuxième cycle de chauffage sont présentées dans le tableau IV.6. De nombreux

travaux sur les nanocomposites ont conclu l'effet nucléant des particules avec une croissance cristalline à partir de celles-ci.

Tableau IV.6. Cristallinité des nanocomposites PAc/ZnO

Wt% ZnO	Taux de cristallinité chauffage 1	Taux de cristallinité Chaufage 2
1	52	31
2	53	28
4	27	21

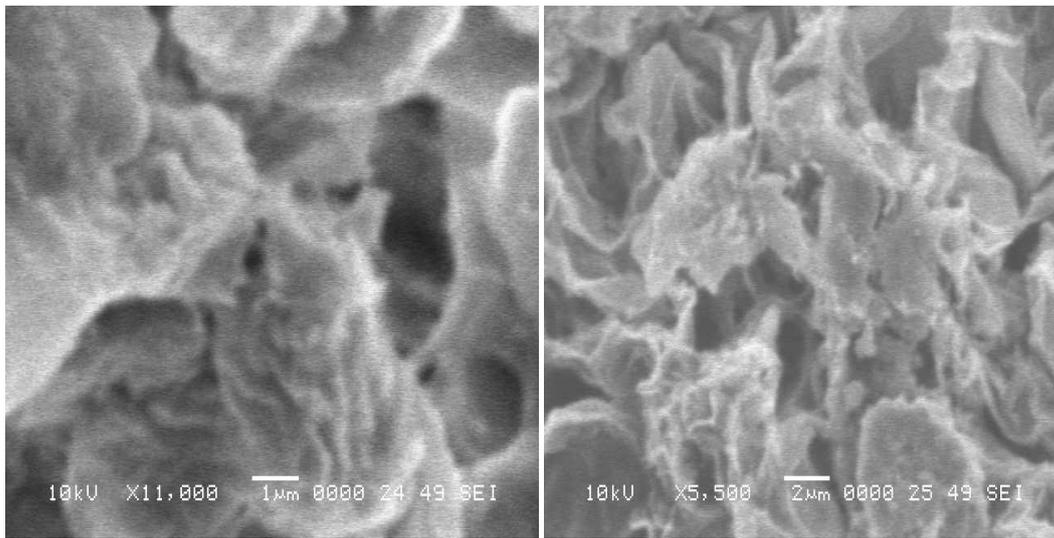
En comparant le PAc pur avec les nanocomposites ZnO (1, 2, 4%), il est possible de constater que l'addition de 1% d'agent de nucléation est suffisante pour provoquer une augmentation de la température de cristallisation (T_c). Il convient toutefois de noter que l'augmentation de T_c n'est pas proportionnelle à l'augmentation de la quantité d'agent de nucléation. Les températures de cristallisation des échantillons à 2, 4% de ZnO, ne sont supérieures que de 1° C à la T_c de l'échantillon de 1%, ce qui indique que la plus faible quantité testée pourrait suffire à améliorer les propriétés thermiques [49].

Le taux de cristallinité diminue et surtout durant le deuxième chauffage après l'élimination de l'histoire thermique de l'échantillon préparé, la présence des nanoparticules ZnO de forme sphérique ne favorise pas la cristallisation, en effet le taux de croissance des sphérolites diminue avec l'addition de ZnO.

IV.4.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

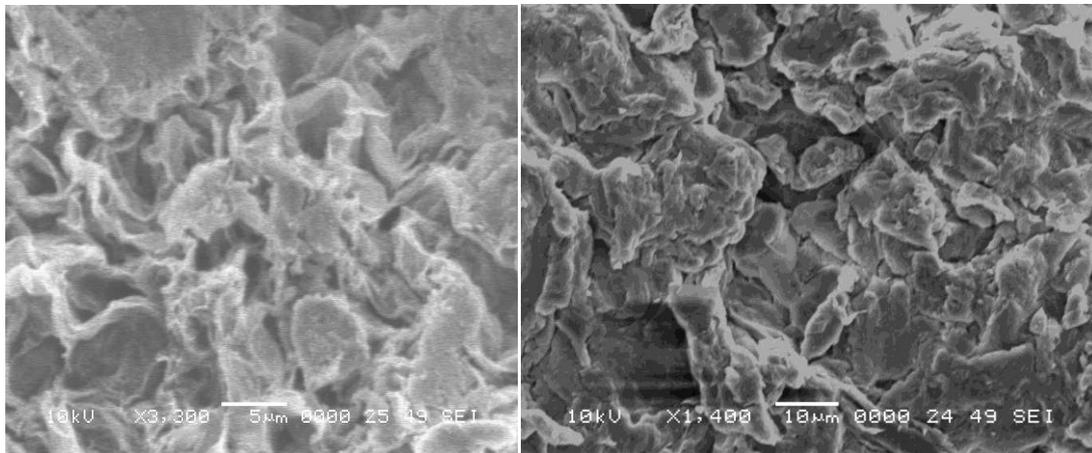
a. Caractérisation par (MEB) de PAc/ZnO

Les micrographies SEM de PA pur et de PA(90)/ZnO(10) sont présentées dans les figures VI.19 (A) à (B) montrent respectivement des images SEM.



(A)

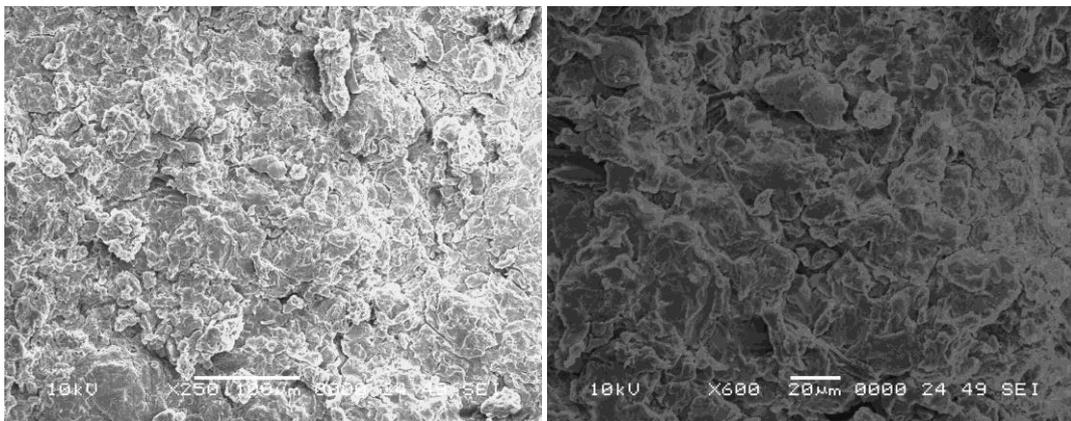
(B)



(C)

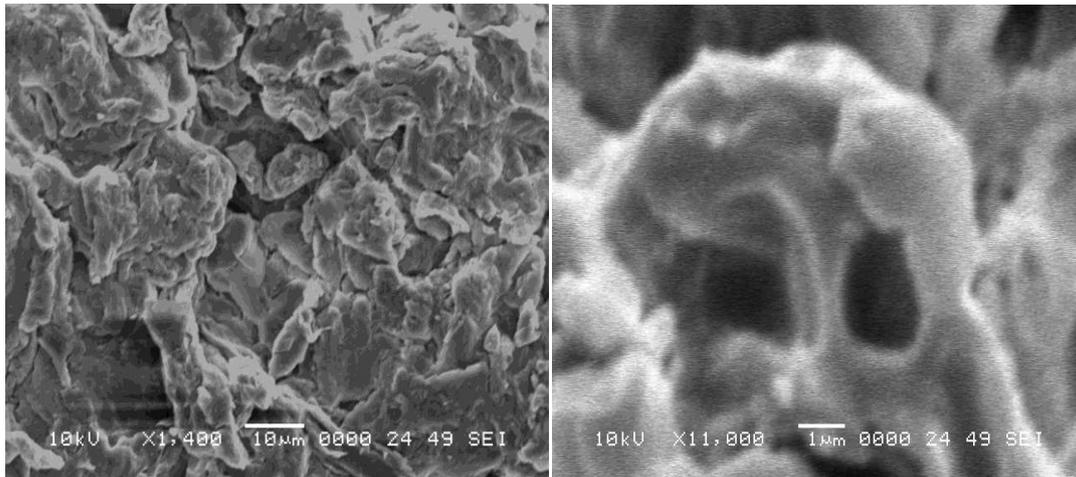
(D)

Figure IV.19. Les micrographes MEB de PAc / ZnO_c (90/10) (A) à 1 μm, (B) à 2 μm, (C) à 5 μm et (D) à 10 μm



E

F



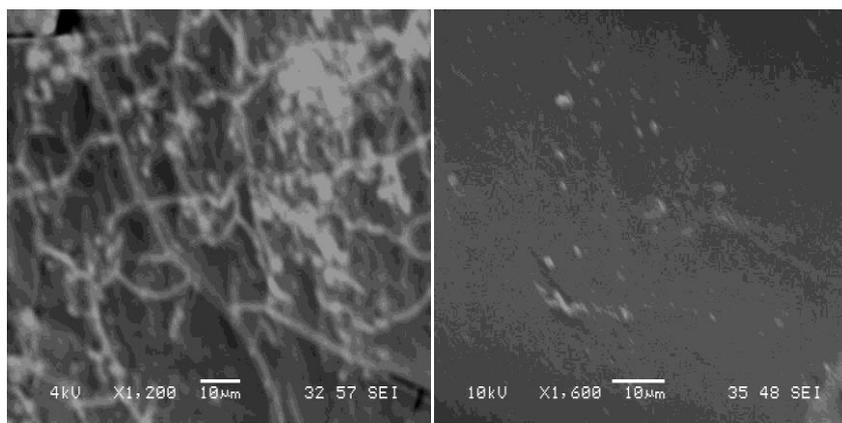
G

H

Figure IV.20. les micrographes MEB de PA vierge (E) à 100μm, (F) à 20 μm, (G) à 10μm et (H) à 1μm

La dispersion des particules de ZnO dans la matrice polymère a été étudiée à l'aide de la microscopie électronique à balayage. Il a été observé que la dispersion des particules de ZnO était relativement bonne dans toute la matrice polymère. Les micrographes MEB des nanocomposites (PAC/ZnO_c); à 10%, ne montrent aucun changement visualisé dans la forme des cristallites de notre polymère de base, alors qu'on enregistre l'absence des microvides, ce qui témoigne la bonne adhésion des nanoparticules avec la matrice polymérique à cause de la présence de forte interactions physiques.

b.Caractérisation par (MEB) de PVPh/ ZnO



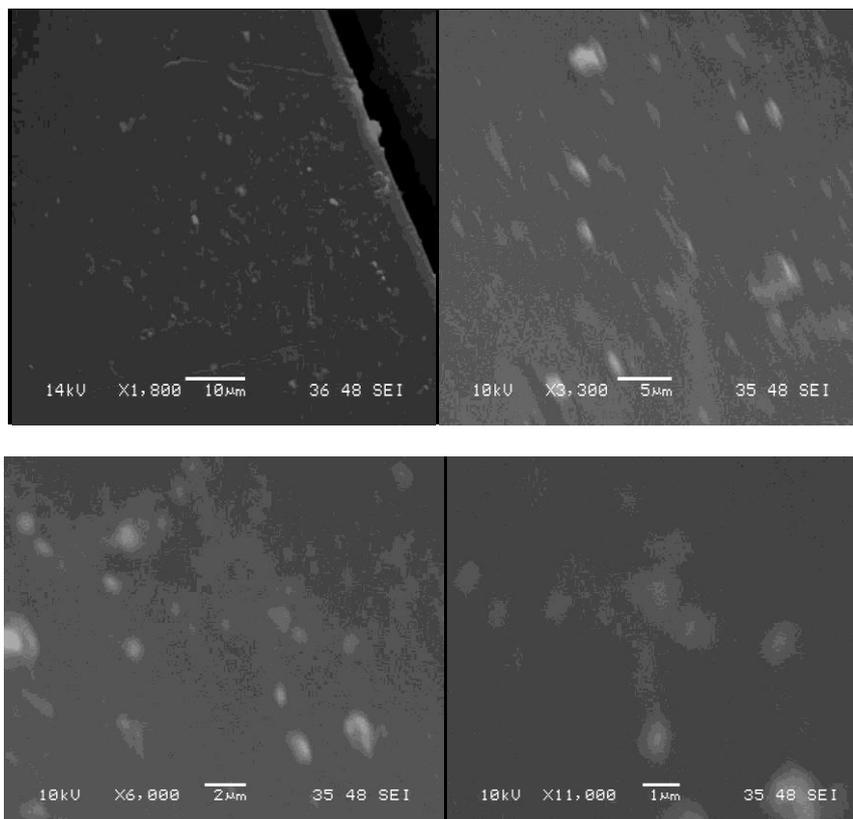


Figure VI.21. Les micrographes MEB de PVPPh/ZnO_c (4%) (A; B; C) à 10 μm, (D) à 5 μm, (E) à 2.5 μm et (F) à 1 μm

Les micrographes montrent une bonne dispersion des nanoparticules ZnO dans la matrice polymérique, avec l'existence des agglomérats et des agrégats. L'absence des microvides témoigne une bonne adhésion du ZnO dans le polymère. Dans les zones riches en ZnO.

VI.4.3. Caractérisation des nanoblends

VI.4.3.1. Caractérisation par FTIR

La Figure.VI.21. représente les spectres FTIR du (PAC/PVPh)/ ZnO_c. Les pics observés à la position 454.5, 631cm⁻¹, décalés par rapport a ceux visualisés dans le nanocomposite, ils sont caractéristiques de la présence de la liaison Zn-O, un large pic centré à 3430.5 m⁻¹ est repérable de la liaison OH avec un épaulement vers 3300 cm⁻¹. La présence des liaisons hydrogènes inter-associée entre le groupement éther du PAC, et le groupement hydroxyde OH du PVPh, à 3320cm⁻¹. Ici, elles sont visualisées et décalées à 3300 cm⁻¹, peut être une indication sur l'interaction de type liaisons H entre les deux polymères et le ZnO à l'interface on observe aussi l'augmentation de l'intensité des bandes de 1513, 1611,1638 cm⁻¹. Surtout, pour celui de 15%. ce qui confirme qu'il existe de fortes interactions entre le O de l'éther et les OH du PVPh.

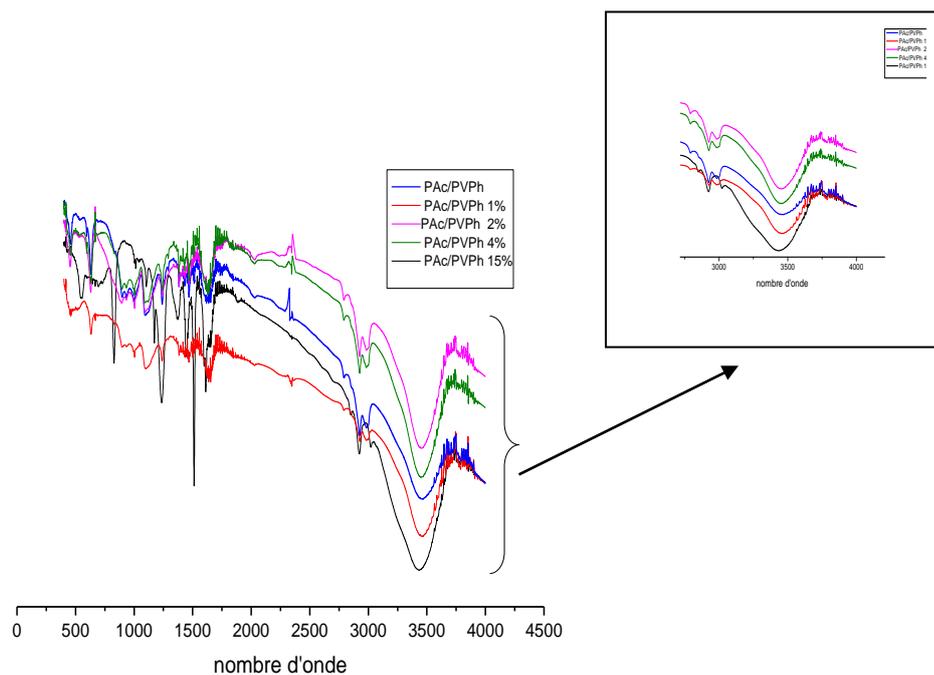


Figure IV.22. Spectroscopie d'absorption FTIR des nanoblends (PAC/ PVPh)/ ZnO

VI.4.3.1 Caractérisation par (DRX)

La Figure.VI.23, représente le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre nanoblend (PA/ PVP)/ ZnO_R. On observe la présence d'une série de pics situés aux positions angulaires suivantes 22,71°, 34,29°, 47,97°. On remarque la diminution dans la phase cristalline avec l'augmentation de la teneur en nanocharge. Ceci est peut être due au double effet et à l'influence des nanoparticules en premier lieu sur le régime de nucléation des cristaux organiques. Et par conséquent, il en résulte la diminution du taux de cristallinité. En deuxième lieu, le taux de croissance des sphérolites du PAC diminue avec l'augmentation de la teneur en PVPh du mélange PAC/ PVPh. Comme prévu, la présence dans les mélanges de PVPh amorphe, qui est un polymère donneur de liaison hydrogène avec une T_g élevée, diminue le taux de cristallisation de PAC de manière significative. Cette observation est en accord avec les comportements rapportés pour PEO/ PVPh [53].

Pour le PAC, les positions des pics se trouvant en 2θ pour le PA sont 22,9°, 34,6°, 48,4° et 54,1° les plans de diffraction ayant des indices de Miller respectivement (100), (105), (115) et (205) [14]. le décalage vers des angles inférieure avec l'augmentation de ZnO est une indication de la présence d'une forte interaction entre le PAC et le ZnO ainsi PAC et le PVPh [48].

Dans les nanoblends (nanocomposites ternaires) qui présentent une nucléation de type athermale, plus étendue du polymère cristallin et que le polymère légèrement amorphe, diminue la dimension et la croissance cristalline [40].

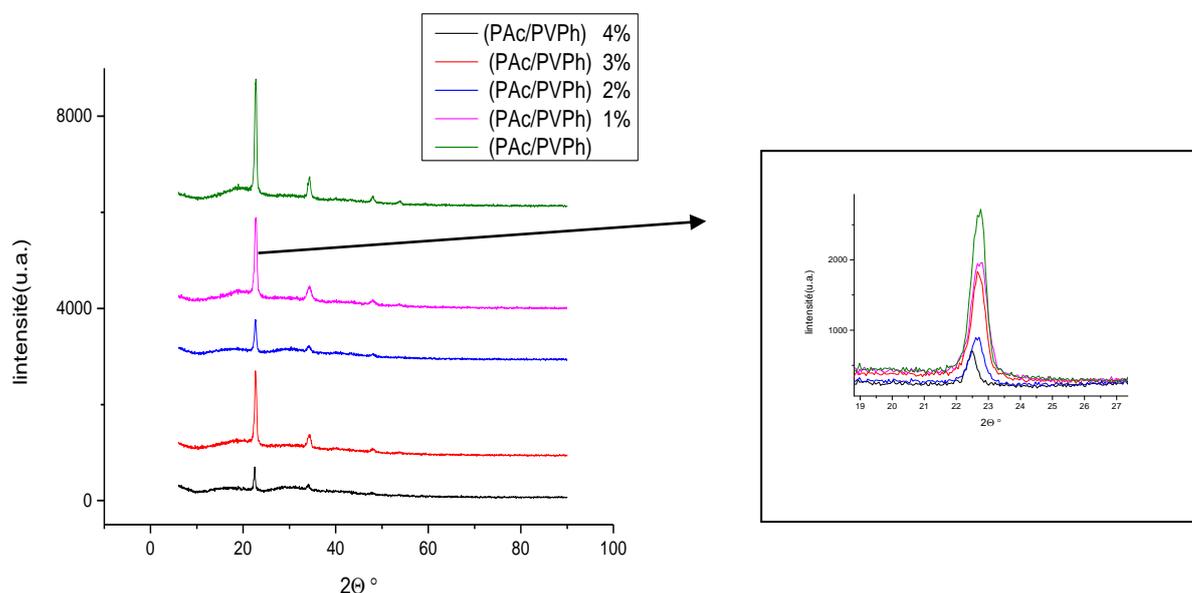
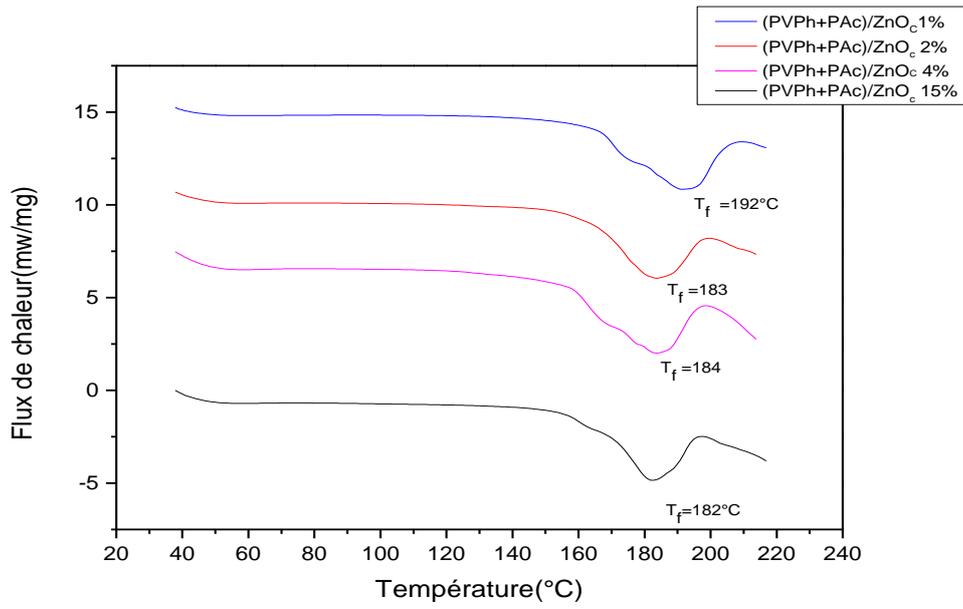


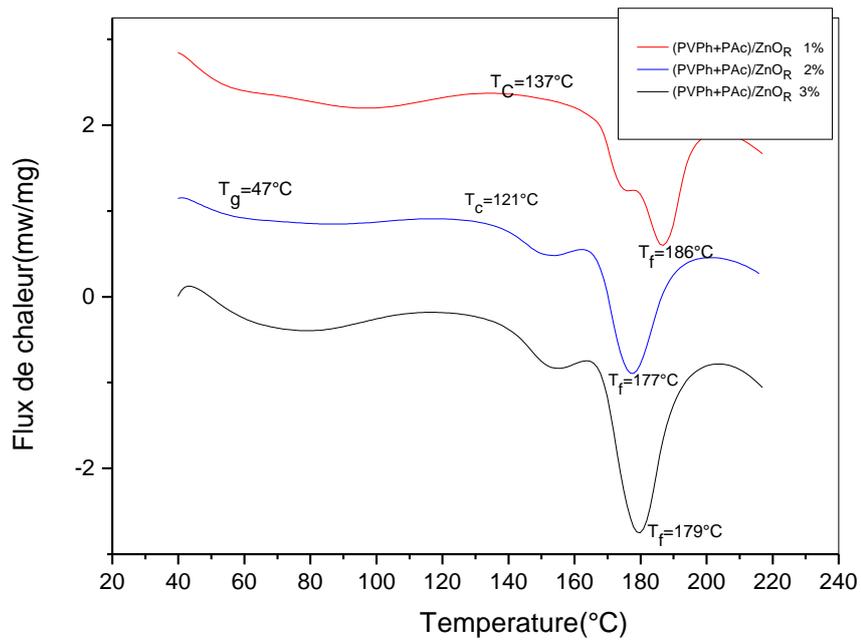
Figure.IV.23. Diagramme de diffraction des rayons X des nanoblends

VI.4.3.3 Caractérisation des nanoblends par DSC

La Figure VI.24 montre les thermogrammes DSC obtenus pour les échantillons élaborés des nanoblends, qui correspond à la fusion de la partie cristalline du polymère à une température T_f . La température de transition vitreuse T_g est associée à un changement d'état dans la région semi cristalline et qui dépend de la mobilité des chaînes. T_c représente le processus de transition de l'état amorphe à l'état cristallin, où les molécules peuvent obtenir à une certaine température une liberté de mouvement suffisante pour se réarranger dans une forme cristalline d'une façon spontanée.



a



b

Figure VI 24. Les thermogrammes DSC des matériaux élaborés

Dans cette méthode, le PAc et ces mélanges sont cristallisés de manière isothermique et le T_f correspondant à chaque T_c est obtenu dans un balayage ultérieur. le point de fusion à l'équilibre (T_f) est obtenu à partir de l'intersection des lignes T_m à différentes températures de chauffe en fonction T_c avec la ligne $T_f=T_c$, ce qui implique l'extrapolation aux lamelles d'épaisseur infinie.

Tableau IV.6. Température de fusion et de cristallisation

		PVP/PA ZnO c/1%	PVP/PA ZnO c/2%	PAc/PVPh ZnO c/5%	PAc/PVPh ZnO c/15%
Fusion 1	T_f (°C)	184.8	186.4	168.1.3	182.4
	T_g (°C)	52.7	44.80	68.6	64.1
	ΔH_f (J/G)	-207	-161.8	-201.6	-141.3
cristallisation	T_c (°C)	147.7	148.2	148.1	150
	ΔH_c (J/G)	53.82	74.48	72.65	21.98
Fusion 2	T_f (°C)	192	183	184	182
	T_g (°C)	96.20	82.6	61	63.4
	ΔH_f (J/G)	-39.94	-51.05	-51.83	-4.1

T_g : température de transition vitreuse T_f : température de fusion, T_c : température de cristallisation

ΔH_c : enthalpie de cristallisation, ΔH_f : enthalpie de fusion

La Figure IV.24 montre les thermogrammes DSC obtenue pour les échantillons élaborés des nanoblends qui correspond à la température de fusion T_f . La température de transition vitreuse T_g . Et la température de cristallisation T_c , où les molécules peuvent obtenir à une certaine température une liberté de mouvement suffisante pour se réarranger dans une forme cristalline d'une façon spontanée.

l'effet observé dans l'homopolymère de PAc a été observé faiblement, pour les nanoblends de (PAc/PVPh)/ ZnO, sauf pour l'échantillon en 2%, qui présente une seule T_f . Le reste des échantillons on constate juste un épaulement, ce qui est peut être lié à la présence du PVPh, qui est considéré un comme polymère amorphe, et puisque le ZnO, se disperse dans les phases amorphes, dans ce cas il empêche la cristallisation, et par conséquent, cette températures commence par disparaître.

Ces résultats suggèrent que les nanoparticules agissent comme des sites de nucléation efficaces, les nanocharges se comportant alors comme des impuretés et empêchent la cristallisation du PAc.

Il était trouvé pour les nanoblends de polyacetal/ éthylène-octène copolymer/ oxyde de zinc, que l'ajout de nanocharge de ZnO au PAc ou à l' EOC ou à leurs mélanges binaires, modifie son comportement à la cristallisation, lorsqu'on examine le pic de fusion, les températures maximales décalées fluctuent dans la gamme de quelques degrés. Il convient toutefois de mentionner que l'addition de ZnO au EOC provoque une augmentation de la température de transition vitreuse d'environ 10°C, témoignant ainsi la présence de certaines interactions des macromolécules de EOC au voisinage des nanoparticules de ZnO [46].

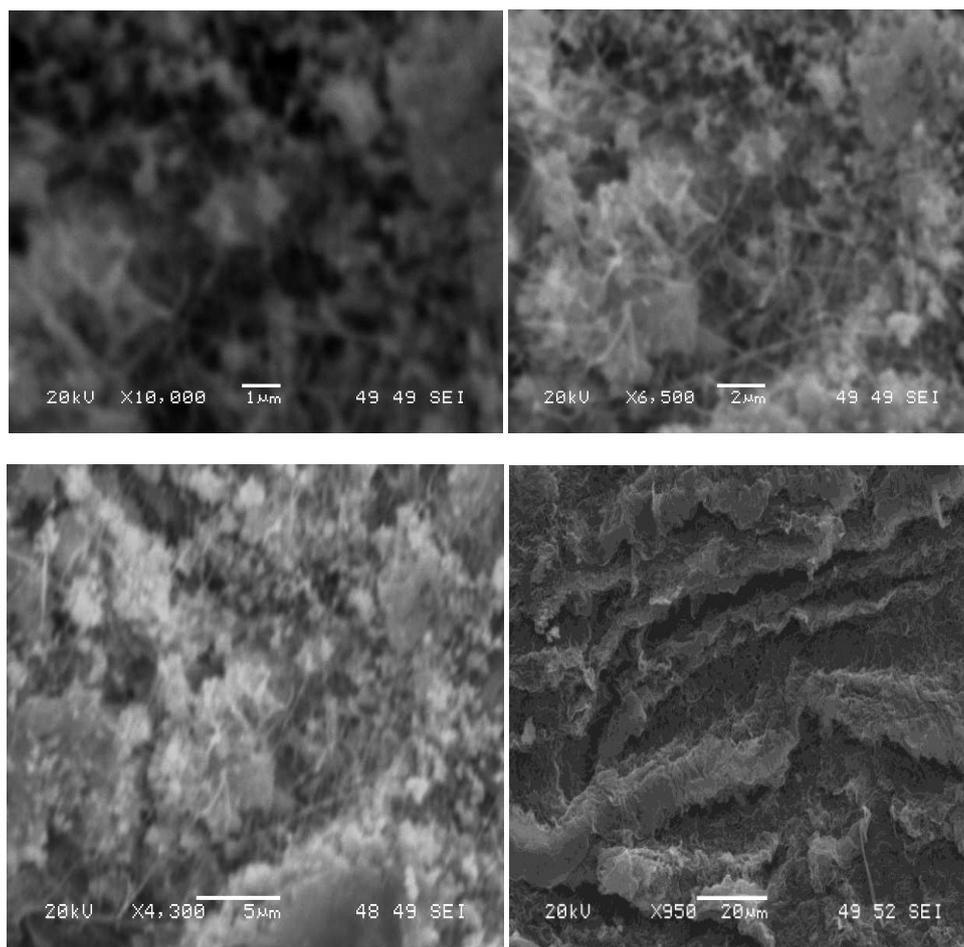


Figure VI.25. Observation MEB de PAc/P'VP/ZnO (50/50/4) (A; B; C,D) à 10μm, (D) à 5 μm, (E) à 2.5 μm et (F) à 1 μm

La microscopie MEB des nanocomposites prévoit que la structure à changer beaucoup la structure fibrillaire comme s'il s'agit d'une seule phase uniforme. On remarque aussi que pour le polyvinyle phénol le ZnO a provoqué des réticulations au voisinage des nanoparticules, ou bien il s'est formé en liens chimiques.

IV.5.Conclusion

Nos travaux de recherche ont porté sur l'élaboration et la caractérisation des nanocomposites ternaires à base du poly acétal/ poly(4vinyle phénol)/ ZnO

L'objectif principal de ce travail était d'étudier l'effet de l'oxyde de zinc sur la miscibilité des nanoblends à base de PAc et P4VPh, en étudiant la relation structure-propriétés voire les propriétés structurales, microscopique et les propriétés thermiques.

En premier lieu, on a synthétisé des nanoparticules de ZnO par sol-gel, en utilisant l'acétate de zinc dihydraté comme précurseur, par une voie lente.

Plusieurs propriétés apportés à la matrice polymérique renforcée par ces nanoparticules synthétisées on cite à titre d'exemple:

- La résistance à la dégradation thermique (dépolymérisation du PAc)
- L'amélioration des propriétés mécaniques.

L'incorporation des nanoparticules de ZnO confirme l'amélioration de la miscibilité, cette dernière qui est régie par la présence de fortes interactions physiques type liaisons hydrogène, qui sont a l'origine de cette bonne adhésion à l'interface.

Des changements qui se présentent dans la morphologie de notre nanoblend, déterminés par DRX, d'où la forme des cristallites change.

Les spectres FT-IR des nanocomposites préparés montrent le décalage vers des longueurs d'onde inférieures de la bande d'absorption, qui est attribuée au mode de vibration caractéristique du ZnO, ce qui confirme la forte interaction polymère-charge.

Pour les diffratogrammes DRX présentent des changements au sein du nanoblends, liées aux changements morphologiques de notre polymère, prouvés d'avantage par microscopie optique, d'où la forme des cristallites change largement, ils prennent la forme des spherolites avec une taille nanométrique.

Les propriétés thermiques sont largement améliorées, si on prends, en considération la dépression de T_f dans les blends polymérique étudiés;

Références bibliographiques

- [1] Shivakumara L.R., Vijayasree K., Sruthi P., et al., *Indian Journal of Advances in Chemical Science S2*, 49-53 (2017)
- [2] Deka B. K., Baishya P. and Maji T.K., *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 27(4),464-480 (2012)
- [3] Lee J., Bhattacharyya D., Eastal A.J., et al., *Curr. Appl. Phys.*, 8, 42 (2008)
- [4] Dong W.C., Byoung C.K., *Polym. Adv. Technol.*, 16 846 (2005)
- [5] Erjun T., Shaoying D., *Colloid Polym. Sci.*, 287 1025 (2009)
- [6] Ge J. Zeng X . Tao X., et al., *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 1507–1512 (2010)
- [7] Wood A. Giersig M., Hilgendorff M., . et al., *Aus. J.Chem.* 56, 1051–1057 (2003)
- [8] Pal S.K., Akhtar N. and Ghosh S K. *Analytical Methods*, 8(2), 445–452 (2016)
- [9] Xiong G., Pal I. U., Serrano J. G., Ucer K. B., and Williams R.T., *phys. stat. sol. (c)* 3, No. 10, 3577–3581 (2006) DOI 10.1002/pssc.200672164
- [10] Koole R., Groeneveld D., Vanmaekelbergh. A. M., et al., *Nanoparticules*, Springer Berlin Heidelberg, (2014)
- [11] Zhang Y., Ram M., Goswami Y., *Journal of Nanomaterials* 12, 1–22 (2012)
- [12] Brus L., *J. Phys. Chem.*, 90, 2555-2560 (1986)
- [13] Shionoya S. and Yen W.M., *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton, USA (1998)
- [14] Berger L.I., *Semiconductor Materials*, CRC Press, Boca Raton, USA (1997)
- [15] Talam S., Karumuri S.R. and Gunnam N, *International Scholarly Research Network ISRN Nanotechnology*, 1–6 (2012)
- [16] Qutub N., Sabir S., *Int. J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8, 2,111-120 (2012)
- [17] Xiong G., Pal U., Serrano J. G., et al., *phys. stat. sol. (c)* 3, No. 10, 3577–3581 (2006)
- [18] Kumar S., Mukherjee S., Singh R. K., et al., *J. Appl. Phys.*, 110,103508 (2011)
- [19] Xu X., Xu C., Lin Y., et al., *Appl. Phys. Lett.*, 100, 172401 (2012)
- [20] <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-a-la-spectroscopie-infrarouge-ir-754> *Introduction à la spectroscopie Infrarouge (I.R.)*, consulté le (05/06/2018)
- [21] Akermi M., Sakly N., Chaabane R.B., et al., *Materials Science in Semiconductor Processing* 16, 807–817 (2013)

- [22] Alwan R. M., Kadhim Q. A , Sahan K. M., et al., *Nanoscience and Nanotechnology* 5, 1, 1-6 (2015)
- [23]. Mohana A. C, Renjanadevi B.P., *Procedia Technology*, 24 761 – 766 (2016)
- [24] Lahure P, Salunke P., Soliwal R., et al., *Int. J. Sci. Res. Physics and Applied Sciences*, 3, 1, 32-33 (2015)
- [25] Yogamalar R, Srinivasan R., Vinu A. , et al., *Solid State Communications* 149 1919-1923 (2009)
- [26] www.semlab.com/papers2017/ftiranalysis.pdf, consulté le (05/06/2018)
- [27] Roy L. L., Briani G., Briois C., et al., *Planetary and Space Science*, 65, 83–92 (2012)
- [28] Mostafaeia A., Zolriasatein A., *Progress in Natural Science: Materials International*, 22, 4, 273–280 (2012)
- [29] Gómez-Fatou M , Ania F., Flores A.et al. *Progress in Materials polymer Science*, 67, 1–9434 (1982)
- [30] Chakraborty H., Sinha A., Mukherjee N., et al., *Materials Letters*, 93:137– 140 (2013)
- [31] Jee A.-Y., Lee M., *Polymer Testing*, 29, 95–99(2010)
- [32]. Carazzolo G.A., *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 1, 5, 1573 (1963)
- [33] Tadokoro H, Yasumoto T, Murashashi S, et al., *Journal of Polymer Science* 44, 143, 266 (1960).
- [34] Maeda Y, Nakayama K, *Kanetsuna H Polym J* , 14, 649 (1982)
- [35] Mohanraj J., Bonner M.J., Barton D.C., Ward IM *Polymer*, 47,5897 (2006)
- [36] Wacharawichanant S., Thongyai S. , Phutthaphan A , Eiamsam-ang C., *Polymer* , 27, 971–976 (2008)
- [37] Richaud E., Polyoxymethylene additives. *Polyoxymethylene Handbook: Structure, Properties, Applications and Their Nanocomposites*, Wiley - Scrivener Publishing, 53-105 (2014)
- [38] McGenity P. M., Hooper J. J., Paynter C. D., et al., *Polymer*, 33, 24, 5215–5224 (1992)
- [39] Rybnikar F., *Journal of Applied Polymer Science*, 42, 10, 2727-2737 (1991)
- [40] Chiu F.C., Yeh C-C., *Polymer testing*, 45, 114-123 (2015)
- [41] Hama H., Tashiro K., *Polymer*, 44,6973 (2003)
- [42] Hama H., Tashiro K., *Polymer*, 44,3107 (2003)

- [43] Hama H., Tashiro K., *Polymer*, 44,2159 (2003)
- [44] Chang F.C., Yang M.Y., *Polym. Eng. Sci.*, 30, 543 (1990)
- [45] Pielichowska K., *J. Polym. Res.* 19, 9775 (2012)
- [46] Grigalovica A., Merijs Meri R., Zicans J., et al., *Materials Science and Engineering*, 49, 1–5 (2013)
- [47] Jancar J. and Recman L., *Polymer* , 51, 3826-3828 (2010)
- [48] Balu E.E., Kumar T.S., Ramalingam M., et al., *Journal of Biomaterials and Tissue Engineering*, 1, 30–39 (2011)
- [49] Hernandez-Montero N., Meaurio E., El-Miloudi K., Sarasua J.R., *European Polymer Journal*, 48, 8, 1455-1465 (2012)

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'élaboration de nouveaux matériaux polymères, avec des propriétés améliorées, a fait l'objet de nombreuses recherches académiques et industrielles. Plusieurs théories et méthodologies ont été régulièrement proposées, afin d'accéder à un synergisme des propriétés. En fait, l'homogénéité des matériaux polymères est souvent considérée comme facteur clé dans l'amélioration substantielle de certaines propriétés, telles que la résistance au choc, la résistance à la traction, la résistance chimique, ..etc.

Malheureusement, il a été établi que, dans la plupart des cas, les mélanges de polymères sont incompatibles en raison de leur poids moléculaire élevé d'un côté, et, de l'autre côté, de leurs faibles interactions (défavorables) entre les espèces différentes d'un mélange.

Le principal intérêt de ce travail réside dans la possibilité de combiner, en un seul matériau, les principales caractéristiques des différents composants. Par exemple, le polyacétal qui est un polymère qui présente d'excellentes propriétés (telles que la stabilité mécanique, résistance chimique), avec le poly(vinyle phénol) peut donner un système plus performant.

En premier lieu, on a réalisé une étude thermodynamique de ces blends par le Modèle d'Association de Painter-Coleman. Il a été montré que la présence des interactions spécifiques de type liaison hydrogène entre les deux constituants du mélange, est à l'origine de leur miscibilité. On peut conclure, selon ce modèle, que le blend (PA / PVPh) est miscible à une température supérieure à 70°C. la variation de l'enthalpie libre de mélange ΔG_m est négative et sa dérivée seconde, par rapport à la composition du mélange, est positive, en plus la fraction de liaison hydrogène augmente. Par contre, la fraction des groupements libres diminue en augmentant la concentration du PVPh.

En deuxième lieu, une autre voie a été utilisée pour étudier l'effet de l'ajout des nanoparticules d'oxyde de zinc sur la miscibilité et la relation structure-propriétés de ce mélange polymérique. Pour cette raison qu'on a effectué la synthèse de ces nanoparticules Cette étude nous a donné les conclusions suivantes:

La formule de Scherrer, W & H (UDM-USDM) et SSP ont été adoptées pour déterminer la taille, le stress et la contrainte des NPs ZnO. La nature isotrope des NPs de ZnO synthétisées ainsi que leur faible taille ont été confirmées. Les NPs de ZnO synthétisées. présentent une large émission en bleu dans la plage des UV avec l'existence d'un pic maximum à 490 nm, attribué à la présence de centres de défaut en oxygène. La taille des NPs de ZnO déterminée par DSL est d'environ 6 nm. D'après les études d'absorption optique, il apparaît que l'énergie de la bande interdite des NPs est décalée vers le bleu par rapport au ZnO de taille microscopique en raison d'effet de confinement quantique, ce qu'il confirme que ces nanoparticules sont des points quantiques et leur taille est de l'ordre d'une dizaine de

nanomètres. Dans la spectroscopie Raman, le pic à 436 cm^{-1} correspond à E_2 (élevé), qui est décalé de 3 cm^{-1} par rapport au ZnO de taille microscopique, toujours dû au confinement quantique. Les résultats de spectroscopie FT-IR confirment que le PEG et le PTMS sont adsorbés à la surface des NPs ZnO ce qui empêche le phénomène de coalescence qui est dû à la formation des liaisons de Van der Waals entre les NPs ZnO, par conséquent, limitation d'agglomération de ces NPs.

D'un autre côté, nous avons entamé une étude des nanocomposites PMMA/ZnO, PAc/ZnO et PVPh/ZnO. Pour pouvoir comprendre l'effet de l'ajout de ZnO sur notre mélange (PAc/PVPh), et appréhender la relation structure-propriétés. Les conclusions que nous avons tiré concernant l'étude de l'effet du ZnO sur la relation structure/propriétés du nanocomposite PMMA/ ZnO sont en présence de ces NPs de ZnO, le PMMA devient protégé contre les rayons UV. Les interactions de type liaison hydrogène sont assez fortes, elles se présentent au niveau de l'interface organique-inorganique. Ces interactions sont favorables pour induire une bonne compatibilisation entre le polymère et l'agent inorganique, et contribuer à la fois à la stabilité du mélange entre le PMMA et le ZnO à l'interface.

Le comportement thermique a été étudié par analyse thermogravimétrique et par DSC. La TGA indique que les nanocomposites PMMA/ ZnO sont plus stables thermiquement que le PMMA vierge. La dégradation thermique des nanocomposites de PMMA/ ZnO et du PMMA vierge, donne le résultat de trois réactions successives. L'importance de notre étude réside dans la détermination des paramètres cinétiques de chaque réaction sous-jacente utilisant une méthodologie d'ajustement des pics. dans la limite de la validité de cette approche et de la précision des nos calculs. Nous pouvons en conclure que les particules de ZnO inhibent les premiers stades de la dégradation thermique mais favorisent la scission aléatoire de la chaîne polymérique, à un stade ultérieur. La stabilité thermique des nanocomposites PMMA/ ZnO est le résultat de l'effet des particules de ZnO.

Pour le système PAc/ZnO et PVPh/ZnO, et leur nanoblends nous avons tirés les résultats suivants: l'analyse structurale confirme la présence de ZnO avec de forte interaction avec le PAc et le PVPh, indication de la forte adhésion entre les différentes espèces chimiques.

Ainsi un changement clair dans la morphologie de nos polymères, prouvés d'avantage par microscopie optique, d'où la forme des cristallites change, dans le cas du nanoblends. Ceci confirme que le ZnO a un effet compatibilisant, entre le PAc et le PVPh.