



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

عباس فرحات 1 سطيف جامعة
Sétif 1 University- Ferhat ABBAS

العلوم كلية

Faculty of Sciences

قسم الكيمياء

Department of chemistry



MEMOIRE DE MASTER

DOMAINE Sciences de la Matière

FILIERE Chimie

SPECIALITE Chimie physique

Thème

Elaboration et caractérisation des films de poly acide lactique dopés par ZnO

Présenté Par : TOUHAMI HANANE

Date de soutenance : 24 /06/2024

Dirigé par :

HOUAS Noudjoud Maitre de conférences B UFAS-Sétif (Encadreur)

LAKHDARI Delloula Maitre de recherche A URFA / CRTI –Sétif (Co-encadreur)

Président DJAMEL Hamza Maitre de conférences A UFAS -Sétif

Examinatrice RAHMOUNI Samra Maitre de conférences B UFAS -Sétif

Promotion: 2023/2024

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail :

En premier, à mes chers parents, farid et nadjima, qui tiennent une place immense dans mon cœur, pour leur patience ; leurs sacrifices et leurs encouragements.

A ma sœur Wassila

A mes neveux Maroua et Nassim.

Au mari de ma sœur : Ghanou.

A mes Chers frères Isslam et Walid

A belle-sœur Amira

A ma grande -mère Nouara

*A toute la famille **TOUHAMI**.*

A mes amies :

Khadidja, Ounissa, Wafa, Dounia, Chaima, Maïssa, Chaima, Salma

A mon encadreur et tous mes enseignants.

A mes amis de la promotion 2023/2024 pour leur gentillesse, et leurs soutiens.

Hanane.T

Remerciements

Tout d'abord, Nous remercions ALLAH le tout puissant de nous avoir donné la force et le courage pour réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé au sein de laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et complexes (LEMMC)

ferhat abbas sétif,

Je remercie, mon encadreur Noudjoud Houas pour ses conseils et son aide précieuse.

Un grand remerciement à mon co-encadreur Delloula LAKHDATI pour son aide qui m'a permis de maîtriser le sujet

Je tiens également à remercier le président du jury ainsi que les membres du jury pour leur extrême gentillesse en acceptant d'évaluer ce travail.

Je n'oublie pas de remercier Alitouche Kamel, Bennouioua Akram et Bouciouf Amel pour tous leurs efforts à effectuer le côté pratique de mon mémoire au sein de leur laboratoire.

Je remercie tous les enseignants qui ont assurés ma formation durant tout le cycle d'étude.

Je remercie aussi toute ma famille pour leurs encouragements.

Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Merci à tous

Sommaire

Liste des figures.....	i
Liste des tableaux.....	iv
Liste des abréviations.....	v
Introduction générale	1
Références	4

Chapitre I

I.1.Introduction.....	6
I.2.Notions sur les polymères.....	6
I.2.1.Définition.....	6
I.2.2.Classification des polymères.....	7
I.2.2.1.Les polymères naturels	7
I.2.2.2.Les polymères synthétiques	8
I.3.Classification des polymères biodégradables	9
I.4.Généralités sur l'acide polylactique (PLA).....	11
I.4.1.Présentation générale de l'acide polylactique.....	11
I.4.2.Découverte de l'acide polylactique (PLA).....	11
I.4.3.Production actuelle de l'acide polylactique (PLA).....	12
I.4.4.Applications	13
I.4.5.Composition chimique	13
I.4.6.Propriétés du PLA	14
I.4.7.Avantages et inconvénients du PLA	15
I.4.7.1.Avantages.....	15
I.4.7.2.Inconvénients.....	16
I.5.Synthèse	17
I.5.1.Polycondensation directe.....	17
I.5.2.Polycondensation par déshydratation azéotropique	18
I.5.3.Polymérisation par ouverture du cycle	18
I.6.L'oxyde de zinc (propriétés et applications).....	18
I.6.1. Propriétés de l'oxyde de zirconium (ZnO).....	20
I.6.1.1.Propriétés chimiques.....	20
I.6.1.2.Propriétés électroniques.....	21

I.6.2.Applications des nanostructures de ZnO.....	21
I.6.2.1.Photocatalyseurs.....	21
I.6.2.2.Diodes électroluminescentes	21
I.6.2.3.Cellules photovoltaïques.....	21
I.6.3.Application thérapeutique et cosmétique.....	22
I.6.4.Autres domaines d'exploitation des composites.....	22
I.7.Les mécanismes de conductivité électrique	24
I.8.Conclusion.....	25
Références	26

Chapitre II

II.1.Introduction.....	31
II.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	31
II.2.1.Principe.....	31
II.2.2.Appareillage.....	32
II.3.Spectroscopie ultraviolet-visible.....	33
II.3.1.Loi de Beer-Lambert.....	34
II.3.2.Gap optique.....	35
II.3.3.Appareillage.....	36
II.4.Microscope optique.....	37
II.4.1.Principes de base.....	37
II.5.Microscopie à force atomique (AFM).....	38
II.5.1.Principe de l'AFM.....	38
II.6. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	39
II.6.1.Principe	40
II.7.Dureté.....	41
II.7.1. Définition.....	41
II.7.2. Essais de dureté Shore.....	41
II.8. Méthode DFT.....	42
II.8.1 Définition.....	42
II.8.2. Application de la DFT en chimie.....	43
II.8.3. Avantages et inconvénients de la DFT.....	43
II.8.3.1 Avantages.....	43
II.8.3.2. Inconvénients.....	43

II.8.4. Energie des orbitales moléculaires (HOMO, LUMO).....	43
II.8.5. Paramètres de réactivité prédits par la DFT.....	44
II.8.5.1. Potentiel d'ionisation (I).....	44
II.8.5.2. Affinité électronique A.....	44
II.8.5.3. Potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η	44
II.8.5.4. Moment dipolaire (μ).....	44
II.8.5.5. Mollesse S.....	45
II.8.5.6. L'électrophilie ω	45
II.8.6. Présentation sommaire d'un logiciel de calcul Gaussian.....	45
II.8.6.1. Gaussian 09.....	45
Références.....	47

Chapitre III

III.1. Introduction.....	50
III.2. Protocole de fabrication du film de matrice PLA et des films composites à base de ZnO à différentes concentrations.....	50
III.2.1. Les matériaux utilisés.....	50
III.2.1.1. Chloroforme (CHCl₃).....	50
III.2.2. Elaboration des échantillons.....	51
III.2.2.1. Elaboration du film de PLA vierge.....	51
III.2.2.2. Réalisation des composites PLA/ ZnO à différents pourcentage de masse.....	52
III.3. Résultats et discussions.....	54
III.3.1. Analyse par spectroscopie à transformée de fourrier (FTIR).....	54
III.3.2. Analyse par la spectrophotométrie UV-Visible.....	56
III.3.2.1. L'énergie de gap E_g	57
III.4. Etude de la morphologie du polymère et ses composites.....	59
III.4.1. Microscope optique.....	59
III.4.2. Microscopie à force atomique (AFM).....	61
III.5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	63
III.6. Dureté Shore D.....	64
III.7. La méthode DFT (théorie fonctionnelle de la densité).....	65
Références.....	68
Conclusion Générale	69
Perspectives des composites PLA/ZnO	70

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Modèles moléculaires du caoutchouc naturel et de compact de l'ADN.....	7
Figure I.2 : Exemple des polymères synthétiques (plastique).....	8
Figure I.3 : Représentation d'unité monomère du PLA.....	11
Figure I.4 : Évolution de la production de PLA prévisionnelle.....	13
Figure I.5 : Les stéréo-isomères de l'acide lactique.....	14
Figure I.6 : Les trois isomères du lactides.....	14
Figure I.7 : Différentes voies de synthèse de l'acide poly lactique.....	17
Figure I.8 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle.....	19
Figure I.9 : Structure hexagonale du ZnO avec paramètres de maille : a = b = 3,2498 Å et c = 5,2066 Å.....	19
Figure I.10 : Structure moléculaire 3D de ZnO.....	20
Figure 1.11 : Représentation des bandes de valence et de conduction et la bande interdite pour un isolant, un semi-conducteur et un métal.....	24

Chapitre II

Figure II.1 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier..	32
Figure II.2 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type SHIMADZU.....	33
Figure II.3 : Principe de fonctionnement des spectrophotomètres U-V visible.....	34
Figure II.4 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes.....	35
Figure II.5 : Détermination du gap d'énergie.....	36
Figure II.6 : Spectroscopie ultraviolet-visible.....	36
Figure II.7 : Principe de base d'un microscope.....	37
Figure II.8 : Microscope optique de type S/N-EU 1940024.....	38
Figure II.9 : Représentation schématique du dispositif de l'AFM.....	39
Figure II.10 : Microscopie à force atomique (AFM).....	39
Figure II.11 : Schéma de principe du fonctionnement de l'ATG.....	40
Figure II.12 : Exemple de machines d'essai de dureté.....	42
Figure II.13 : Représentation de Gaussian.....	46

Chapitre III

Figure III.1 : solvant chloroforme et pictogrammes de risques.....	51
Figure III.2 : Protocole expérimental d'élaboration du film de PLA vierge.....	52
Figure III.3 . Protocole expérimental d'élaboration des films de PLA/x ZnO.....	53
Figure III.4 : Echantillons démoulés en boites de pétri.....	54
Figure III.5 : Echantillons découpés en forme carré.....	54
Figure III.6 : Spectres d'analyse infrarouge obtenus pour le film PLA et les films des composites PLA/ZnO à différent pourcentages.....	55
Figure III.7 : Spectres d'analyse UV-Vis pour le film PLA et les films des composites PLA-ZnO à différents pourcentages.....	56
Figure III.8 : Energie de bande interdite estimée pour chaque film.....	58
Figure III.9 : Images obtenus par le microscope optique de film de PLA à l'échelle 100um (A) et 50um (B).....	59
Figure III.10 : Images obtenus par le microscope optique des films composites PLA/ZnO à différents pourcentages.....	60
Figure III.11 : Evolution de la morphologie de PLA et PLA/ZnO à différents pourcentages.....	62
Figure III.12 : Thermogrammes ATG de PLA et ses différents nano-composites de ZnO.....	63
Figure III.13 : Histogrammes de Dureté Shore échelle D des polymères étudiés à différentes concentrations de ZnO.....	65
Figure III.14 : Orbitale moléculaire le plus occupée et le moins occupée de ZnO calculées au niveau B3LYP/6-31G (d, p).....	66
Figure III.15 : GAUSSIAN au cours du calcul.....	67

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1 : Classification générale des polymères10

Tableau I.2 : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PLA.....15

Chapitre III

Tableau III.1 : Propriétés chimiques du chloroforme référencées par Honeywell.....50

Tableau. III.2 : Présentation de la composition des différentes doses des composites produits.....53

Tableau III.3 : Valeurs de la rugosité de surface de PLA et ses composites par le ZnO.....62

Tableau III.4 : Paramètres thermogravimétriques de PLA et leurs composites obtenus par TGA-DTG.....64

Tableau III.5 : Variation de la dureté Shore D des films polymères en fonction de pourcentages de ZnO.....64

Tableau III.6 : Calcul des paramètres quantiques moléculaires de ZnO.....66

Liste des Abréviations

PLA	Poly (acide lactique)
ZnO.....	Oxyde de zinc
PHA.....	Poly hydroxyalcanoate
PHB.....	Poly β -Hydroxy Butyrate
PHV.....	Poly β -Hydroxy Hexanoate
PHBV.....	Poly 3 Hydroxy Butyrate 3 Hydroxy

Valérate

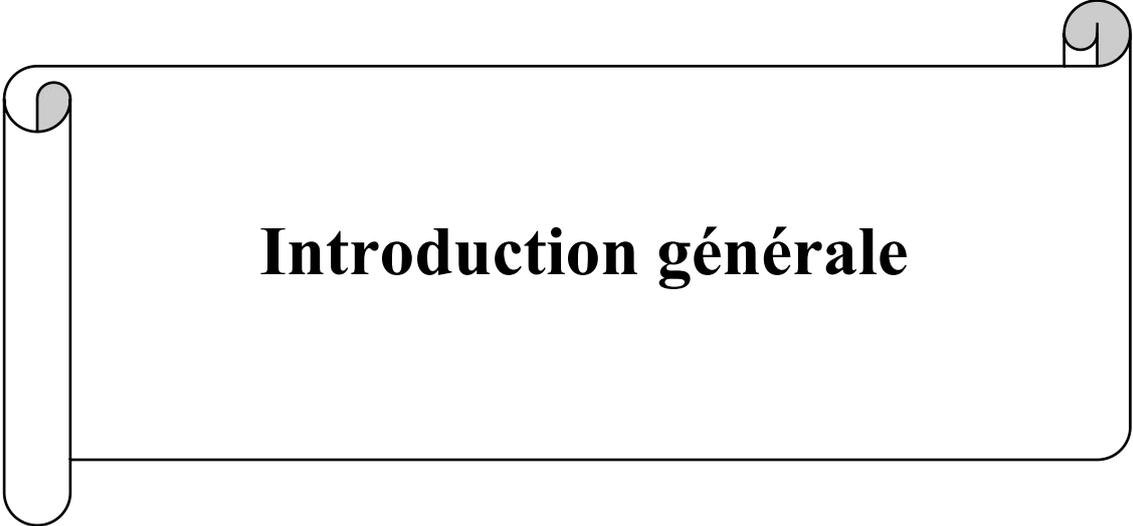
PE.....	Polyéthylène
PET.....	Polyéthylène Téréphtalate
PA	Polyamide
PUR.....	Polyuréthanes
PBS.....	Poly butylène succinate
PBAT.....	Poly butylène adipate téréphtalate
PCL.....	Poly caprolactone
PP.....	Polypropylène
PS	Polystyrène
PVC	Poly (chlorure de vinyle)
Eg.....	Energie de Gap
CO ₂	Dioxyde de carbone
H ₂ O.....	Eau
N ₂	Azote

FTIR.....	Infrarouge à transformée de Fourier
UV-Vis.....	Ultraviolet-visible
AFM.....	Microscopie à force atomique
ATG.....	Analyse thermogravimétrique
DFT.....	Théorie de la Fonctionnelle de la

Densité

I.....	Potentiel d'ionisation
A	Affinité électronique
μ	Potentiel chimique électronique
η	Dureté globale

S.....	Mollesse
ω	Electrophilie
CHCl_3	Chloroforme
d.....	Densité
M.....	Masse molaire
x.....	Différents pourcentage de masse.
RA.....	Rugosité Moyenne Arithmétique
RMS.....	Rugosité Quadratique Moyenne



Introduction générale

Introduction générale

La pollution de l'environnement, en particulier la pollution par les plastiques réfractaires, est le facteur clé qui bloque le développement de la société humaine actuelle. Selon une statistique de 2017, environ 8,3 milliards de tonnes métriques (Mt) de plastique ont été fabriquées entre 1950 et 2015 [1]. Seulement 9 % ont été recyclés, tandis que la plupart d'entre eux (près de 79 %) se sont transformés en déchets dans la nature. On estime qu'il y aura 12 milliards de Mt de déchets plastiques en 2050, à moins que des mesures de gestion positives ne soient adoptées. Parallèlement, des millions de déchets plastiques sont rejetés chaque année dans les rivières, les lacs et les océans [2], des myriades de micro-nano plastiques sont produites, endommageant gravement l'écosystème mondial et constituant une menace potentielle pour la santé humaine [3,6]. Il est impératif de trouver un matériau alternatif respectueux de l'environnement, non toxique et doté d'excellentes propriétés mécaniques. Le bioplastique est un nouveau type de plastique biosourcé et biodégradable qui peut répondre aux exigences susmentionnées et est considéré comme le matériau le plus apte à remplacer le plastique traditionnel [7]. Jusqu'à présent, les bioplastiques les plus produits sont le poly (acide lactique) (PLA), le polyhydroxyalcanoate (PHA), le polybutylène succinate (PBS), les plastiques à base d'amidon et les plastiques à base de cellulose [8,9]

L'acide polylactique (PLA) est un polyester polymérisé à partir de l'acide lactique (LA) qui présente une excellente biocompatibilité et biodégradabilité [10,11]. Ces propriétés sont similaires à celles du polypropylène, du polyéthylène et du polystyrène [12]. Le PLA peut être produit à l'aide des techniques de production actuellement disponibles, Il est généré à partir de LA, Ce dernier est obtenu à partir des ressources renouvelables telles que le maïs, le blé ou la betterave par un procédé de fermentation [13]. Le PLA est biologiquement dégradé par les micro-organismes courants régénéré à partir des sources renouvelables d'une manière inoffensive et amicale à l'environnement [14,15]. En outre, la facilité avec laquelle le PLA fond à la chaleur permet des applications uniques dans le domaine de l'impression 3D.

Introduction générale

Cependant, il y a quelques limitations de l'utilisation du PLA dans l'industrie, le principal inconvénient de ces matériaux polymères purs est qu'ils présentent des caractéristiques mécaniques médiocres, notamment une faible résistance à la traction.

Les biopolymères ont fait l'objet de nombreuses études et apparaissent ainsi comme une alternative prometteuse pour répondre aux exigences environnementales [16,17]. Les biopolymères se divisent en deux classes : les agropolymères, tels que l'amidon, les protéines etc., et les biopolyesters. (PHA, PLA,...). Certains de ces biopolyesters peuvent être produits à partir de ressources renouvelables.

Le ZnO est un matériau généralement utilisé comme additif alimentaire. À l'échelle nanométrique, le ZnO présente des propriétés antimicrobiennes et des applications potentielles dans la conservation des aliments. En tant que semi-conducteur le ZnO est également utilisé dans la photocatalyse luttant contre la pollution de l'environnement et dans le traitement des eaux, et aussi dans la fabrication des panneaux solaire. De toute évidence, le ZnO est une poudre performance qui est souvent un moyen efficace pour améliorer les propriétés originales du matériau de base.

L'incorporation de nanoparticules métalliques dans les matrices polymères permet d'obtenir des matériaux versatiles aux propriétés intéressantes comme alternative aux plastiques, réduisant ainsi l'utilisation de plastiques à base de pétrole dans le secteur de l'emballage [18].

L'objectif de ce travail est donc d'élaborer un film poly (acide lactique) (PLA) en lui conférant de nouvelles propriétés mécaniques et de résistances via le dopage de la matrice par le nano-oxyde de métal ZnO. La méthode de préparation est très simple étant réalisée à température ambiante. L'étude caractéristique de la morphologie, de la conductivité prédite par le processus optique, de la dureté et de la décomposition thermique des composants ainsi l'identification des entités chimiques, est actuellement révélée par différentes méthodes telles que : UV, FTIR, AFM, micro-analyse optique, ATG et dureté Shore, dans le but de distinguer l'effet de cet oxyde sur la progression des propriétés du film PLA.

Introduction générale

Dans ce mémoire, nous nous sommes principalement concentrés sur l'élaboration des films de types nanostructures de ZnO en procédant la technique du casting et l'étude de leurs propriétés caractéristiques distinctes.

Les grands axes de ce travail de recherche se présentent comme suit :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique sur la généralité des polymères, de ZnO, de PLA et de composites. Nous y avons décrit les différentes propriétés et leurs intérêts prometteurs dans les secteurs de vie.

Le deuxième chapitre expose en détail l'élaboration des films PLA incorporés par les nanoparticules ZnO et l'étude caractéristique du comportement mécanique, thermique et électronique des films synthétisés, en définissant les méthodes techniques et l'appareillage utilisé dans cette étude.

Le dernier chapitre couvre l'ensemble des résultats obtenus tout en ouvrant une discussion pertinente sur l'intérêt du dopage au ZnO dans l'amélioration de la matrice.

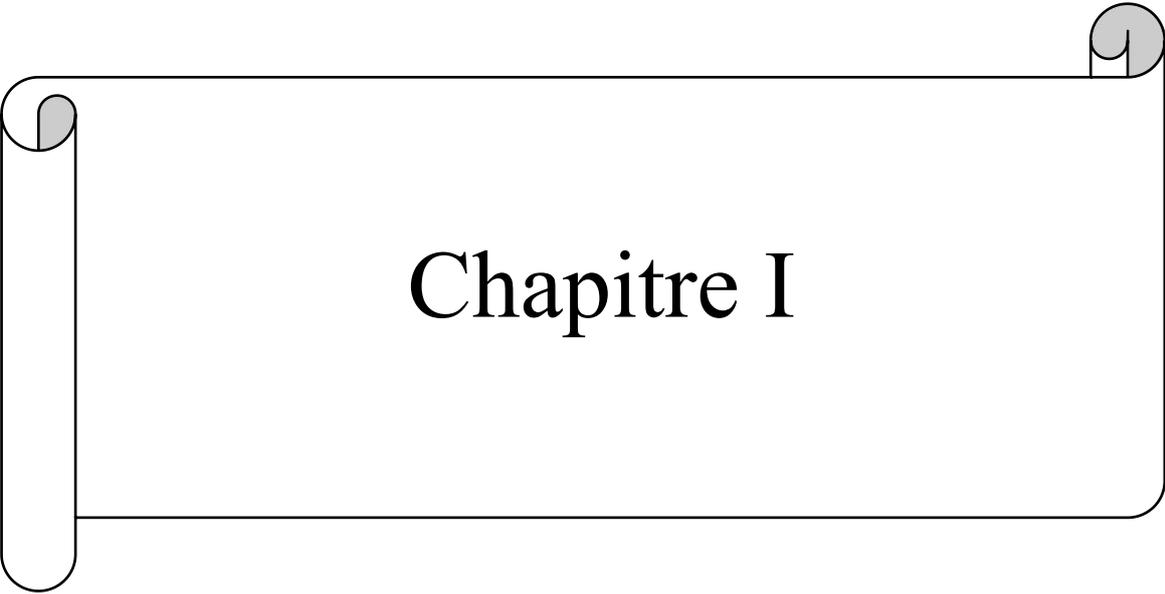
Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale et nous envisageons des perspectives d'avenir.

Références

- [1]. H. Karan, C.Funk, M.Grabert, M.Oey, B.Hankamer.Green Bioplastics as Part of a Circular Bioeconomy, Trends Plant Sci. 24, 3, 237-249 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2018.11.010>.
- [2]. S.M. Emadian, T.T.Onay, B.Demirel, Biodegradation of bioplastics in natural environments.Waste Manage. (Oxford). 59, 526-536 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.10.006>.
- [3]. Y. Zheng, Y. Zheng, J.C Chen, Y.M Ma, G.Q Chen, Engineering biosynthesis of polyhydroxyalkanoates (PHA) for diversity and cost reduction Metab. Eng. 58, 82-93 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ymben.2019.07.004>.
- [4]. D. Tan., Y. Wang, Y. Tong, G.Q Chen, Grand Challenges for Industrializing Polyhydroxyalkanoates (PHAs), Trends Biotechnol. 39, 9, 953-963 (2021) <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2020.11.010>.
- [5]. M.A. Elsayy, K.H Kim, J.W Park, A. Deep. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites. Renew. Sust. Energ. Rev. 79, 1346-1352 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.143>.
- [6]. T. Li, H. Sun, H. Han, C. Zhang, B. Li, J. Huang, D. Sun. Ultrafast bulk degradation of polylactic acid by artificially cultured diatom frustules. Compos. Sci. Technol. 223, 26, 109410 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109410>.
- [7]. A.R. Kakroodi, Y. Kazemi, W. Ding, A. Ameli and C. B. Park. Poly(lactic acid)-Based in Situ Microfibrillar Composites with Enhanced Crystallization Kinetics, Mechanical Properties, Rheological Behavior, and Foaming Ability. Biomacromolecules. 16, 12, 3925–3935 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b01253>.
- [8]. H. Tsuji. Poly (lactic acid) stereocomplexes: A decade of progress. Adv. Drug Delivery Rev. 107, 15, 97-135, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.04.017>.
- [9]. P. Saini, M. Arora, M.N.V.R. Kumar. Poly (lactic acid) blends in biomedical applications. Adv. Drug Delivery Rev. 107, 47-59 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.addr.2016.06.014>.
- [10]. R. A Hagen comprehensive reference||polylactic acid. Polym. Sci. 10 ; 231–6,(2012). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53349-4.00269-7>.
- [11]. A. Sodegard, M. Stolt, Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition, Progress in polyme science, 27, 1123-1163, (2002).
- [12].C.Vasile, M.Rapa, M.Stefan, M.Stan, S.Macavei, Darie-Nita RN, et al. New PLA/ZnO:Cu/Ag bionanocomposites for food packaging. Express Polym Lett.;11(7):531–44,(2017). <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.51>.
- [13]. A. M. Clrival, F. Monfort-Windel, Les polymères biodégradables. CRIF, 79, (2003).

Références

- [14]. S. Jacobsen, P. Degee, H. G. Fritz, P. Dubois, R. Jerome, Polylactide (PLA) —a new way of production, *Polymer Engineering and Science*, 39, 1311, (1999).
- [15]. R. Auras, B. Harte, S. Selke, An overview of polylactides as packaging materials, *Macromolecular Bioscience*, 4, 835, (2004). <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>.
- [16]. V. Vilay, M. Mariatti, Z. Ahmad, K. Pasomsouk, M. Todo, Characterization of the mechanical and thermal properties and morphological behavior of biodegradable poly(L-lactide)/poly (ϵ -caprolactone) and poly(L-lactide)/poly(butylene succinate ...), *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 1784, (2009).
- [17]. N. Lopez-Rodriguez, A. Lopez-Arraiza, E. Meaurio, J.R. Sarasua, Crystallization, morphology, and mechanical behavior of polylactide/poly (ϵ -caprolactone) blends, *Polymer Engineering and Science*, 46, 1299, (2006). <https://doi.org/10.1002/pen.20609>.
- [18]. C. Silvestre, D. Duraccio., S. Cimmino : Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science*, 36, 1766–1782 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.02.003>.



Chapitre I

I.1.Introduction

Le terme plastique est devenu un nom commun pour désigner les composés organiques de haut poids moléculaire. Les matériaux polymères sont utilisés pour leurs propriétés mécaniques et leur capacité à se former facilement. Ces qualités sont liées à différents niveaux de structure, de la disposition des différents atomes et groupes d'atomes qui composent les molécules de polymère (macromolécules) jusqu'à la disposition des matériaux qui composent l'objet final.

Le terme général de plastique ne signifie pas un seul matériau ; de même que le terme métal ne désigne pas uniquement le fer ou l'aluminium. La notion de plastique fait référence de manière générique à des matériaux qui diffèrent les uns des autres par leur structure, leur mode d'acquisition, leur composition et leurs propriétés. Cependant, tous les plastiques ont un point commun, ils sont constitués de grandes chaînes moléculaires (également appelées macromolécules). Les unités de base de ces chaînes sont des monomères, qui se réunissent de manière linéaire ou ramifiée pour former des macromolécules appelées polymères. (Poly = plusieurs) [1].

I.2.Notions sur les polymères

La notion de macromolécule n'a été largement acceptée par la communauté scientifique que dans les années 1920. Herman Staudinger a été l'un des principaux artisans [2,3]; Il a prouvé que les matériaux polymères tels que la cellulose, la soie et le caoutchouc étaient constitués de longues chaînes moléculaires, appelées macromolécules. Cette idée a permis de mener de nombreuses études plus approfondies, chimiques et physiques, sur la synthèse, la structure et le comportement des polymères solides [2].

I.2.1.Définition

Le mot "polymère" (du grec "polus" qui signifie "nombreux, plusieurs" et "mèros" qui signifie "unité, partie") englobe tout matériau formé par la répétition d'un nombre très élevé de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères. Les monomères sont des molécules de base qui peuvent être non saturées, cycliques ou encore présenter des fonctions réactives à leurs extrémités [4]. La polymérisation est le processus d'assemblage des monomères afin d'obtenir des macromolécules. Les organismes vivants sont également dus à la réaction de polymérisation [5]. Un polymère peut être identifié par son degré de

polymérisation ou son masse moléculaire, le degré de polymérisation définissant le nombre d'unités monomères qui structurent la macromolécule [6].

I.2.2. Classification des polymères

La classification de base des polymères comprend deux groupes connus sous le nom de polymères naturels et de polymères synthétiques. Les polymères naturels sont des substances polymères que l'on trouve dans notre environnement, tandis que les polymères synthétiques désignent les polymères fabriqués de manière artificielle. C'est la raison pour laquelle les polymères naturels et les polymères synthétiques se différencient principalement [7].

I.2.2.1. Les polymères naturels :

Ils proviennent de sources végétales ou animales, comme le bois et le coton, le caoutchouc naturel, les glandes végétales, la laine, le cuir, les poils, les peluches et la soie naturelle ; tous les polymères naturels jouent un rôle crucial dans notre vie quotidienne et notre alimentation, y compris l'amidon, les protéines et la cellulose [7].

Les polymères naturels incluent :

- Les protéines telles que les cheveux, les ongles et les écaille de tortue ;
- La cellulose présente dans le papier et les arbres ;
- Les plantes telles que les amidons, les pommes de terre et le maïs ;
- L'ADN ;
- L'emplacemement (également appelé bitume ou goudron) ;
- Laine (une protéine animale) ;
- Soie (une protéine insecte).
- Le caoutchouc naturel et de la laque (protéines provenant d'arbres) [8].

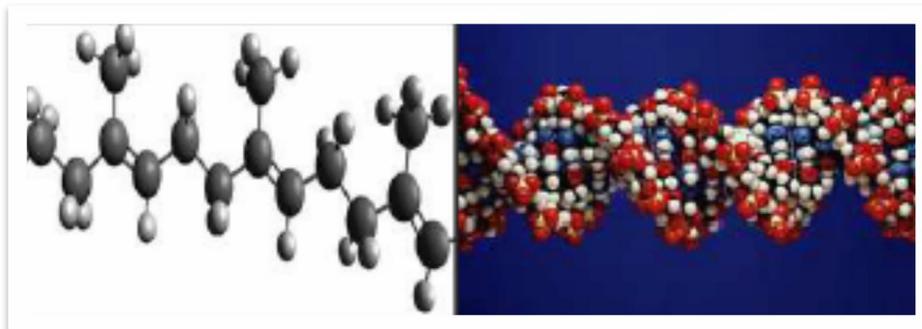


Figure I.1 : Modèles moléculaires du caoutchouc naturel et de compact de l'ADN [7].

I.2.2.2. Les polymères synthétiques

Les polymères synthétiques sont obtenus par modification chimique et conversion de certaines propriétés de polymères naturels, tels que : l'ester de cellulose (nitrocellulose, acétate de cellulose, etc.) ont toujours revêtu une grande importance économique ; entièrement conçus par les chercheurs, ce qui permet de créer des particules uniques que l'on ne trouve pas dans la nature. On constate cependant que les structures produites synthétiquement sont souvent proches de celles des polymères naturels et ce sont eux qui seront considérés le plus fréquemment [7].

Les polymères synthétiques entièrement incluent : [8]

- Bakélite, la première matière plastique synthétique.
- Néoprène (une forme fabriquée en caoutchouc).
- Nylon, le polyester, la rayonne (fabriqué formes de soie).
- Polyéthylène (sacs en plastique et des conteneurs de stockage).
- Polystyrène (emballage arachides et des verres en styromousse).
- Teflon.
- Résines époxydes.
- Silicone.



Figure

I.2 : Exemple des polymères synthétiques (plastique).

I.3. Classification des polymères biodégradables :

On considère qu'un matériau est biodégradable lorsqu'il peut être décomposé par des micro-organismes. Des polymères biodégradables sont actuellement disponibles provenant de sources renouvelables (végétales, animales) et/ou du pétrole. Les termes « bioplastique » utilisés pour décrire ces matériaux créent une confusion quant à leur origine et à leur durée de vie. Le terme « biodégradable » ne veut pas dire que le plastique est fabriqué à partir de matières renouvelables, tout comme les plastiques issus de sources végétales ne sont pas nécessairement biodégradables.

En général, on distingue trois grandes catégories de matériaux, appelés bio-polymères : ceux qui proviennent de la nature, les matériaux artificiels et leurs composites.

• Les matériaux naturels sont ceux synthétisés par les organismes vivants tels que les animaux, les végétaux et les micro-organismes. On retrouve :

- Les polysaccharides (glucides) tels que l'amidon, la cellulose, la lignine, la chitine, les protéines telles que le gluten, la caséine, le collagène et la gélatine, ainsi que les lipides tels que les huiles de colza, soja et tournesol. On pourrait associer à cette famille les élastomères carbonés tels que le caoutchouc naturel.
- Les polymères d'origine bactérienne produits par des bactéries qui fermentent les sucres et l'amidon ou par des micro-organismes génétiquement modifiés (biotechnologie). Des polymères tels que les PHA, PHB, PHV et PHBV sont obtenus en fonction des bactéries.
- Les polymères biosynthétiques, dont le monomère est préparé à partir de la biomasse par fermentation. La polycondensation de ces bio-monomères produit des polyesters ; **l'acide poly (lactique) PLA** est le plus connu [9].
- Une nouvelle génération de polymères, produits issus de ressources renouvelables, mais cette fois non biodégradables, tels que le PE, PET, le PA et PUR.

Des matériaux biodégradables obtenus à partir de ressources pétrolières grâce à des méthodes de synthèse industrielles. Le PBS (poly butylène succinate), le PBAT (poly butylène adipate téréphtalate) et le PCL (poly caprolactone) sont les plus connus. Par ailleurs, il y a des polymères classiques d'origine fossile tels que le PE ou le PET auxquels on ajoute un additif qui favorise leur biodégradation. Ces matériaux connaissent une fin de vie avec une

dégradation biologique des additifs et une dégradation physique (visuelle) sans désintégration moléculaire des éléments synthétiques.

Des matériaux "armés" peuvent être fabriqués en combinant des fibres naturelles (lin, chanvre) avec différents bio-polymères, ce qui permet de remplacer partiellement les ressources non renouvelables. On trouve alors les composites à fibres naturelles NFC et les composites bois-polymères WPC.

Tableau I.1 : Classification générale des polymères [9]

	Non Bio-ressourcés	Bio-ressourcés
Biodégradables	<p>Bio-polyesters issus de synthèse chimique classique :</p> <p>Polycaprolactone PCL, Polyester amide PEA, copolyester : PBSA, PBAT...</p>	<p>Agro-polymères :</p> <p>polysaccharides : amidon, cellulose ; protéines végétales et animales : gélatine, caséine, zéine, gluten...</p> <p>Bio-polyesters issus de microorganismes : PHA, PHB, PHBV</p> <p>Bio-polyesters synthétisés à partir de monomères renouvelables : PLA...</p>
Non biodégradables	<p>Polymères traditionnels :</p> <p>PE, PP, PVC, PET, PS...</p>	<p>Polymères traditionnels issus de synthons d'origine renouvelables PA11 (Arkema), PE/PP (Braskem)...</p>

I.4.Généralités sur l'acide polylactique (PLA)

I.4.1.Présentation générale de l'acide polylactique

Le PLA est un polymère thermoplastique qui possède une chaîne aliphatique, multipliée par des liaisons covalentes favorisées par la substitution sur l'entité hydroxyle du monomère AL (acide lactique) d'une formule chimique est $C_3H_4O_2$. La représentation chimique de cette unité polymère est illustrée dans la Figure I-3.

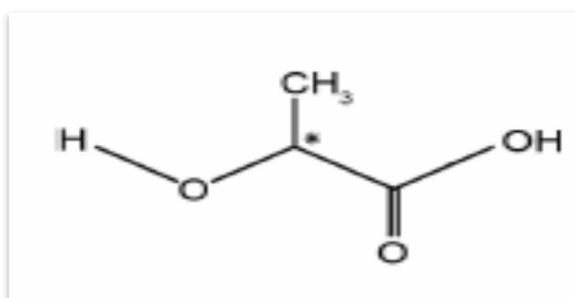


Figure I.3 : Représentation d'unité monomère du PLA.

Le PLA est un polymère hydrocarboné qui présente une asymétrie carbone, ce qui entraîne une chiralité et la présence de deux énantiomères (notés L et D), de structures symétriques par rapport à un plan de chiralité. Les caractéristiques de deux structures distinctes se caractérisent notamment par leur pouvoir rotatoire spécifique [10].

I.4.2.Découverte de l'acide polylactique (PLA)

De nos jours, ce polymère aliphatique est considéré comme un matériau prometteur en raison de ses caractéristiques de biodégradabilité. Historiquement, au début de la chimie moderne en 1780, l'acide lactique a été découvert par Carl Willhelm Sheel, à partir de lait tourné. Il lui attribuera son nom suédois de Mjölksyra (littéralement le lait acide) [11].

Ensuite, Gay Lussac publia en 1833 les formules chimiques qui permettent la production de lactide (le premier produit nécessaire à la synthèse du PLA) à partir de l'acide lactique [12].

La synthèse de l'acide lactique fut réalisée quelques années plus tard, en 1845, par Théophile Pelouze, ce qui permit la commercialisation de ce produit en 1881 [13,14, 15]. À partir de 1932, une méthode de polymérisation a été développée et brevetée par DuPont, ce qui a ouvert la voie à sa commercialisation en 1954 [16].

Cette approche implique de chauffer l'acide lactique à une pression extrêmement basse, ce qui donne naissance à un polymère à faible masse molaire. Le principal désavantage de cette méthode réside dans le fait qu'il est impossible d'obtenir des polymères avec une masse moléculaire élevée en raison de la difficulté à éliminer l'eau du système. Néanmoins, la société Dupont a rapidement constaté les caractéristiques de biocompatibilité du PLA, ce qui l'a conduit à être utilisé dès 1954 pour fabriquer des fils de suture et des systèmes de "drug delivery" par Dupont et Ethicon Inc [17].

À la fin des années 1980, la société Cargill Inc. était à la recherche de méthodes efficaces pour une production à grande échelle du PLA. En 1994, cette étude aboutit à la création d'une usine capable de produire 5 000 tonnes de PLA par an [18]. Cargill Inc. fusionna avec Dow Chemical Company Inc en 1997 pour créer Nature Works PLA Technology. L'usine de Blair (Nebraska, bord du Missouri) est ouverte en 2002 avec une capacité de 140 000 tonnes de PLA par an, ce qui permet de satisfaire la demande mondiale [19].

La société Kanebo Gohsen fabrique et commercialise depuis 1994 des non-tissés de PLA par voie fondue qui sont couramment utilisés dans l'agriculture en raison de leur facilité de dégradation. Ensuite, en 1998, Kanebo Gohsen a fabriqué des fibres destinées à des utilisations dans le domaine de la confection [20]. Plus récemment, le groupe Total, partenaire de Corbion, a commencé à s'investir dans l'aventure PLA en construisant une usine de 75 000 tonnes par an en Thaïlande [21].

I.4.3. Production actuelle de l'acide polylactique (PLA)

De nos jours, de nombreuses sociétés produisent du PLA sous diverses formes. Les principaux brevets de fabrication sont détenus par la société Nature Works. Actuellement, le marché du PLA est en plein essor (10 à 15% par an [21]), car ce polymère bio-sourcé (selon la norme ISO 16620-1 : 2015) et biodégradable permet de diminuer en partie notre dépendance au pétrole. Ce polymère peut être utilisé dans de multiples applications durables, qu'elles soient automobile ou non (emballage) [22, 23]. La Figure I-4 illustre l'enthousiasme pour ce matériau et les prévisions de production. Selon ce graphique, on a constaté une augmentation de quatre fois de la production de ce polymère au cours des neuf années (2011-2020)

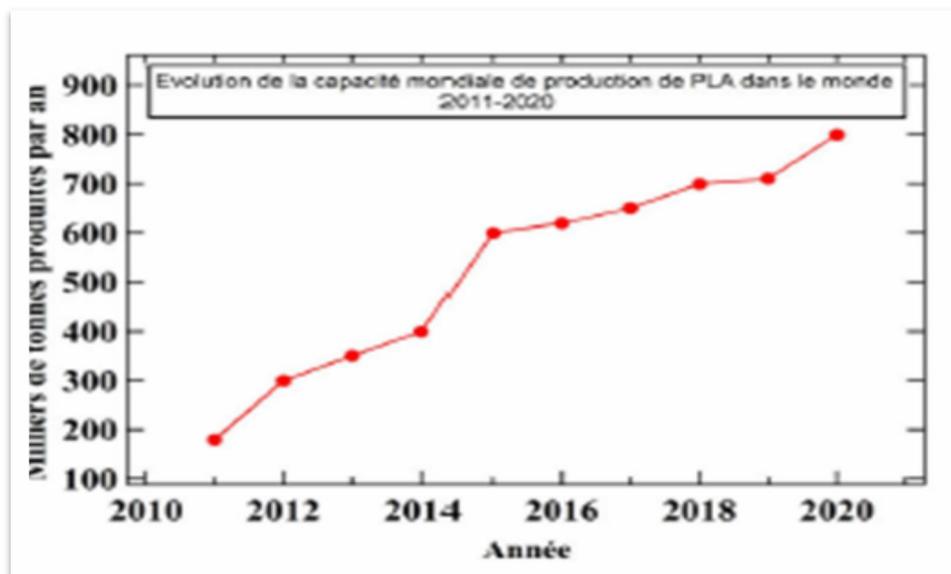


Figure I.4 : Évolution de la production de PLA prévisionnelle [24].

I.4.4.Applications

Les poly (acide-lactiques) sont actuellement utilisés dans divers secteurs, En effet le caractère, biodégradable des PLA révèle une intéressants fabrication de prothèses, d'agrafes, de fils de suture ou tout simplement comme excipients pharmaceutiques [25]. Le développement de la production d'acide lactique provenant de ressources renouvelables, combinée aux inquiétudes environnementales, a ensuite encouragé l'emploi du PLA dans d'autres secteurs, dont voici quelques exemples [26] :

- Gobelets jetables.
- Emballages alimentaires.
- Fenêtres transparentes d'emballage.
- Emballage films divers.
- Applications médicales.
- Applications électriques/électroniques.
- Fibres.

I.4.5.Composition chimique

L'acide lactique, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, est un acide 2-hydroxypropanoïque avec un carbone asymétrique et peut donc se présenter sous deux stéro-isomères : la forme lévo-lactique (L+) qui est commune à de nombreux organismes et la forme dextro-lactique (D-) qui est très rare dans la nature [27].

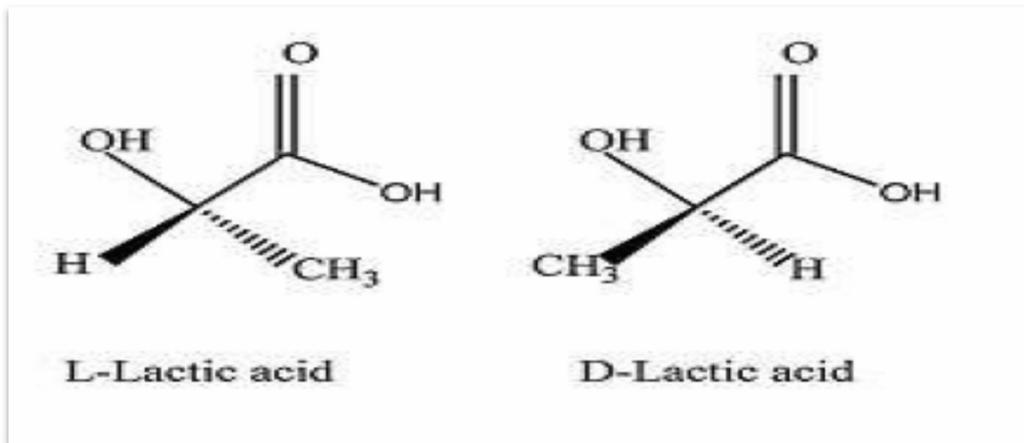


Figure I.5 : Les stéréo-isomères de l'acide lactique

Étant donné qu'il existe deux formes actives d'acide lactique, on peut le trouver sous la forme de trois stéréo-isomères : L-lactide (L-LA), D-lactide (D-LA) et méso-lactide.

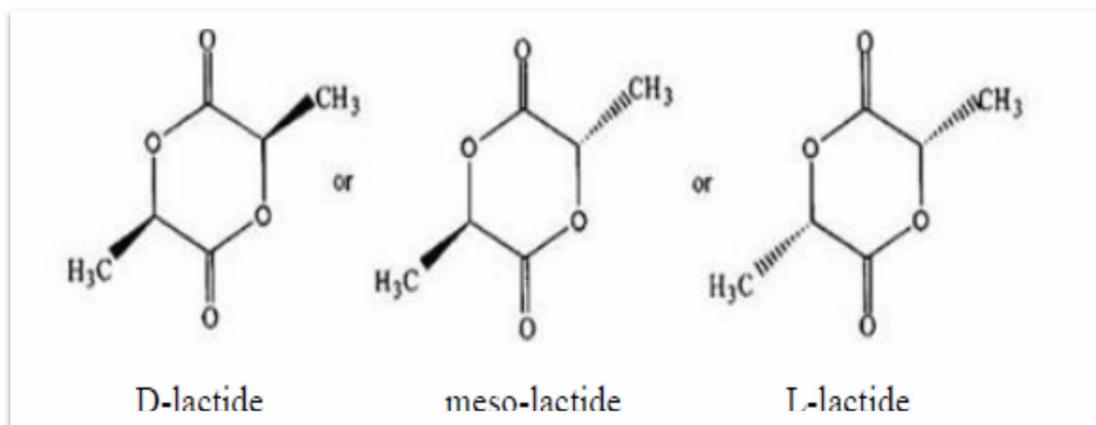


Figure I.6 : Les trois isomères du lactides [27]

I.4.6. Propriétés du PLA

Le PLA a les caractéristiques suivantes :

- Une grande rigidité
- Une excellente qualité optique en ce qui concerne la transparence et la brillance.
- Des propriétés efficaces contre les graisses, les huiles et les arômes.
- Ses caractéristiques de protection contre les gaz (O_2 , CO_2), ce qui lui permet d'être un intermédiaire entre les divers polymères de grande diffusion.
- Sa faible tension superficielle facilite l'impression.

- Facilement dissous dans la plupart des solvants organiques courants tels que le THF (Tétrahydrofurane), l'acétone et le chloroforme [28].

Tableau I.2 : Les propriétés physico-chimiques et mécaniques de PLA [25].

Propriétés	PLA
Densité	1.25
Température de fusion (°C)	152
Température de transition vitreuse Tg (°C)	58
Cristallinité (%)	36-46
Module d'Young (MPa)	2050
Elongation à la rupture (%)	9
Biodégradabilité à 60 Jour en compost (minéralisation en %)	100
Perméabilité à la vapeur de l'eau (g/m ² .24 h) à 25°C	172

I.4.7. Avantages et inconvénients du PLA

I.4.7.1. Avantages

- ✓ **Écologique** : En provenance de ressources renouvelables telles que le maïs, le blé ou le riz, le PLA est biodégradable, recyclable et compostable [29,30]. Sa production consomme également l'anhydride carbonique [31]. Sa durabilité et son respect de l'environnement sont les caractéristiques qui font du PLA un biopolymère.
- ✓ **La biocompatibilité** du PLA est l'aspect le plus séduisant, notamment pour son utilisation dans le domaine biomédical. L'utilisation d'un matériau biocompatible ne provoque pas de toxicité ou de cancérogénicité dans les tissus locaux [32]. De plus, les substances dégradantes ne devraient pas entraver la guérison des tissus. Les produits provenant de la dégradation du PLA sont inoffensifs, ce qui en fait un matériau intéressant pour les applications biomédicales [32,33].

- ✓ **Transformation** : Le PLA se distingue par une meilleure capacité de transformation thermique par rapport à d'autres biopolymères comme le poly (hydroxy alcanoates) (PHAs), le poly (glycol d'ethyle), le poly (caprolactone) (PCL), etc. Il est possible de le traiter en extrudant un film, en soufflant un corps creux, etc. [34].
- ✓ **Energie** : En comparaison avec les polymères de ressources fossiles, le PLA nécessite environ 25-55% moins d'énergie de production, et des évaluations ont démontré que cela peut encore être réduit à 10% à l'avenir [35]. La production de PLA peut être avantageuse en termes de coût en raison de l'utilisation d'énergie réduite.

I.4.7.2. Inconvénients

Bien que, le PLA est un bioplastique écologique avec une excellente biocompatibilité, une facilité de transformation et une dépendance énergétique réduite, il présente des inconvénients qui peuvent restreindre son utilité dans certains secteurs.

- ✓ **Dureté faible** : Le PLA présente une grande vulnérabilité à l'élongation, avec une résistance à la coupure inférieure à 10% [36,37]. Malgré son élasticité et sa résistance à la traction similaires au polytéréphtalate d'éthylène « PET » [30], sa faible dureté restreint son utilisation dans les applications nécessitant des déformations plastiques à des niveaux plus élevés [38].
- ✓ **Dégradation lente** : L'hydrolyse des groupes ester de son squelette entraîne la dégradation du PLA, et le taux de dégradation varie en fonction de la cristallinité du PLA, du poids moléculaire, de la répartition du poids moléculaire, de la morphologie, de la vitesse de diffusion du polymère dans l'eau et de la présence de stéréoisomères [39]. On considère souvent le taux de dégradation comme un critère essentiel de sélection pour des applications biomédicales [40]. En raison du faible taux de dégradation, la durée de vie in vivo est longue, pouvant atteindre plusieurs années dans certains cas [41].
- ✓ **Hydrophobicité** : Le PLA présente une hydrophobie relativement élevée, avec un angle de contact statique de l'eau d'environ 80°. En conséquence, la cellule est moins affinée et peut entraîner une réponse inflammatoire de l'hôte vivant lorsqu'elle est en contact direct avec les liquides biologiques [42,43].
- ✓ **Manque de groupes réactifs de chaîne latérale** : le PLA est chimiquement inerte car il est pauvre en groupes réactifs dans la chaîne latérale, ce qui rend difficile la modification de sa surface.

Aujourd'hui, le PLA est considéré comme l'alternative biosourcée et biodégradable la plus crédible pour remplacer les polymères classiques dans de nombreuses applications. Des études optimistes montrent que le PLA et ses dérivés, peuvent être utilisés pour des produits non-durables (films et emballages), des produits semi-durables et durables (bouteilles, textiles, tuyauterie, ou biens de consommation courante) ou encore des produits de hautes performances (Automobiles, électronique...) [44]

I.5.Synthèse

Il existe trois méthodes principales d'obtention de PLA de hautes masses moléculaires comme le montre la Figure I-7.

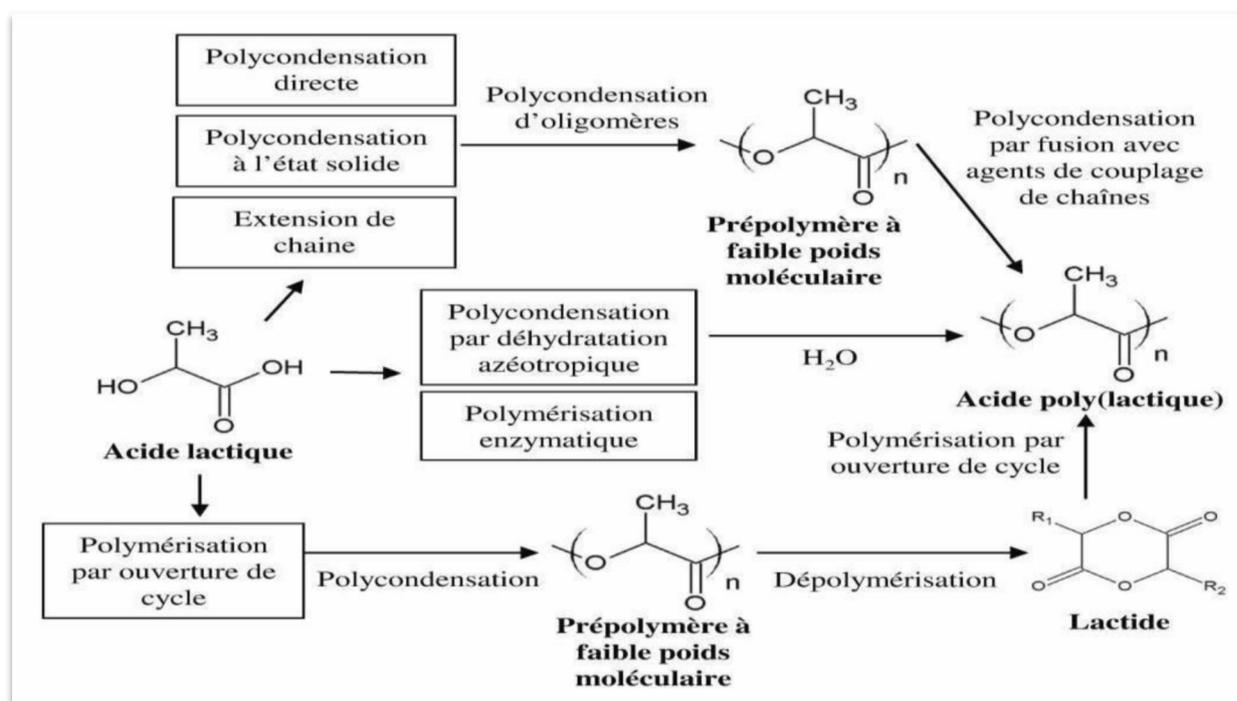


Figure I.7 : Différentes voies de synthèse de l'acide poly lactique [45]

I.5.1.Polycondensation directe

Cette méthode permet de produire des polymères de faible masse moléculaire, cela est lié à la présence d'eau et d'impuretés dans le réacteur. Il est possible d'améliorer le rendement de cette réaction en ajoutant des agents de couplage de chaînes, mais cela augmente les coûts de production [46]

I.5.2. Polycondensation par déshydratation azéotropique

Cette méthode est basée sur la déshydratation de l'acide lactique, sous pression réduite, à 130 °C pendant quelques heures, ce qui permet de retirer l'eau produite par la réaction de condensation. Ce procédé permet d'obtenir directement un polymère de haute masse moléculaire [47]. Et par conséquent, l'acide poly lactique ultime obtenu n'est pas parfaitement pur, il consiste une grande quantité de catalyseur incorporée dans sa structure, survenu lors de la synthèse, ce qui provoque des problèmes actuels lors de l'utilisation de ce polymère [46].

I.5.3. Polymérisation par ouverture du cycle

C'est la méthode fréquemment utilisée dans l'industrie, elle permet de produire des PLA de masse molaire élevée. La synthèse procède en premier lieu, la pré-polymérisé de l'acide lactique sous vide à haute température pour fournir un acide poly lactique de faible masse moléculaire, qui par la suite est dépolymérisé en présence d'un catalyseur à faible pression pour devenir du l'acide [46]. Ce dernier est polymérisé par ouverture de cycle par une distillation sous pression et sans solvant, pour produire un acide poly lactique de meilleure qualité et quantité [48].

I.6. L'oxyde de zinc (propriétés et applications)

Le ZnO est une source de zinc et un micronutriment essentiel qui joue un rôle important dans la croissance, le développement et le bien-être des humains et des animaux [49].

L'oxyde de zinc qu'on trouve dans la nature est connu sous le nom de Zincite ; contient généralement du manganèse et d'autres impuretés qui confèrent une couleur jaune à rouge [50].



Figure I.8 : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle

Il existe sous deux formes cristallines : la structure cubique (Blende) qui apparait sous des pressions élevées et qui est instable ; et la structure hexagonale (de type Wurtzite) qui est thermodynamiquement la plus stable ; Il en résulte d'une part, des cristaux hexagonaux et incolores, ou d'autre part, de la poudre blanche en vrac.

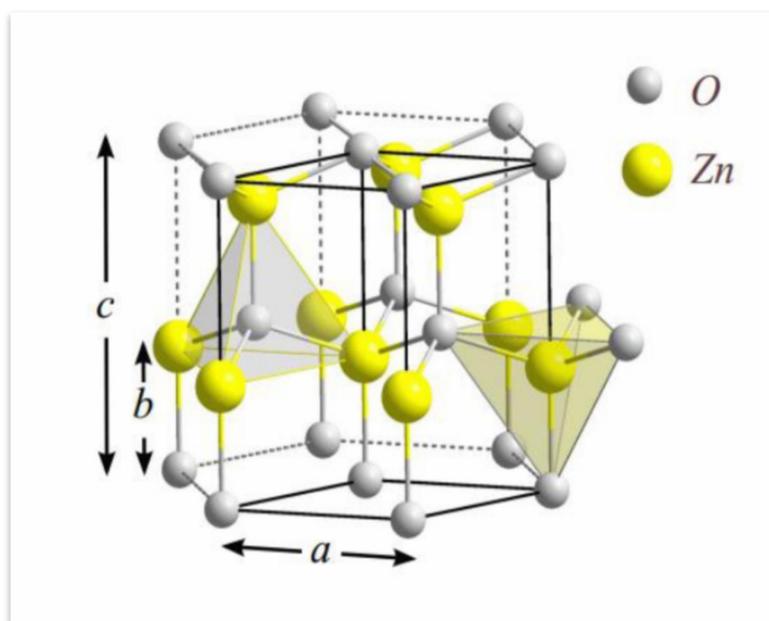


Figure I.9 : Structure hexagonale du ZnO avec paramètres de maille :

$$a = b = 3,2498 \text{ \AA} \text{ et } c = 5,2066 \text{ \AA}.$$

La **Figure I.9** est une illustration schématique de la structure wurtzite du ZnO. Chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène placés aux sommets du tétraèdre [51].

L'oxyde de zinc ou **ZnO** peut également être entièrement synthétisé. Il allie un atome de zinc à un atome d'oxygène. Il est obtenu par oxydation de la vapeur de zinc à haute température. La réaction chimique s'écrit comme telle.



Le ZnO peut être également obtenu par incinération de l'hydroxyde de zinc, de nitrate de zinc ou de carbonate de zinc, selon la réaction suivante.

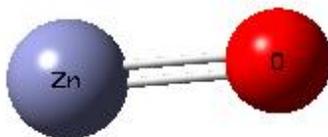
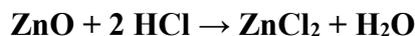


Figure I.10 : Structure moléculaire 3D de ZnO

I.6.1. Propriétés de l'oxyde de zirconium (ZnO)

I.6.1.1. Propriétés chimiques

L'oxyde de zinc est un oxyde amphotère. Il est presque insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans la plupart des acides, comme l'acide chlorhydrique : [52]



L'oxyde de zinc solide se dissout également dans les alcalins pour donner des zincates solubles :

$$\text{ZnO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Zn (OH)}_4]$$

Le ZnO forme des produits semblables à du ciment lorsqu'il est mélangé avec une solution aqueuse forte de chlorure de zinc ou lorsqu'il est traité avec de l'acide phosphorique et ceux-ci sont mieux décrits comme des chlorures d'hydroxydes de zinc ou de phosphate de zinc [53]. Ces ciments sont nécessaires en dentisterie.

I.6.1.2. Propriétés électroniques

Il s'agit d'un composé binaire inorganique semi-conducteur de type n, non toxique, doté d'une conductivité élevée due à sa forte concentration en porteurs de charge (électrons), qui occulte celle de la conductivité de type p, découverte pour la première fois par Aoki et al en 2001 [54]. C'est un matériau très prometteur qui possède des propriétés remarquables, dans le développement des nouveaux matériaux pour l'énergie renouvelable et pour l'environnement.

En raison de ses multiples propriétés et de son faible coût de production, Le ZnO est un matériau très attractif qui offre un large éventail d'applications.

I.6.2. Applications des nanostructures de ZnO

Depuis ces dernières années, les applications des nanostructures de ZnO ont reçu beaucoup d'attention en raison de ses multiples propriétés intéressantes (structurales, optiques, électriques, etc.) ; ce qui en fait un matériau très prometteur pour une large gamme de dispositifs dont nous en citons quelques-unes ci-après.

I.6.2.1. Photocatalyseurs

La mise en évidence des propriétés photocatalytiques du ZnO ayant la capacité de produire des radicaux d'hydroxyles sous irradiation d'une source UV. Ces radicaux auront pour rôle de minéraliser les polluants tels que les colorants, les hydrocarbures, les pesticides, les acides carboxyliques, etc. pour les transformer en produits moins nocifs pour l'environnement tels que le CO₂, H₂O et N₂, etc.

En tant que semi-conducteur à large gap, le ZnO a été largement utilisé comme catalyseur pour le traitement de l'eau [55], grâce à son fort pouvoir oxydant.

I.6.2.2. Diodes électroluminescentes

La diode électroluminescente a pour rôle de convertir une énergie électrique en irradiation lumineuse, L'oxyde de zinc a aussi été utilisé dans la fabrication des diodes électroluminescentes, et cela grâce à sa grande énergie de liaison de l'exciton qui lui permettent d'avoir à température ambiante, la capacité d'émission lumineuse [56].

I.6.2.3. Cellules photovoltaïques

L'effet photovoltaïque est la capacité de certains matériaux à capter l'énergie de photon pour exciter un électron de la bande de valence à la bande de conduction, en laissant derrière lui une lacune. L'oxyde de zinc a été largement étudié pour les cellules solaires

nanostructures. En effet, certains auteurs ont montré que l'utilisation de l'oxyde de zinc sous certaines conditions peut améliorer la performance de la cellule photovoltaïque. Doyoung et al. [57] ont démontré que la lumière à une meilleure diffusion avec une surface plus rugueuse, composée des nanofils de ZnO. Cette dernière améliore également l'absorption de la lumière par la réduction de la réflexion.

I.6.3. Application thérapeutique et cosmétique

L'oxyde de zinc est reconnu pour ses propriétés protectrices, anti-UV et purifiantes. On le retrouve aussi bien dans des produits anti-imperfections que dans des crèmes solaires ou encore des soins capillaires pour assainir les cuirs chevelus à tendance grasse. Dans les soins, il existe sous deux formes [58,59].

- ✓ Les microparticules d'oxyde de zinc sont généralement intégrées dans les déodorants ou les maquillages (fonds de teint, ombres à paupières, poudres...). Elles ont la particularité de rester visibles sur la peau.
- ✓ Les nanoparticules d'oxyde de zinc, plus petites et fines, ne laissent pas de voile blanc sur la peau. On les retrouve souvent dans les crèmes solaires. L'oxyde de zinc agit comme un bouclier à la surface de la peau. En effet, il est efficace pour bloquer et détourner les rayons UVA et UVB, et protège ainsi la peau des effets nocifs du soleil.
- ✓ Utilisé comme remède pour la protection de la peau : Brûlure du premier degré
dermite irritative - Eczéma - Erythème fessier du nourrisson - Irritation cutanée.

I.6.4. Autres domaines d'exploitation des composites

La création de nouveaux composites plus performants en but de faciliter l'activité humaine dans différents domaines de vie est une source primordiale de nombreuses études de publications.

- ✓ Les batteries lithium-ion rechargeables (LIB) sont largement utilisées en raison de leur énergie spécifique élevée, de leurs performances électrochimiques élevées et de leur durée de vie prolongée [60]. Elles sont largement utilisées pour alimenter divers appareils électroniques, tels que les ordinateurs portables et les téléphones mobiles. Pour améliorer les performances des batteries lithium-ion, l'oxyde de zinc (ZnO) a suscité de l'intérêt en tant qu'anode

candidate en raison de sa capacité théorique élevée. La plupart des anodes composites à base de ZnO présentent une capacité spécifique, une performance de vitesse et une stabilité de cyclage plus élevées qu'une anode à base de ZnO unique [61].

- ✓ L'optimisation des propriétés de corrosion et de bioactivité du magnésium en vue d'une utilisation étendue dans les applications biomédicales est une priorité considérable et primordiale, O. Esmailzadeh et al [62] ont rapporté que le composite à base de Mg avec ZnO et Cu/ZnO, a un effet positif remarquable sur l'amélioration de la résistance à la corrosion, et que la dégradation localisée du métal est actuellement réduite.
- ✓ Plusieurs études ont montré que les bactéries peuvent adhérer et former un biofilm sur différents matériaux solides, tels que le métal, le verre, le caoutchouc et le plastique. Les matériaux plastiques sont largement utilisés dans l'industrie alimentaire (par ex. les surfaces de coupe, les emballages, les réservoirs, les tuyaux) et les dispositifs médicaux (prothèses, cathéters) où les biofilms sont indésirables car ils peuvent causer de graves problèmes tels que l'introduction d'infections continues. Les films à base de PLA modifiés avec des nanoparticules de ZnO:Cu/Ag ont été soumis à l'étude de leurs propriétés d'inhibition de l'adhérence bactérienne contre *P. aeruginosa*, qui est une bactérie Gram négative commune et contre *S. aureus*, une bactérie gram positive que l'on trouve couramment dans le sol, l'eau et les surfaces des plantes [63,64].
- ✓ Les maladies infectieuses causées par diverses bactéries constituent une menace sérieuse pour la santé humaine. Pour résoudre ce problème, des agents antibactériens ont été largement utilisés dans la vie quotidienne pour désactiver ou éradiquer ces bactéries [65,66]. Le ZnO possède d'excellentes activités antibactériennes et son domaine d'application est très large. Les films composites gélatine/nanoparticules de ZnO peuvent être utilisés pour la conservation des aliments en raison de leur excellente activité antibactérienne contre les bactéries pathogènes d'origine alimentaire à Gram positif et à Gram négatif et sont respectueux de l'environnement [67].

I.7. Les mécanismes de conductivité électrique [68]

Les propriétés électriques des matériaux sont déterminées par leur structure électronique. La théorie des bandes permet d'expliquer la structure électronique d'un matériau (voir Figure I.11). Rappelons que lorsque deux orbitales atomiques s'associent, elles donnent naissance à une orbitale moléculaire qui peut avoir deux niveaux d'énergie. L'orbitale moléculaire de plus haute énergie occupée par les électrons est dite liante et forme la bande de valence HOMO alors que l'orbitale moléculaire de plus basse énergie inoccupée est dite anti-liante et forme la bande de conduction LUMO. La zone comprise entre la bande de valence et la bande de conduction est appelée bande interdite E_g (énergie de Gap).

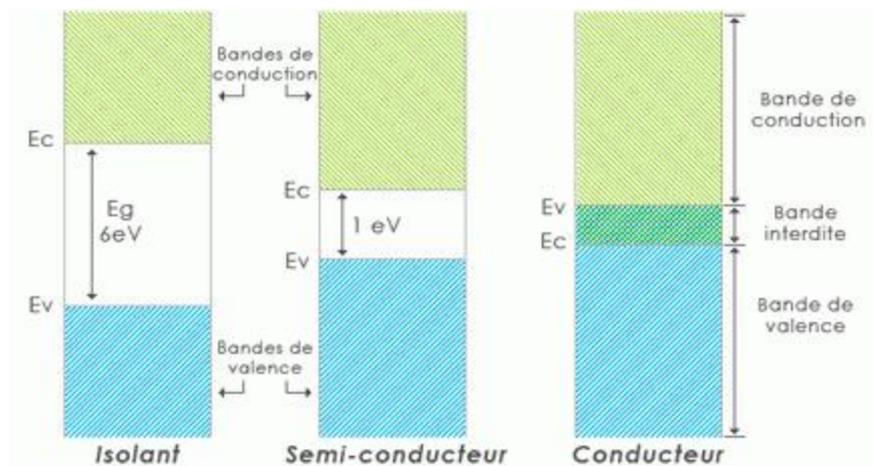


Figure 1.11 : Représentation des bandes de valence et de conduction et la bande interdite pour un isolant, un semi-conducteur et un métal

- ✓ Dans le cas d'un isolant, la bande interdite est très large ($E_g > 3,0 \text{ eV}$), rendant impossible le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Ainsi, la bande de valence reste complètement pleine et les électrons ne peuvent se mouvoir sous l'application d'un champ électrique.
- ✓ Dans un semi-conducteur, les électrons peuvent se déplacer lorsqu'on applique un champ électrique puisque la bande interdite est étroite ($0,5 \text{ eV} < E_g < 3,0 \text{ eV}$) et un certain nombre d'électrons sont promus dans la bande de conduction.
- ✓ Dans un métal, la conductivité électrique très élevée s'explique par l'absence de la bande interdite ($E_g = 0$). Ainsi, les bandes de valence et de conduction ne forment qu'une seule bande où les électrons peuvent circuler librement lors de l'application d'un champ électrique.

I.8.Conclusion

Les bio-polymères arrivent à maturité sur le marché des plastiques. Il est clair que la capacité de production augmente progressivement en offrant des matériaux adaptés aux différents secteurs du marché.

Manifestement, l'acide poly (lactique) PLA est un polymère biodégradable bien connu en raison de sa large application dans le secteur de l'emballage. Le PLA a complètement changé la situation et la vision que les fabricants avaient des plastiques biosourcés en général. A la faveur de la diversité industrielle pour la conservation des produits alimentaires emballés, la conduction électrique (cellule photovoltaïque), la médecine et dans d'autres secteurs ; la recherche scientifique n'a cessé d'améliorer et d'innover en matériaux composites biocompatibles de haute qualité, peu coûteux et respectueux de l'environnement.

Références

- [1]. Houba Salaheddine, Bahi Farouk, Derdega Oualid. Etude de l'effet de quelques paramètres Sur la Capacité de Filtration des eaux polluées en utilisant un filtre composite à base d'une Matrice Polymère. [Mémoire De Master]. El Oued : Université el Oued, Faculté de La Technologie ; (2019)
- [2]. A. A. Shah, F. Hasan, A. Hameed, S. Ahmed, *Biotechnology Advances*, 26, 246, (2008).
- [3]. E. Rudnik, *Compostable polymer materials*, First edition, Elsevier Ltd, (2008).
- [4]. Z. Saadi, Thèse de Doctorat, Université du MAINE, (2008).
- [5]. M. Vert, I. Dos Santos, S. Ponsart, N. Alauzet, J.L Morgat, J. Coudane, H. Garreau, *Polymer International*, 51, 840, (2002).
- [6]. Y. Doi, *Microbial Polyester*; VCH Publisher: New York, (1990).
- [7]. Ben Abdelhamid Belgacem, Kerrouchi Ali. Elaboration d'un filtre composite a base d'une matrice polymère pvc et l'étude de sa capacité pour la filtration des eaux polluées. [Mémoire De Master Académique]. Université El Oued, Faculté De La Technologie ;(2018)
- [8]. Cowie, Jmg Et Valeria Arrighi. « Polymères : Chimie Et Physique des Matériaux Modernes ». Crc Press.(2019) ;1(1):1-2
- [9]. Hikmet Houichi Mani. Etude de la mise en oeuvre de l'acide poly (lactique) par le procédé d'extrusion film: Relation structure-procédé. Matériaux. Université de Lyon; Université de Sfax (Tunisie), (2016)
- [10]. Hai-Mu Ye, Jun Xu, John Freudenthal, and Bart Kahr. On the circular bire- fringence of polycrystalline polymers : polylactide. *Journal of the American Chemical Society*, 133(35) 13848–13851, (2011).
- [11]. Jean-Pierre Peter. Une enquête de la Société royale de médecine (1774- 1794) : malades et maladies à la fin du XVIII e siècle, volume 22. (1967).
- [12]. Sacha Tomic. La contribution de gay-lussac dans l'émergence de la chimie organique. *Bulletin de la Sabix*, (2012).
- [13]. Harm Benninga. A history of lactic acid making : a chapter in the history of biotechnology, volume 11. Springer Science & Business Media, (1990).
- [14]. Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Publiés avec le concours du Centre national de la recherche scientifique par MM. les secrétaires perpétuels, (1844).
- [15]. Louis Pasteur. *Écrits scientifiques et médicaux*. Flammarion, (2012).
- [16]. Susheel Kalia and Luc Avérous. *Biopolymers : biomedical and environmental applications*, volume 70. John Wiley & Sons, (2011).

Références

- [17].M Flieger, M Kantorova, A Prell, T Řezanka, and J Votruba. Biodegradable plastics from renewable sources. *Folia microbiologica*, 48(1) :27 (2003).
- [18].Erwin TH Vink, Karl R Rabago, David A Glassner, and Patrick R Gru- ber. Applications of life cycle assessment to natureworks™ polylactide (pla) production. *Polymer Degradation and stability*, 80(3) 403–419, (2003).
- [19].Erwin TH Vink and Steve Davies. Life cycle inventory and impact assessment data for 2014 Ingeo™ polylactide production. *Industrial Biotechnology*, 11(3) 167–180, (2015).
- [20].Melisa Balkcom, Bruce Welt, and Kenneth R Berger. Notes from the packaging laboratory : Polylactic acid—an exciting new packaging material, (2002).
- [21].Total. Total et corbion créent une joint-venture dans les bioplastiques, (2016).
- [22]. RG . Sinclair. The case for polylactic acid as a commodity packaging plastic. *Journal of Macromolecular Science, Part A : Pure and Applied Chemistry*, 33(5) :585–597, (1996).
- [23].Ruihua Hu and Jae-Kyoo Lim. Fabrication and mechanical properties of completely biodegradable hemp fiber reinforced polylactic acid composites. *Journal of Composite Materials*, 41(13) :1655–1669, (2007).
- [24]. Michael Carus. Growth in pla bioplastics : a production capacity of over 800,000 tonnes expected by 2020, (2012).
- [25]. A.P. Gupta, V. Kumar, *European Polymer Journal*, 43, 4053, (2007).
- [26]. L. Azouz, Mémoire de Magister, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, (2011).
- [27]. B. Nottelet, thèse doctorat, université Montpellier II, (2005).
- [28]. J. WERTZ, « L’amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché », (2011).
- [29]. R. Fayt, R. Jerome, P. Teyssie, *ACS Symposium Series*, 395, 38, (1989).
- [30]. B. F. Favis, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 69, 619, (1991).
- [31]. C. Koning, M. Van Duin, C. Pagnouille, R. Jerome, *Progress in Polymer Science*, 23, 707, (1998).
- [32]. L. ZAIDI, thèse doctorat, Université Abderrahmane Mira, Bejaia, (2012).
- [33]. N. Célini, Thèse de Doctorat, Université du Maine,(2004).
- [34]. S. J. Ahmadi, Y.D. Huang, W. Li, Synthetic routes, properties and future applications of polymer-layered silicate nanocomposites.*Journal of Materials Science*, 39, 1919,(2004).
- [35]. F. Assassi, Mémoire de Magister,(2010).
- [36]. U. Pagga, D. B. Beimborn, M. Yamamoto, *Journal of Environmental Polymer degradation*, 4, 173,(1996).

Références

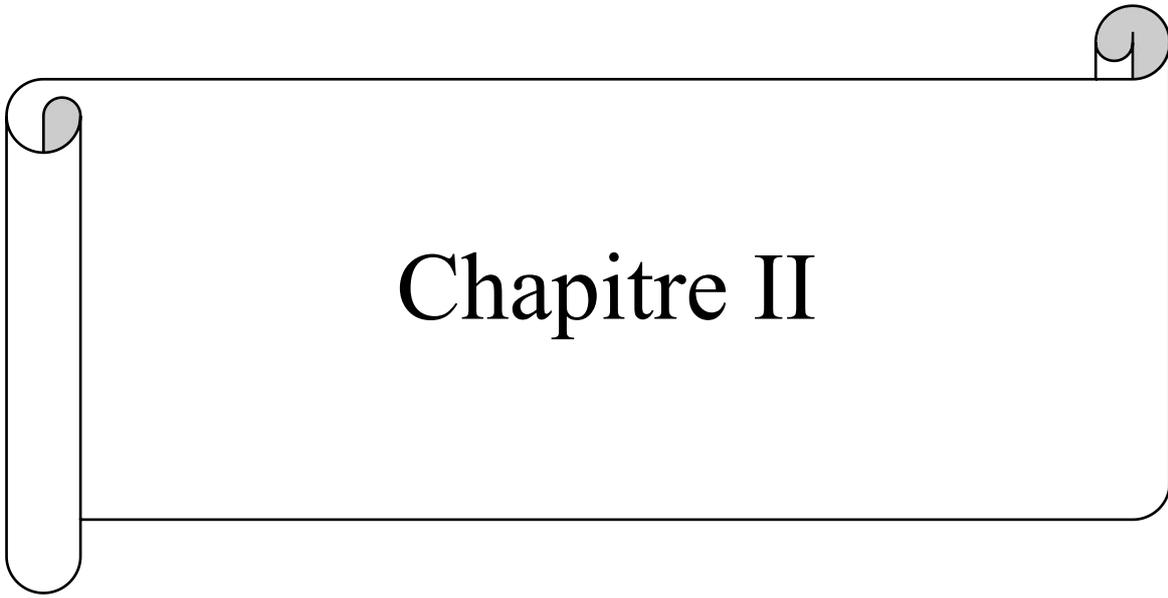
- [37]. A. Clamon-Decriaud, V. Bellon-Maurel, F. Sylvestre, *Advances in Polymer Science*, 135, 207, (1998).
- [38]. U. Pagga, *Polymer degradation and stability*, 59, 371, (1998).
- [39]. S. Bonhomme, A. Cuer, A.M. Delort, J. Lemaire, M. Sancelme, G. Scott, *Polymer degradation and stability*, 81, 441.(2003).
- [40]. W. Amass, A. Amass, B. Tighe, *Polymer International*, 47, 89, (1998).
- [41]. A. Torres, S.M. Li, S. Roussos, M. Vert, *Applied and Environmental microbiology*, 62, 2393, (1996).
- [42].M. Agarwal, K. W. Koelling, J.J. Chalmers, *Biotechnologies Progress*, 14, 517, (1998).
- [43]. N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J.E. Nava-Saucedo, *Chemosphere*, 73, 429, (2008).
- [44]. W. J. Groot, T. Borén. Life cycle assessment of the manufacture of lactide and PLA biopolymers from sugarcane in Thailand. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 15, 970-984 (2010).
- [45]. G. Sabbatier, « Conception et élaboration d'échafaudages de nanofibres à dégradation contrôlée pour des applications en médecine régénératrice vasculaire », Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, Mulhouse, (2017).
- [46]. D. Garlotta, « A Literature Review of Poly (Lactic Acid) », *J. Polym. Environ.* 9, 2, 63-84 (2001).
- [47]. M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki, and A. Yamaguchi, « The basic properties of poly (lactic acid) produced by the direct condensation polymerization of lactic acid », *J. Environ. Polym. Degrad.*3, 4, 225-234 (1995).
- [48]. R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, and H. Tsuji, *Poly (Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Hoboken, John Wiley & Sons, Inc., (2010).
- [49]. W.D.Wu., P.A Bromberg, J.M.Samet , Zinc ions as effectors of environmental oxidative lung injury, *Free Radical Biology and Medicine*, 651, 57- 69 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2013.05.048>
- [50]. C.K. lingshim, ZnO:Matériel physique et applications. *Chem Phys.* 8 (6):782– 803 (2007).
- [51]. J. Jousot-Dubien, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, vol. V, Masson & Cie. Paris, (1962).
- [52]. N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chimie des éléments (2end.)*.ButterworthHeinemann (1997).

Références

- [53]. Design of solution-grown ZnO nanostructures. Chapter book in Lecture Notes on Nanoscale Science and Technology volume.7, Towards Functional Nanostructures, Z.M. Wang (Ed.), Springer books, (2009).
- [54]. D. Aoki, A. Huxley, E. Ressouche, D. Braithwaite, J. Flouquet, J.P. Brison, E. Lhotel & C. Paulsen. Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in URhGe. *Naturemasterclasses*.**413**, 613–616 (2001).
- [55]. J.L. Yang, S.J. An, W.I. Park, et al. Photocatalysis using ZnO thin films and nanoneedles grown by metal–organic chemical vapor deposition. *Adv. Mater*, 18, 1661-1664. (2004).
- [56]. L. Yang, Caractérisation de couches minces de ZnO élaborées par la pulvérisation cathodique en continu, Thèse Université Du Littoral Côte D'opale (2012).
- [57]. K. Doyoung, K. Hyungjun, Self-textured transparent conductive oxide film improves efficiency of solar cells, *SPIE*, 10, 1117-1120(2010).
- [58]. J. E. KERI & al. The role of zinc in the treatment of acne: A review of the literature. *Dermatologic Therapy* (2017).
- [59]. ABENDROT & al. Zinc-containing compounds for personal care application. *International Journal of Cosmetic Science* (2018).
- [55]. N.A Ibrahim., T.M. Abou Elmaaty, B.M. Eid, E. Abd El-Aziz., Combined antimicrobial finishing and pigment printing of cotton/polyester blends, *Carbohydrate Polymers*, 951, 379-388 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.078>.
- [56]. P.Petkova , A. Francesko , M.M., Fernandes , E.Mendoza , I. Perelshtein , A. Gedanken , T.Tzanov, Sonochemical Coating of Textiles with Hybrid ZnO/Chitosan Antimicrobial Nanoparticles, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 61, 1164-1172. (2014) <https://doi.org/10.1021/am404852d>.
- [57]. S.Shankar, X.N., Li G.B.Teng, J.W.Rhim, Preparation, characterization, and antimicrobial activity of gelatin/ZnO nanocomposite films, *Food Hydrocolloids*, 451, 264-271 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.12.001>
- [60]. S. Kang,; Y. Li; M. Wu,; M. Cai,; P.K. Shen, Synthesis of hierarchically flower-like FeWO₄ as high performance anode materials for Li-ion batteries by a simple hydrothermal process. *Int. J. Hydrog. Energy*, 39, 16081–16087 (2014).
- [61]. J. Zhu, G. Zhang, S. Gu, B. Lu, SnO₂ nanorods on ZnO nanofibers: A new class of hierarchical nanostructures enabled by electrospinning as anode material for high-performance lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 150, 308–313(2014).

Références

- [62]. O. Esmailzadeh, A.R. Eivani, M. Mehdizade, S.M.A. Boutorabi, S.M. Masoudpanah. An investigation of microstructural background for improved corrosion resistance of WE43 magnesium-based composites with ZnO and Cu/ZnO additions. *Journal of Alloys and Compounds*. 908, 164437(2022).
- [63]. M. A. Bayoumi, R. M. Kamal, S. F. Abd El Aal, E. I. Awad, Assessment of a regulatory sanitization process in Egyptian dairy plants in regard to the adherence of some food-borne pathogens and their biofilms. *International Journal of Food Microbiology*, 158, 225–231 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2012.07.021>.
- [64]. C. Vasile, M. Râpă, M. Ștefan, M. Stan, S. Macavei, R. N. Darie-Niță, L. Barbu-Tudoran, D. C. Vodnar, E. E. Popa, R. Ștefan, G. Borodi, M. Brebu, New PLA/ZnO:Cu/Ag bionanocomposites for food packaging, *eXPRESS Polymer Letters*.11, 7, 531–544 (2017). <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.51>.
- [65]. N.A Ibrahim., T.M. Abou Elmaaty, B.M. Eid, E. Abd El-Aziz., Combined antimicrobial finishing and pigment printing of cotton/polyester blends, *Carbohydrate Polymers*, 951, 379-388 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.078>.
- [66]. P. Petkova, A.Francesco, M.M. Fernandes, E. Mendoza, I. Perelshtein, A. Gedanken, T. Tzanov, Sonochemical Coating of Textiles with Hybrid ZnO/Chitosan Antimicrobial Nanoparticles, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 61, 1164-1172. (2014) <https://doi.org/10.1021/am404852d>.
- [67].S.Shankar, X.N., Li G.B.Teng, J.W.Rhim, Preparation, characterization, and antimicrobial activity of gelatin/ZnO nanocomposite films, *Food Hydrocolloids*, 451, 264-271 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.12.001>.
- [68].A. RAIES, Elaboration de films minces électroluminescents à base de polymère conducteur électronique et de nanotubes de carbone, thèse de DOCTORAT, Université de Paris-Saclay, (2015).



Chapitre II

II.1.Introduction

Ce chapitre est consacré en premier lieu par une représentation de différentes méthodes de caractérisation et d'identification des films PLA et PLA/ZnO, telles que :

- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).
- Spectroscopie ultraviolet-visible.
- Microscope optique.
- Microscopie à force atomique (AFM)
- Analyse thermogravimétrique (ATG)
- Dureté Shore

Ces méthodes caractéristiques se différencient entre elles par leur principe et leur appareillage, qui nous amènent de réunir l'ensemble de propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques correspondante des films synthétisés. Ce chapitre est évidemment enrichi par une étude virtuelle utilisant la méthode DFT pour évaluer les propriétés quantiques de l'oxyde de zinc, calculées à l'aide du programme GUSSIAN.

II.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (TFIR) est une technique de spectroscopie infrarouge qui repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à étudier. Elle offre la possibilité d'analyser les fonctions chimiques présentes dans le matériau en détectant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, ce qui constitue l'aspect qualitatif de l'analyse. [1]

Les spectres en spectroscopie IR représentent la transmittance T en fonction du nombre d'onde. Elle se calcule en fonction du pourcentage de rayonnement qui a traversé la cellule de mesure par rapport au rayonnement initial. Le nombre d'onde (mesuré en cm^{-1}) est l'opposé de la longueur d'onde. Afin d'analyser un tel spectre, des tables sont utilisées pour représenter les plages d'absorption spécifiques des différentes fonctions chimiques [2].

II.2.1.Principe

Les atomes et les groupes fonctionnels constitutifs de la matière sont soumis à des mouvements vibratoires à température et pression normales (CNTP). Lorsque ces composants sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est proche de celle d'une

ou plusieurs de leurs propres vibrations, ils sont en résonance, absorbant l'énergie du faisceau intervenant. [3]

Par la suite, l'énergie est captée. On observe une absorption d'énergie. Des liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie sous l'influence d'un rayonnement électromagnétique infrarouge et vibrent selon des mouvements de diverses natures (vibrations d'élongation ou de déformation). Les énergies de vibration des liaisons moléculaires se trouvent dans le domaine infrarouge, qui est subdivisé en trois zones :

- proche infrarouge : $\lambda = 0,8$ à $2,5 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 4000$ à 12500 cm^{-1}).
- moyen infrarouge : $\lambda = 2,5$ à $25 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 400$ à 4000 cm^{-1}).
- lointain infrarouge : $\lambda = 25$ à $1000 \mu\text{m}$ (ou $\nu = 10$ à 400 cm^{-1}).

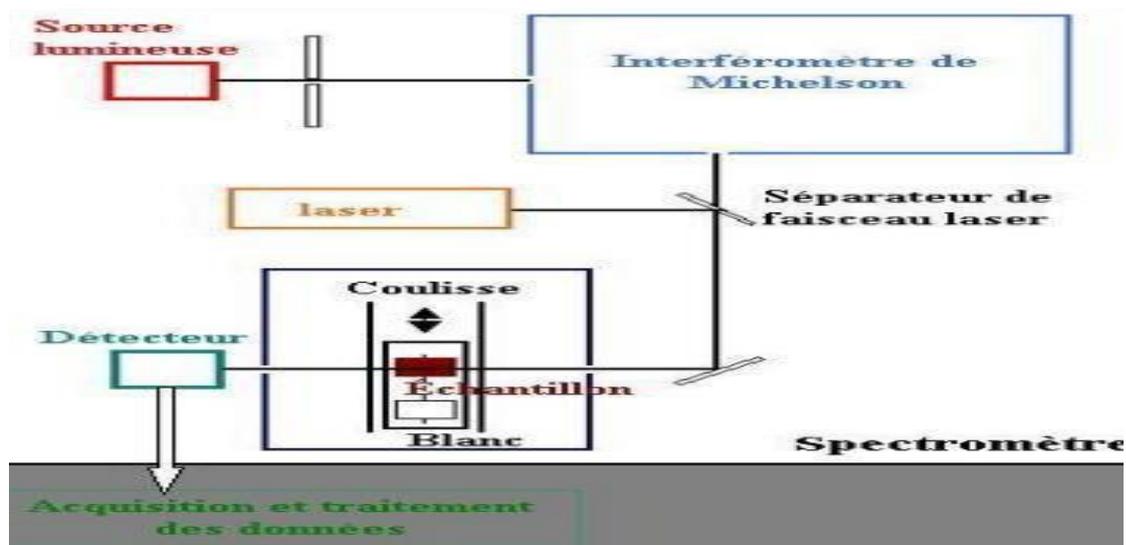


Figure II.1 : Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier. [4]

II.2.2.Appareillage

Nous avons utilisé un spectromètre FTIR de type SHIMADZU, piloté par un micro-ordinateur, dans lequel les data des spectres sont enregistrées et conservées dans l'Excel.



Figure II.2 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) de type SHIMADZU

II.3.Spectroscopie ultraviolet-visible.

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode d'analyse basée sur la fluctuation de l'intensité de la lumière qui traverse une solution colorée, dans un spectre d'application allant de 200 à 800 nm, afin de déterminer les concentrations des substances absorbantes [5].

Les spectres d'émission ou d'absorption [6] sont des courbes de variation d'absorption en fonction de la longueur d'onde. Ils sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à une lumière sensiblement monochromatique. Le chromophore est le site où la structure de l'élément à étudier est capable d'absorber les photons UV ou visibles. Celui-ci se distingue par sa longueur d'onde la plus absorbée (λ_{max}) et sa capacité la plus grande à absorber les photons à cette longueur d'onde (ξ_{max}) [7].

La spectroscopie UV-Visible est basée sur l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière dans les domaines spectraux de l'UV-Visible et de l'infrarouge (200-1000 nm).

Le principe du spectrophotomètre UV-Visible (figure II.3) repose sur l'utilisation de deux lampes :

- Lampe au deutérium avec une plage de longueurs d'ondes allant de 180 à 400 nm (Ultraviolet).

- Lampe au tungstène avec une plage d'ondes de 400 à 1000 nm (visible et PIR), offrant ainsi une émission continue sur toute la plage de longueur d'onde UV-Visible.

Le spectrophotomètre est également composé d'un monochromateur composé de deux sources, une source d'entrée et une autre de sortie, qui permettent de choisir les longueurs d'ondes et de filtrer la gamme. En réfléchissant sur un miroir, le faisceau de photons synchronise le mouvement, puis il traverse l'échantillon et la référence. Enfin, l'amplificateur qui permet de comparer l'intensité de sortie à celle d'entrée [8].

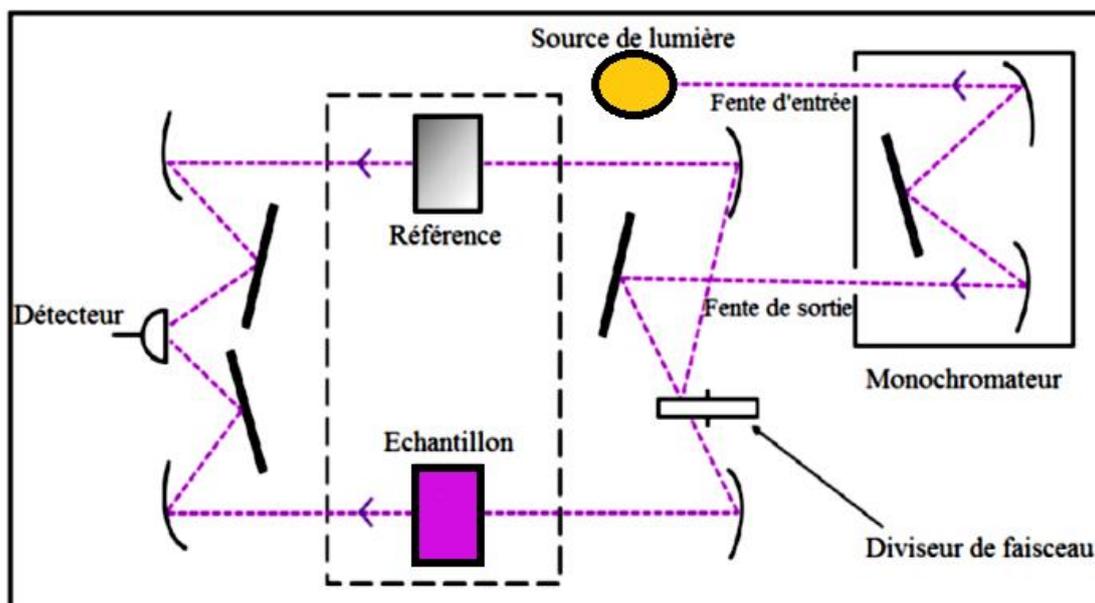


Figure II.3 : Principe de fonctionnement des spectrophotomètres U-V visible [9].

II.3.1. Loi de Beer-Lambert

L'analyse quantitative utilise largement le domaine spectral de l'UV-Visible. La loi de Beer-Lambert est un principe additif qui s'applique aux diverses molécules présentes en solution ou à une même molécule dans ses différentes formes [5].

La relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes est établie par la loi de Beer-Lambert.

Cette relation s'écrit : $\text{Log}_{10} (I_0/I) = \epsilon \cdot C \cdot l$

Ou bien sous sa forme actuelle est, $A : \epsilon \cdot C \cdot l$

Avec :

A : absorbance

ε : Coefficient d'extinction ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{L}$).

C : Concentration (mol/L)

l : Epaisseur de la cuve (cm).

I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (lumière incidente).

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (lumière transmise).

Le respect des conditions suivantes permet de vérifier la loi de Beer-Lambert : une lumière monochromatique, des solutions très diluées et l'absence de réflexion, de diffusion ou de fluorescence du faisceau incident. [10]

II.3.2. Gap optique

Les fonctions de distribution des états d'énergie $g(E)$ dans les bandes d'énergie ont suscité l'intérêt de nombreux auteurs. En ce qui concerne les semi-conducteurs, l'énergie qui sépare la bande de valence de la bande de conduction est parfaitement définie par E_v et E_c . Le coefficient d'énergie ($E_c - E_v$) est l'énergie de la bande interdite. Les fonctions de répartition des états d'énergie présentent une forme parabolique [11].

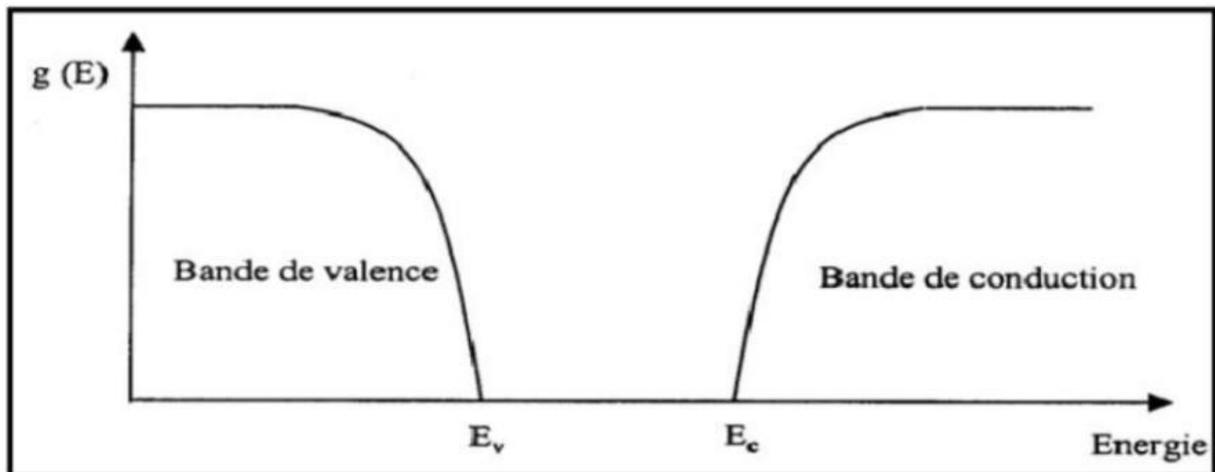


Figure II.4 : Fonction de distribution des états d'énergie dans les bandes [11].

Les transitions directes au sein des matériaux cristallisés sont représentées par la valeur de gap E_g , qui peut être déduite du spectre de transmission en utilisant la relation suivante :

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g)$$

Où : A : constant.

E_g [eV] : gap optique.

$h\nu$ [eV] : l'énergie d'un photon.

$$h\nu \text{ (e v)} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1200}{\lambda(\text{\AA})}$$

La valeur du gap est calculée par l'intersection de l'extrapolation de la partie linéaire de la courbe de variation de $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$ avec l'axe des abscisses.

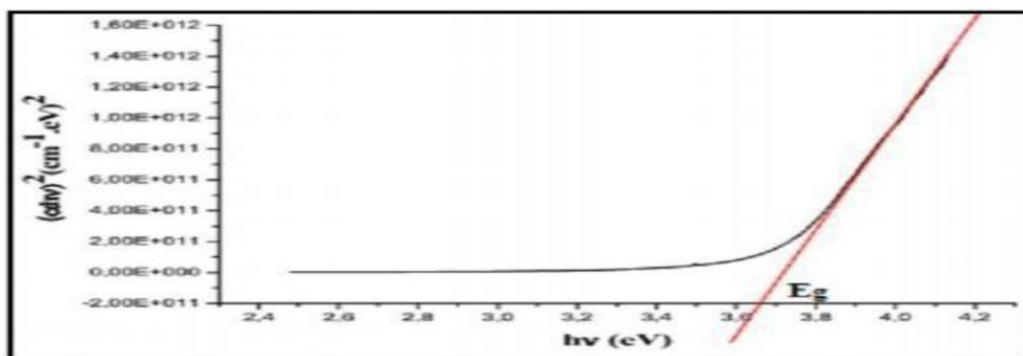


Figure II.5 : Détermination du gap d'énergie [11].

II.3.3.Appareillage

Le spectrophotomètre ultraviolet-visible utilisé dans notre travail est de type uv-1900i, figuré ci-dessous :

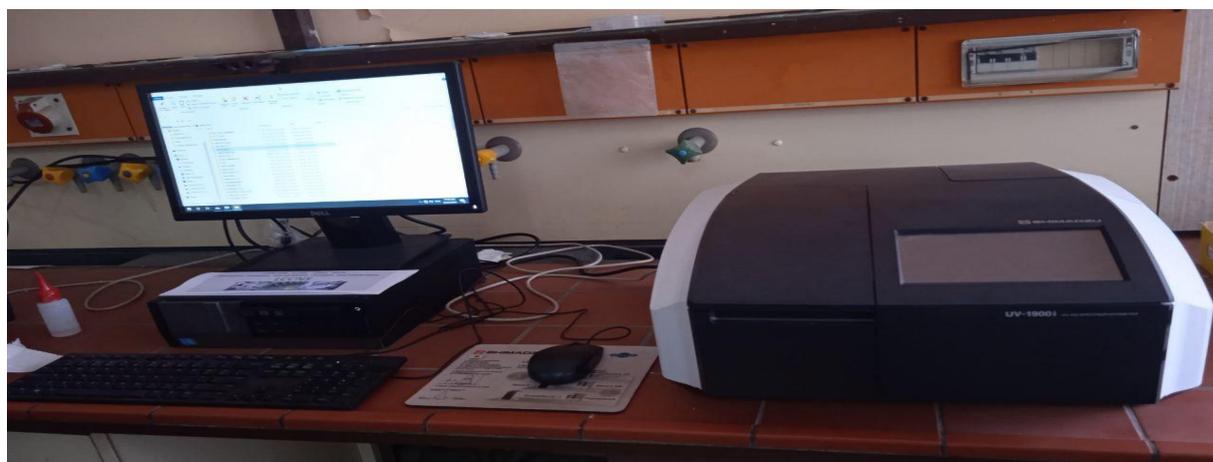


Figure II.6 : Spectroscopie ultraviolet-visible

II.4. Microscope optique

Un microscope est un appareil de grossissement très élevé qui est le résultat de l'association de deux systèmes liés. Il est utilisé pour examiner de petits objets proches. [12]
 Dans cette optique, nous tenterons de rapprocher l'objet du plan focal de l'objectif.

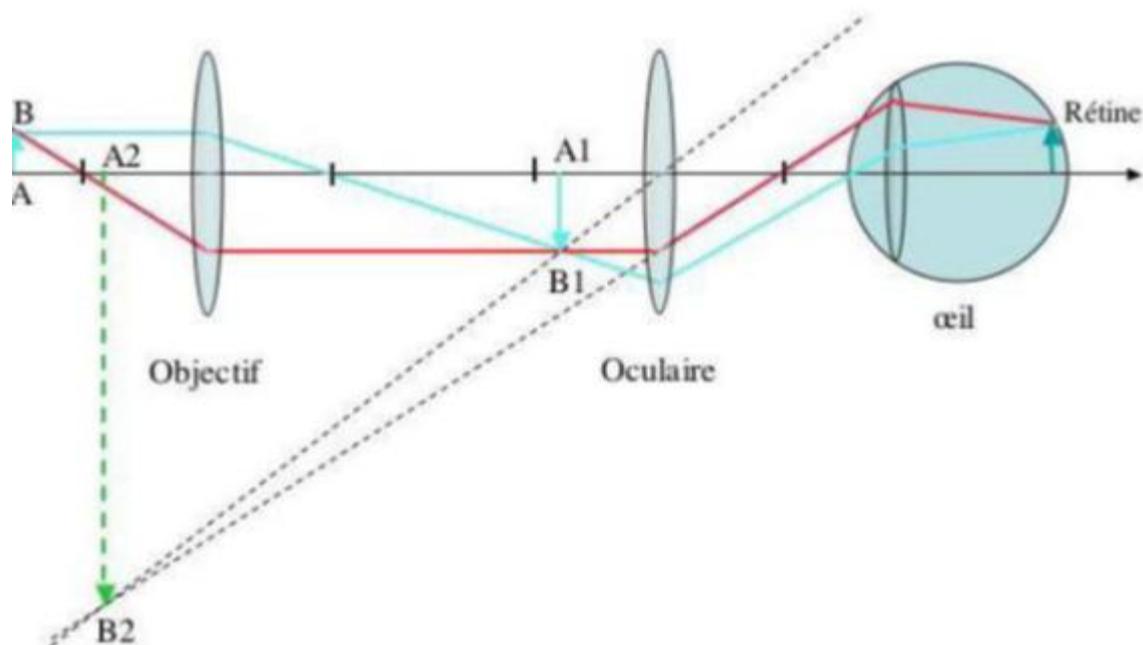
II.4.1. Principes de base

➤ Oculaire

Son œil fonctionne comme une loupe et permet de rendre l'image intermédiaire plus grande.

En construction, l'objectif et l'oculaire sont joints dans un tube que l'on peut avec une molette traduire avec précision.

L'objectif crée une image réelle renversée et très agrandie de l'objet AB observé, ce qui lui confère le rôle d'objet réel pour l'oculaire. L'oculaire crée une image virtuelle A2B2 agrandie de cet objet, qui est visible par l'observateur. On utilise l'oculaire comme loupe. Où l'œil représente l'objet A2B2 sur la rétine. [13]



Fig

re. II.7 : Principe de base d'un microscope

La figure suivante montre le microscope optique, type S/N-EU 1940024 qui a été utilisé pour étudier la morphologie des surfaces des films.



Figure II.8 : Microscope optique de type S/N-EU 1940024

II.5. Microscopie à force atomique (AFM)

Les microscopies à force atomique (atomic force microscopy. AFM en anglais) sont des techniques d'analyse qui permettent d'analyser le relief d'une surface, d'obtenir des images de la surface et de cartographier les caractéristiques électriques et magnétiques de la surface. L'interaction entre une pointe de dimension nanométrique et la surface de l'échantillon est à l'origine de cette technique [14].

II.5.1. Principe de l'AFM

La détection des forces d'interactions sur une sonde balayant une surface est le principe de l'AFM. [15]. Il existe différentes forces qui peuvent être attractives ou répulsives, telles que les forces van der Waals, capillarité, adhésion et électrostatique. [16]. La sonde est constituée d'une pointe effilée, qui se trouve en contact avec la surface, et d'un micro-levier sur lequel la pointe est fixée. La déformation du micro-levier est causée par les forces perçues par la sonde. On évalue la déflexion en (z) de la sonde en utilisant un laser focalisé sur le micro-levier et qui est transmis par un photo-détecteur à quatre quadrants (Figure II.9). On contrôle le déplacement en (x,y) en utilisant un scanner piezoélectrique.

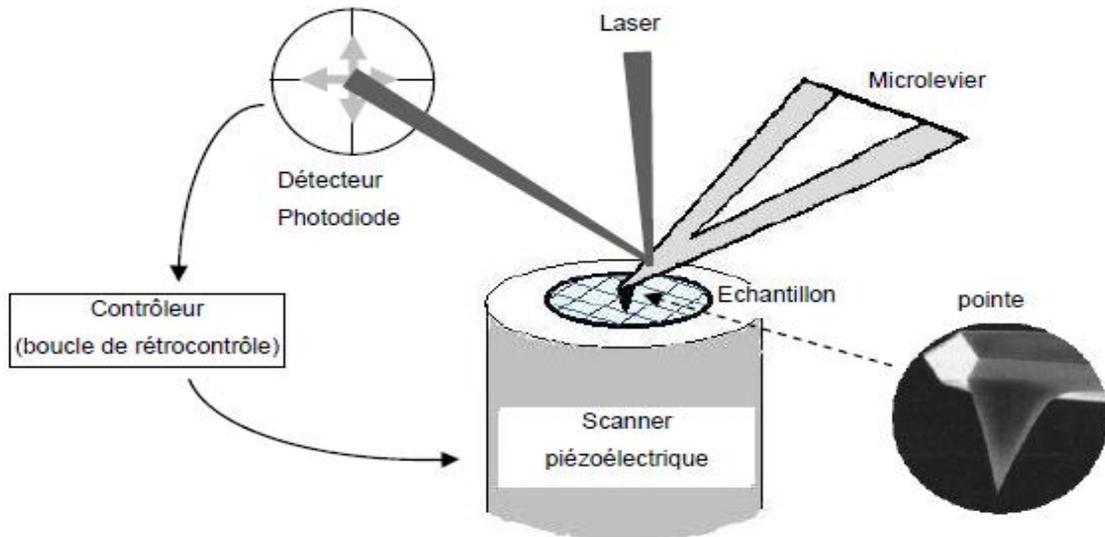


Figure II .9 : Représentation schématique du dispositif de l'AFM. [17].



Figure II.10 : Microscopie à force atomique (AFM)

II.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La technique de l'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode d'analyse thermique qui permet de mesurer la fluctuation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température lorsqu'elle est programmée en température et dans une atmosphère contrôlée. La thermogravimétrie offre donc la possibilité d'obtenir rapidement et avec une grande précision des données sur la stabilité thermique et la composition de divers matériaux à partir de petites quantités d'échantillons. Elle est également employée afin d'analyser la vitesse de décomposition de divers produits [18].

II.6.1.Principe

L'ATG fonctionne en enregistrant l'évolution de la masse d'un échantillon pendant un cycle de température spécifique. On effectue toujours les analyses dans une atmosphère inerte (azote). Le polymère perd de la masse en fonction de la température ou du temps, ce qui permet notamment de déterminer ses températures de début et de fin de dégradation, ainsi que son taux de dégradation. L'utilisation de l'ATG dans les matériaux composites permet de repérer les divers composés et d'évaluer leur proportion [19].

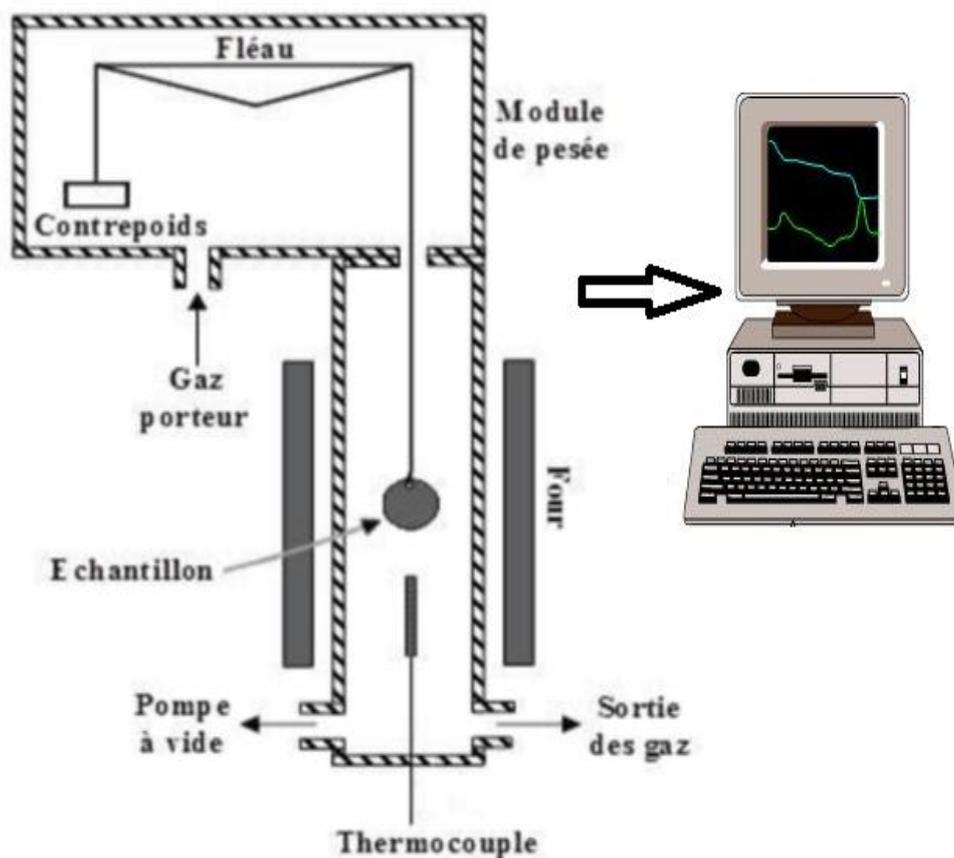


Figure II.11 : Schéma de principe du fonctionnement de l'ATG

II.7. Dureté

I.7.1. Définition

La dureté d'un matériau détermine la capacité d'une surface de l'échantillon à résister à l'entrée d'un poinçon, comme une bille en acier trempé (dureté Brinell) ou une pyramide en diamant (dureté Vickers). S'il la surface entaillée est approfondi le matériau est qualifié de mou, sinon il est qualifié de dur. La dureté est évaluée à diverses échelles en fonction du type de matériau utilisé [20].

- Les essais de dureté qui mesurent la profondeur de pénétration comprennent : essai Rockwell, essai de pénétration instrumentalisé par bille.
- Les essais de dureté qui mesurent la taille de l'empreinte laissée par le pénétrateur sont : Vickers, Knoop, et Brinell . [21]

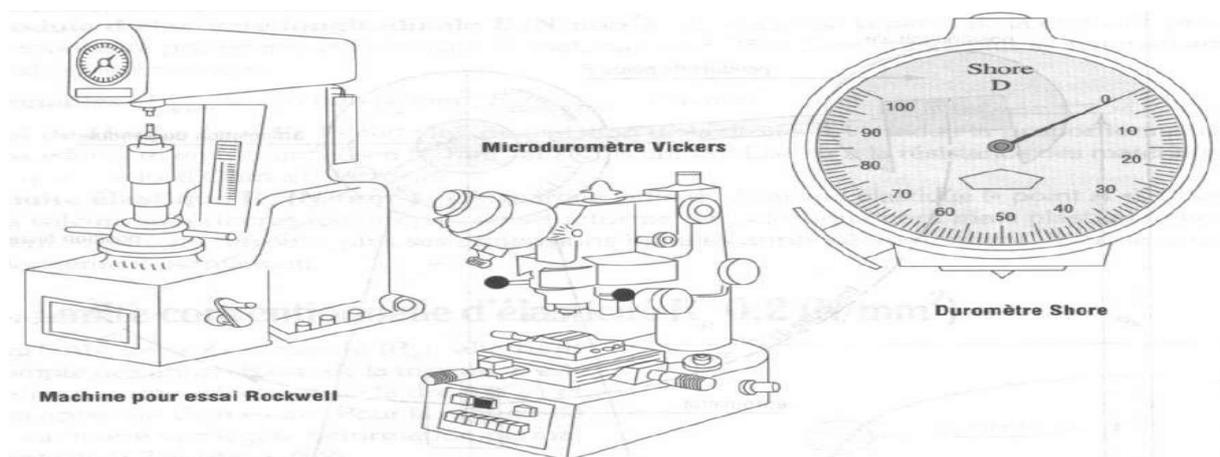


Figure II.12 : Exemple de machines d'essai de dureté [22]

I.7.2. Essais de dureté Shore

L'essai est très simple à réaliser, n'utilise pas de machine coûteuse, puisqu'une surface plane de quelques mm^2 suffit. Un pénétrateur de géométrie connu est appliqué sur la surface du matériau à tester. La mesure de la dureté Shore est déterminée par la force qu'il faut exercer pour faire une entaille dans un matériau donné, plus l'empreinte laissée est petite, plus le matériau est dur sur l'échelle, qui va de 0 à 100.

Le duromètre est une mesure de la dureté, il mesure la profondeur de l'indentation dans les matériaux créée par une force donnée à l'aide d'un pied de pression standardisé, reconnaît 12 échelles de dureté différentes les plus couramment utilisées dans le secteur de matériaux plastique est le shore OO, A et D, dans ce cas nous avons utilisé la dureté du shore D, qui est une méthode d'essai très répandue pour déterminer la dureté de différents matériaux plastiques durs et semi-rigide. Il s'agit d'un outil essentiel dans des secteurs tels que l'industrie manufacturière, la construction et l'industrie automobile, où la dureté est un facteur clé dans le développement des produits, l'assurance qualité et la sélection des matériaux.



Figure II.13 : Les échelles les plus courantes pour mesurer la dureté

II.8. Méthode DFT

II.8.1 Définition

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ou DFT, constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs quantiques de la structure électronique et la prédiction des propriétés physico-chimiques des atomes, des molécules et même des solides [23]. C'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde [24], car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul de l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. Elle permet donc d'aboutir à une description de l'état fondamental du système étudié et par conséquent d'obtenir les différentes propriétés associées. [25]

Dans la suite de ce manuscrit, une description succincte mais précise des principaux théorèmes et approximations utilisées dans le cadre de la DFT est apportée. [26]

II.8.2. Application de la DFT en chimie

Méthodiquement, la DFT sert à intégrer des calculs virtuels de chimie quantique au sein des travaux de recherche. Ces calculs peuvent servir soit à valider les conclusions établies à l'issue de l'analyse des données expérimentales soit à exclure les possibilités qui ont été proposées au préalable [27], cela va permettre au chimiste théoricien de pouvoir juger la fiabilité de sa méthode de calcul. [28]

II.8.3. Avantages et inconvénients de la DFT

II.8.3.1 Avantages

- Donne l'information sur toutes les propriétés liées à la structure électronique.
- Les informations données sont très fiables.
- Son coût de calcul est bien moins important que celui des calculs Hartree-Fock [29].

II.8.3.2. Inconvénients

- Il est difficile d'utiliser la DFT pour décrire les interactions intermoléculaires en particulier celles qui impliquent des forces de dispersion ou des systèmes dans lesquels les forces de dispersion sont en concurrence avec d'autres interactions (biomolécules). [30]

II.8.4.Énergie des orbitales moléculaires (HOMO, LUMO)

Jouant un rôle majeur dans de nombreuses réactions chimiques et dans les mécanismes réactionnels, les énergies des orbitales sont des paramètres très populaires dans la chimie quantique. [31]

E-HOMO : est l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée, se réfère à l'aptitude électro-donneur de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est élevée, plus la molécule cédera facilement des électrons. [32]

E-LUMO : est l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus basse inoccupée, elle se réfère à l'aptitude électro-accepteur de la molécule. Plus l'énergie de cette OM est faible, plus la molécule acceptera facilement des électrons [33].

Gap d'énergie $|\Delta E|$: La différence d'énergie entre HOMO et LUMO est appelée écart énergétique. Cette différence d'énergie peut être utilisée pour prédire la réactivité et la stabilité des composés. Plus l'écart est faible plus la réactivité est très importante. [34]

$$\text{Gap} = |\Delta E| = |E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}|$$

II.8.5. Paramètres de réactivité prédits par la DFT

II.8.5.1. Potentiel d'ionisation (I)

C'est l'énergie nécessaire pour arracher un électron d'un système, c'est-à-dire, le passage énergétique du niveau neutre de la molécule (N électrons) au cation (N-1 électrons).

$$I = E(N-1) - E(N)$$

II.8.5.2. Affinité électronique A

C'est l'énergie gagnée par un système lorsqu'il capte un électron. C'est à dire le gain d'énergie qui accompagne le passage d'un système neutre à un anion. [35]

$$A = E(N) - E(N+1)$$

II.8.5.3. Potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η

Le potentiel chimique électronique μ et la dureté globale η peuvent être calculés à partir des énergies des orbitales moléculaires frontières E-HOMO et E-LUMO comme Suit : [36]

$$\mu = (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) / 2$$

$$\eta = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) / 2$$

II.8.5.4. Moment dipolaire (μ)

Le moment dipolaire noté μ , donné en debye (D), mesure la polarité nette moléculaire, et décrit la séparation de charge dans une molécule où la densité d'électrons est partagée inégalement entre les atomes. L'existence d'un moment dipolaire dans une molécule dû à son origine dans la différence d'électronégativité entre les atomes. La densité électronique est plus élevée au voisinage de l'atome le plus électronégatif. Ceci entraîne une dissymétrie dans la répartition des électrons de liaison. Ainsi, plus le moment dipolaire d'une molécule est élevé, plus la dissymétrie dans la molécule est importante [37]

II.8.5.5. Mollesse S

La mollesse S d'une molécule est exprimée comme l'inverse de la dureté et traduit une mesure de la polarisabilité de la molécule. [38]

$$S = 1/\eta$$

II.8.5.6. L'électrophilie ω

L'électrophilie ω est définie par la stabilisation énergétique due au transfert de charge quand le système acquiert une charge électronique ΔN . l'expression approximative de ω à l'état fondamental est : [39]

$$\omega = \mu^2 / (2\eta)$$

II.8.6. Présentation sommaire d'un logiciel de calcul Gaussian

Gaussian est un logiciel de chimie quantique, créée à l'origine par John Pople en 1970 (Gaussian XY). Il est sanctifié depuis qu'il a été mis à jour. Le nom provient de l'utilisation par Pople d'orbitales gaussiennes pour accélérer le calcul par rapport aux logiciels utilisant des orbitales de Slater. [40]

A partir des lois fondamentales de la mécanique quantique, Gaussian 09 prévoit les énergies, structures moléculaires, les fréquences de vibration et les propriétés moléculaires des molécules et des réactions dans une grande variété d'environnements chimiques. [41]

II.8.6.1. Gaussian 09

Est la dernière version de la série. Il fournit des capacités de pointe pour la modélisation de structure électronique. Ce programme peut effectuer des calculs selon plusieurs méthodes, comme Hartree-Fock. [42]

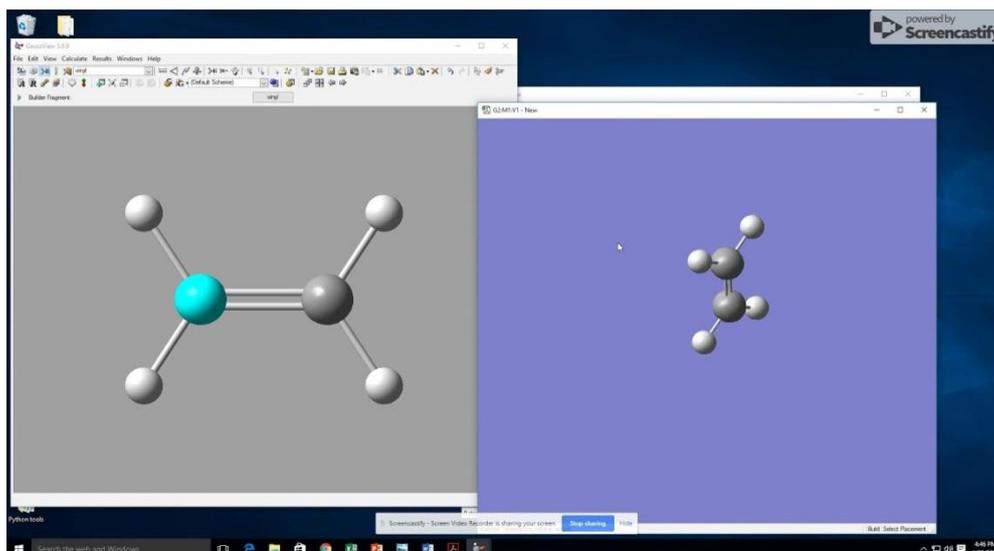


Figure II .13: Représentation de Gaussian

Références

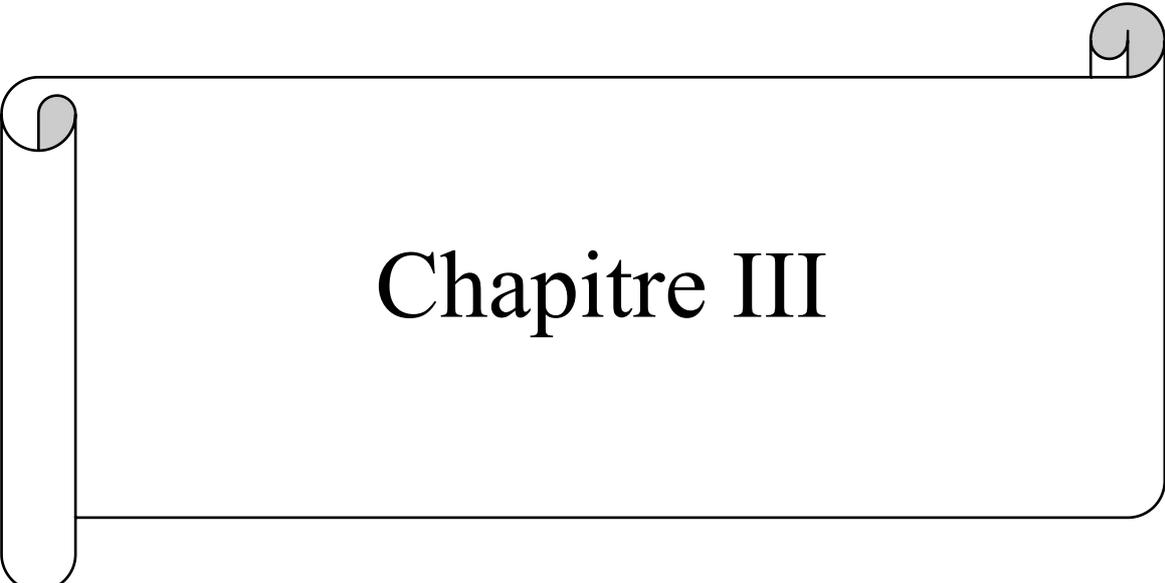
- [1]. M. Smail . S. Khelaf. Elaboration de nanobiocomposites PLA/HNT et étude des effets de l'hydrolyse sur la structure et la masse molaire. Université A. Mira de Béjaia, (2017)
- [2]. C.Benbayer. Intitulé du cours. Caractérisation des polymers. Université d'Oran Mohamed Boudiaf, (2018).
- [3]. E.-H. Benyahia, Caractérisation structurale et optique de couches minces formées par des agrégats des nanocristaux de ZnO, Thèse de Doctorat, Département de physique, MENTOURI, Constantine, 97 (2012). Disponible sur : <http://archives.umc.edu.dz/bitstream/handle/123456789/131602/BEN6275.pdf,sequence=1>
- [4]. Culturesciences. Introduction à la spectroscopie Infrarouge (I.R.). Disponible sur : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/introduction-a-la-spectroscopieinfrarouge-ir-754>
- [5]. N.Yahiaoui , Mémoire de magister « Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif , Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou, (2012).
- [6]. S . Ramdani , F.Soltana, mémoire ingénieur « Détermination simultanée de l'aluminium et du fer par spectrophotométrie dérivée à l'aide de la méthode Zero- Crossing », Université A. M Bejaia, (2003).
- [7]. Meyer et Denier « spectroscopie pratique dans le domaine du visible et de l'ultraviolet», Bull. Un. Phys. 784, 895 – 908, (1996).
- [8].S. Feltane, M. Roumili, « élaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de zinc déposées par voies chimique et physique », Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira Béjaia, (2016).
- [9]. F. Labrèche, « Elaboration et caractérisation des films minces d'oxyde de titane pur et dopés Nd et Ag », thèse de doctorat, Université de Jijel, (2018).
- [10].Benaissa A., thèse doctorat « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine, (2011).
- [11]. Rajah Imane, «L'effet de la molarité sur les propriétés des couches minces de TiO₂ élaborées par spray pneumatique», Mémoire de master, Université Med Khider Biskra, (2017).
- [12]. Jimmy ROUSSEL, « optique géométrique », 2 janvier(2014)
- [13]. Raphaël Frey, Nicolas Blanc, « le microscope optique », école polytechnique fédérale de Lausanne (2005).
- [14]. A.Kaibi, élaboration et étude des propriétés structurales microstructurales, hyperfines et magnétiques des nanomatériaux NiFe, thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB) - Alger, (2019).
- [15]. G. Binnig, et al. Phys. Rev. Lett., 56, 930-933, (1986).

Références

- [16]. J. N. Israelachvili, , *Intermolecular and Surface Forces*. 2nd ed.; Academic Press, London, (1991).
- [17]. P. Moraille, CHM-3483 - La Microscopie à Force Atomique (*AFM*); Université de Montréal, (2009).
- [18] Q. Guan, Fabrication and Characterization of PLA, PHBV and Chitin Nanowhisker Blends, Composites and Foams for High Strength Structural Applications (Doctoral dissertation), (2013).
- [19]. Y.Kanake. Développement de nanocomposites à base de polymère d'origine renouvelable, Optimisation des propriétés barrière et de transport. Université de reims Champagne-Ardenne. (2016).
- [20]. [https://fr.wikipedia.org/wiki/Dureté_\(matériau\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Dureté_(matériau))
- [21]. Rocardier, Essai de dureté – Brinell – Vickers –Rockwell, (2017).
- [22]. L'essai de Dureté, Technologie des Matériaux, Dureté 2 mis à jour (2004) par JHF, lycée la fontaine des eaux
- [23]. S. Benlaziz, T. Fazili, caractérisation expérimentale et théorique d'une série de ligands hétérocycliques dérivés du benzoxazole, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2017).
- [24]. A. BAHNES, les propriétés structurales, électroniques, optiques et magnétiques des alliages de type heuslers : étude de premiers principes, Université Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, (2018).
- [25]. K. Berarma, nouveaux matériaux de type i2-ii-iv-vi4 : investigation théorique des propriétés physico-chimiques, Université de m'sila, (2017).
- [26]. A. Mirgorodsky, M. Colas, apport à la compréhension des propriétés optiques non linéaires des matériaux à base d'oxyde de tellure vi, Université de limoges, (2014).
- [27]. A. Dammene Debbih, étude de la structure électroniques et des propriétés spectroscopiques d'une série de complexes de métaux de transition, Université Mohamed Khider, Biskra, (2019).
- [28]. M.Orio, Etude par la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité des propriétés électroniques et magnétiques de complexes de fer. Application aux systèmes de types Catalase et Fer-Soufre, l'Université Joseph Fourier , (2007).
- [29]. A. Ouakaz, N. Ghalmi, étude comparative par méthode DFT des propriétés géométriques des molécules RH_2PO_4 et du RNO_3 ($R= 2\text{-amino-3-carboxypyridinium}$) , Université Frères Mentouri, Constantine 1, (2019).

Références

- [30]. K. Bouchemella, Synthèse et étude théorique par DFT et TD-DFT de nouveaux composés organiques, université des Frères Mentouri, Constantine 1 , (2019).
- [31]. .K. Ida, F. Hirane, Etude QSAR des dérivés de la coumarine comme inhibiteur de la monoamine oxydase B, Université Mohamed Khider de Biskra , (2019).
- [32]. L. Balboul, Contribution à l'étude de la structure et les propriétés magnétiques de l'oxyde spinelle, Université Mohamed Boudiaf - M'SILA, (2020).
- [33]. S. Bouchelouh Hala Amel, Etude théorique des propriétés physico-chimiques des flavonoïdes d'une plante (salvia officinalis) , Université mohammed seddik ben yahia-jijel , (2020).
- [34]. A. Ghacha, A. Fekroune, Etude QSAR Des Nouvelles Nouvelles Dérivé De 7-Azaindole Comme C Kinase Inhibiteurs zaindole Comme C-Met, Université Mohamed Khider de Biskra, (2021).
- [35]. N. Ferhani, Etude computationnelle des effets des substituant sur les propriétés moléculaires et la réactivité chimique des dérivés de pyridine-3- carbonitrile, Université Mohamed Khider de Biskra, (2021).
- [36]. N. Ramdani, Les indices globaux et locaux pour les radicaux Les indices globaux et locaux pour les radicaux libres, Concepts théoriques et applicationslibres, Concepts théoriques et applications, Université mohamed boudiaf - m'sila, (2021).
- [37]. S. Gagui, A. Hani, Evaluation de l'activité inhibitrice de corrosion d'une série de Dérivés Pyrimidine : Approche théorique DFT, Université Mohamed Khider, Biskra, (2022).
- [38]. A.R .Ammour, M .Brahmi, Etude théorique par la DFT de l'activité anti-oxydante des composés terpéniques non oxygénés, Université Saad Dahlab De Blida,(2020).
- [39]. L. Nasri, Etude computationnelle de l'effet du solvant sur le mecanisme et la selectivite des reactions de cycloaddition, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2018).
- [40]. MEBARKI RIDHA, Etude DFT de la régiosélectivité, caractérisation et réactivité chimique de Dérivés Nicotinonitrile :« Influence de substituants » , Université akli mohand oulhadj-bouira. (2020).
- [41]. KH. HECHLEF, S. KADDARI, etudes des propriétés optique non linéaire de la quinazolinone parDFT et des paramètres physicochimiques par (QSAR), Université ibn khaldoun _tiaret, (2019).
- [42]. I. LAKEHAL, Synthèse et étude théorique d'imines et de diamides, Université badji mokhtar-annaba, (2016).



Chapitre III

III.1.Introduction

Ce chapitre est consacré au protocole d'élaboration des films PLA et PLA-ZnO à différents pourcentages et à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus ainsi qu'aux résultats des paramètres quantiques calculés par la méthode « DFT » pour l'oxyde de zinc.

III.2. Protocole de fabrication du film de matrice PLA et des films composites à base de ZnO à différentes concentrations

III.2.1 .Les matériaux utilisés

Afin d'entamer notre travail, les matériaux utilisés sont :

- Poly Acide Lactique (PLA).
- Oxyde de zinc (ZnO).
- Chloroforme (CHCl₃).

III.2.1.1.Chloroforme (CHCl₃)

Après avoir mené plusieurs expériences et consulté la littérature, nous avons opté pour le chloroforme en tant que solvant approprié pour le PLA. Il se présente sous la forme d'un liquide incolore fortement volatil, et moins toxique que les autres méthanes chlorés [1].

Tableau III.1 : Propriétés chimiques du chloroforme référencées par Honeywell.

Formule chimique	CHCl ₃
Densité	d= 1,48 g/cm ³
Masse molaire	M=119.38g/mol
Température d'ébullition	62°C
Température de fusion	-63.5°C

Il est recommandé de respecter des précautions lors de l'utilisation du chloroforme en raison des risques engendrés sur la santé de l'expérimentateur, tels que :



- Nocif en cas d'ingestion
- Provoque une irritation cutanée
- Provoque une sévère irritation des yeux
- Toxique par inhalation
- Susceptible de provoquer le cancer



Figure III.1 : solvant chloroforme et pictogrammes de risques

III.2.2 .Elaboration des échantillons

L'objectif principal de notre étude est de créer des composites composés d'une matrice d'acide poly lactique (PLA) renforcée par l'oxyde de zinc (ZnO) et d'étudier les propriétés caractéristiques des films modifiés par ZnO, en raison dans laquelle le dopage peut influencer favorablement le comportement du film polymère isolé.

Tout d'abord, nous avons élaboré un film en PLA vierge qui servait de référence. Ensuite, nous avons constitué divers échantillons contenant la même matrice (PLA), avec des pourcentages différents d'oxyde de zinc (ZnO).

III.2.2.1.Elaboration du film de PLA vierge

Au premier lieu, on a préparé un bécher dans lequel on a versé le PLA à une quantité de 1.1186 gramme, et ensuite 27,02 ml de solvant (chloroforme). Le bécher doit être bien fermé et son contenu ne doit pas être en contact avec l'air pour éviter l'évaporation du solvant,

qui est très volatil. Sous agitation à température ambiante, les granulés de PLA se dissolvent pendant une heure à une heure et demie, prenant la forme d'un liquide visqueux (état de fusion). Une fois le PLA dissous, nous l'avons démoulé dans un récipient cylindrique en verre (boîte de Petri),

La production du film PLA vierge par dissolution nécessite de laissé suffisamment la solution envers 40 heures à l'air libre pour que le solvant s'évapore et que la matière passe de l'état liquide visqueux à l'état solide dense. Enfin, on rince le produit avec de l'eau distillée afin d'éliminer les traces des impuretés accumulés sur la surface du film.

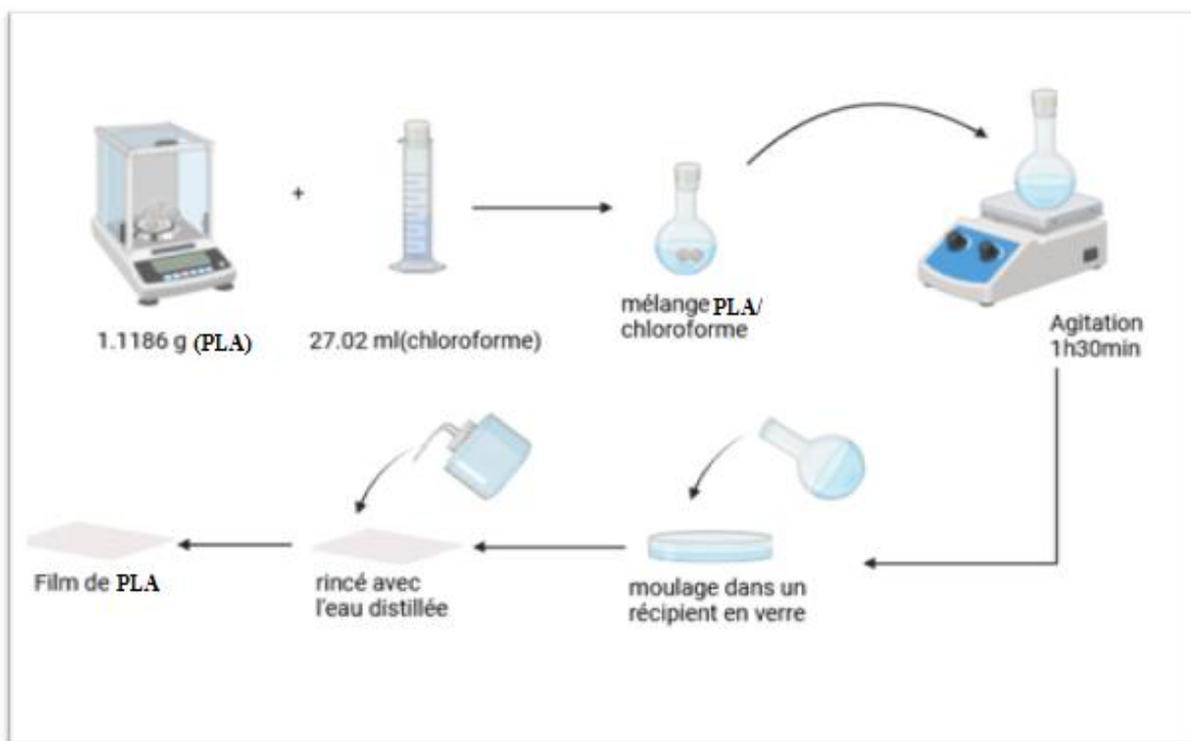


Figure III.2 : Protocole expérimental d'élaboration du film de PLA vierge

III.2.2.2. Réalisation des composites PLA/ ZnO à différents pourcentages de masse.

A. Préparation des composites

L'ajout de ZnO à la matrice permis d'optimiser certaine propriété caractéristique de la matière vierge. Au même protocole décrit préalablement, nous avons préparé diverses quantités de mélange PLA et d'oxyde de zinc (ZnO). La composition des mélanges dans laquelle on a effectué la synthèse des films composites est illustrée dans le tableau suivant :

Tableau. III.2 : Présentation de la composition des différentes doses des composites produits.

Compositions Composites	Masse ZnO (g)
PLA/ZnO (2%)	0.0223
PLA/ZnO (5%)	0.0559
PLA/ZnO (8%)	0.0894
PLA/ZnO (15%)	0.1677

B. Elaboration du film de PLA/xZnO

Une masse 1,1186 g de PLA granulée a été pesée et versée dans un bécher et solubilisée par le chloroforme d'un volume de 27,02 ml, le mélange demeure sous l'agitation pendant 1h, puis dans un autre bécher, chacune des masses de ZnO a été pesée et mises dans quelques millimètres dans le chloroforme placé sur un agitateur pendant 10 minutes pour que les grains de poudre se dispersent. Le contenu de ce dernier est ensuite ajouté à la première solution tout en agitant durant 3 heures. Lors du dopage, le système réactionnel doit être bien étanche afin que le solvant ne soit pas volatilisé. À la fin, en arrive à l'étape de démoulage dans les boîtes de Petri, les films obtenus après le séchage et le rinçage à l'eau distillée sont d'une couleur blanche graduée reliée notamment à la variation de la teneur en oxyde de zinc.

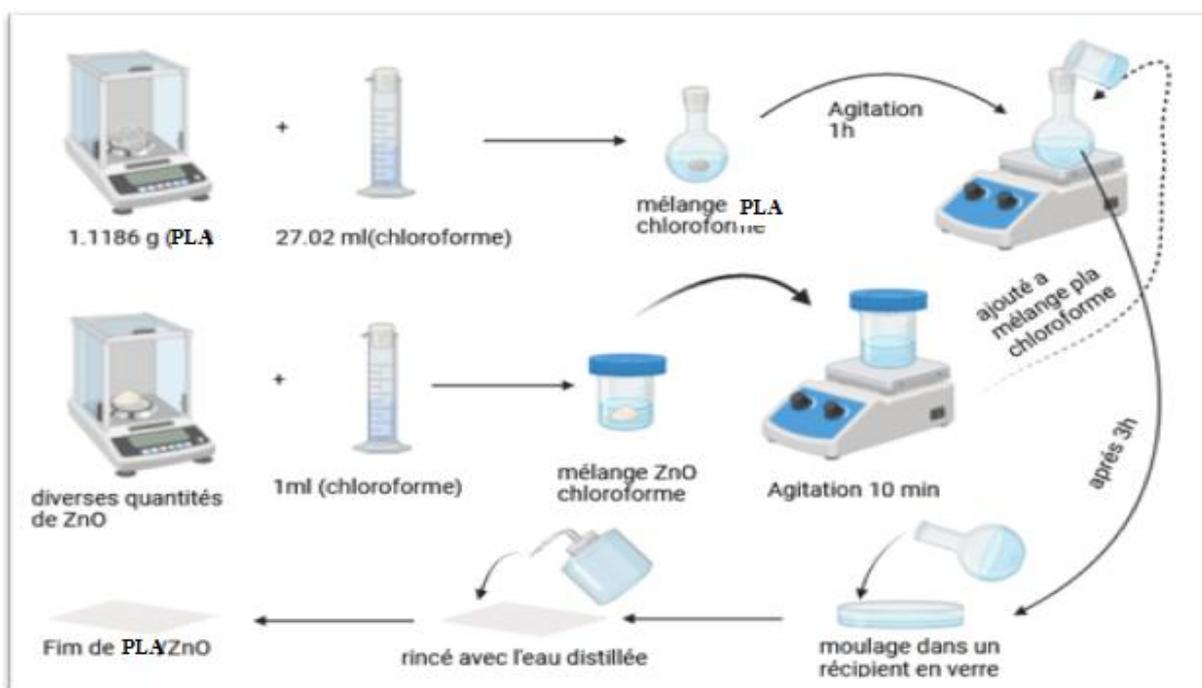


Figure III.3. Protocole expérimental d'élaboration des films de PLA/xZnO

C. Récupération des films synthétisés

- Nous avons procédé à un démoulage qui consiste à extraire les films de leurs récipients d'une manière facile et adéquate ; la figure III.4 représente les quatre composites contenant différents masses de ZnO et la matrice de PLA.



Figure III.4 : Echantillons démoulés en boites de pétri

- Ces films sont découpés en forme carré d'une superficie de 1 cm².

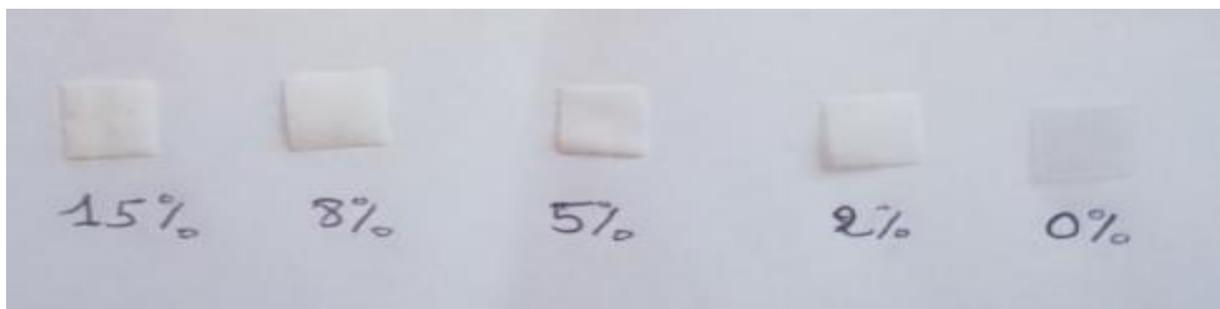


Figure III.5 : Echantillons découpés en forme carré

III.3. Résultats et discussions

III.3.1. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR)

L'analyse FTIR est une technique qui permet de détecter la présence de groupes fonctionnels dans le spectre infrarouge des films PLA/ZnO. Tous les échantillons présentent des spectres FTIR presque identiques, ce qui signifie qu'ils ont la même composition chimique. Figure III.6.

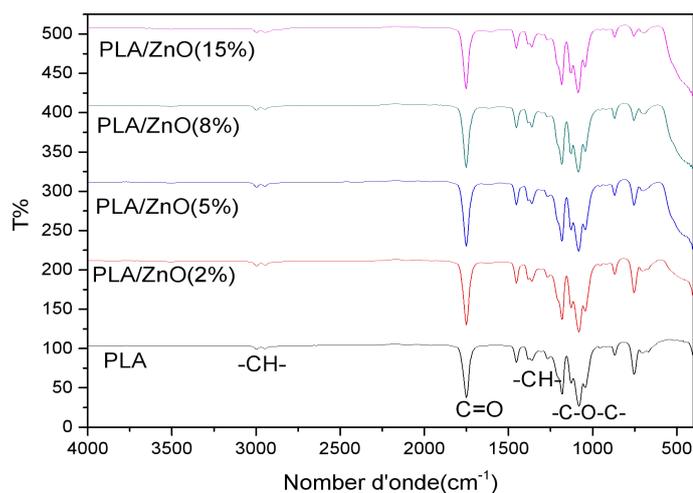


Figure III.6 : Spectres d'analyse infrarouge obtenus pour le film PLA et les films des composites PLA/ZnO à différents pourcentages.

Les spectres IR obtenus, illustrent le pourcentage de transmittance (T%) sur une plage de nombres d'onde (cm^{-1}) pour des films de poly (acide lactique) incorporant des concentrations variables de ZnO (0%, 2%, 5%, 8%, et 15%). Les bandes d'absorption distinctes observées indiquent les groupes fonctionnels caractéristiques présents dans la matrice de poly (acide lactique). À mesure que la concentration de ZnO augmente, des légers décalages et des variations dans les intensités de ces bandes d'absorption peuvent être notés.

Les premiers pics trouvés pour l'échantillon de PLA et les composites se situent à 2987 cm^{-1} et $2945,5 \text{ cm}^{-1}$ sont attribués à l'étirement de C-H, tandis que le pic important pour PLA situé à $1744,3 \text{ cm}^{-1}$ indique la présence d'une vibration d'étirement C=O du groupe carbonyle pour l'unité ester. Ensuite, les pics à $1460,59 \text{ cm}^{-1}$ et 1360 cm^{-1} pour le PLA pur et les composites PLA/ZnO ont été attribués à la déformation C-H, qui est une flexion symétrique et asymétrique, respectivement. En outre, le spectre dans la région de $1082,4 \text{ cm}^{-1}$ et 1175 cm^{-1} indique la présence d'un fort étirement C-O-C [2]. Dans l'ensemble, les spectres FTIR des composites dans la gamme étudiée ont pratiquement révélé que l'effet du renforcement en ZnO n'a modifié aucun des pics du PLA, à l'exception l'apparition d'un nouveau pic de ZnO vers 500 cm^{-1} des films dopés, dont l'intensité de ce pic augmente au fur et à mesure que la masse de ZnO augmente, ce qui peut être attribué uniquement au ZnO. On constate qu'une interaction a suggérée entre le ZnO et les atomes d'hydrogènes de PLA prouvé par la

détection des faibles pics autour de 3502cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation de la liaison intramoléculaire d'hydrogène OH [3].

III.3.2. Analyse par la spectrophotométrie UV-Visible

A travers les résultats des spectres UV-vis enregistrés dans la figure (III.7) du PLA pur et PLA modifié on peut traiter les résultats obtenus comme suit :

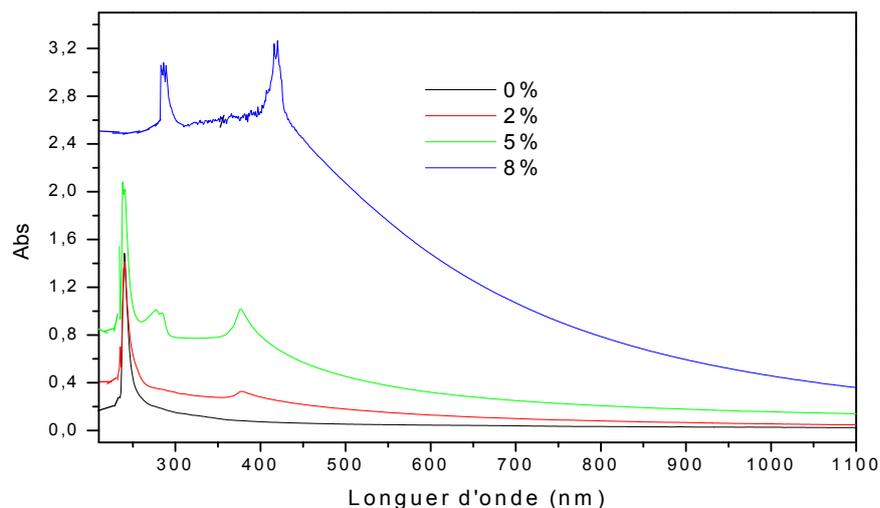


Figure III.7 : Spectres d'analyse UV-Vis pour le film PLA et les films des composites avec différents pourcentages de ZnO.

Les spectres UV-Vis présentés affichent l'absorbance des films de poly (acide lactique) avec des masses variables de nanoparticules de ZnO (0%, 2%, 5%, et 8%) sur une plage de longueurs d'onde de 200 à 1100 nm. Les absorbances sont particulièrement distinguées dans la région UV (200-500 nm). Le spectre de PLA matrice décèle un unique pic d'absorption détecté à 240,5 nm, dont l'intensité diminue avec un accroissement de la teneur en ZnO jusqu'à disparaître aux teneurs en ZnO (8% et 15%), indiquant que l'émission de la radiation UV en présence de ZnO submerge l'absorption de PLA pur. Le spectre à 2% élucide un nouveau pic attribué à 380 nm qui a progressé et retiré vers la longueur d'onde plus élevée $\lambda=420$ nm à 8%. En outre, un autre pic est apparu à 280 nm (5%) accrue avec le contenu en ZnO (8%).

Le spectre à 15 % (non enregistré sur la figure) ne contient aucun pic d'absorption, ce qui suggère que la forte incorporation du ZnO dans le matériau modifié obscurcit fortement le phénomène d'absorption caractéristique de la matrice PLA.

Par conséquent, le renfort du PLA vierge induit par les nanoparticules de ZnO affecte les propriétés d'absorption des films en améliorant leur absorbance dans la région UV à 2% et 5%. En revanche, le pouvoir d'émission de la radiation a été évolué à des concentrations plus élevées (15%). Cela pourrait être bénéfique pour des applications nécessitant une protection UV.

III.3.2.1. L'énergie de gap E_g

L'énergie de Gap optique décrite par la méthode « Tauc » nous a permis de tracer La courbe $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie (eV) issus des données de spectres UV-visible est une méthode pertinente qui détermine l'écart énergétique requis pour la transition des électrons de l'état de valence à l'état de conduction des films polymères.

L'évaluation de l'énergie de gap selon les résultats obtenus par la figure ci-dessous montre que le polymère pur est une matière isolante non conductrice, la bande interdite est très large supérieure à 3 eV ; tandis que les matériaux composites reflètent une capacité semi-conductrice qui évolue d'une manière aléatoire l'augmentation du renfort en ZnO, ce qui optimise le pouvoir de transition électronique des films modifiés à des concentrations plus élevées.

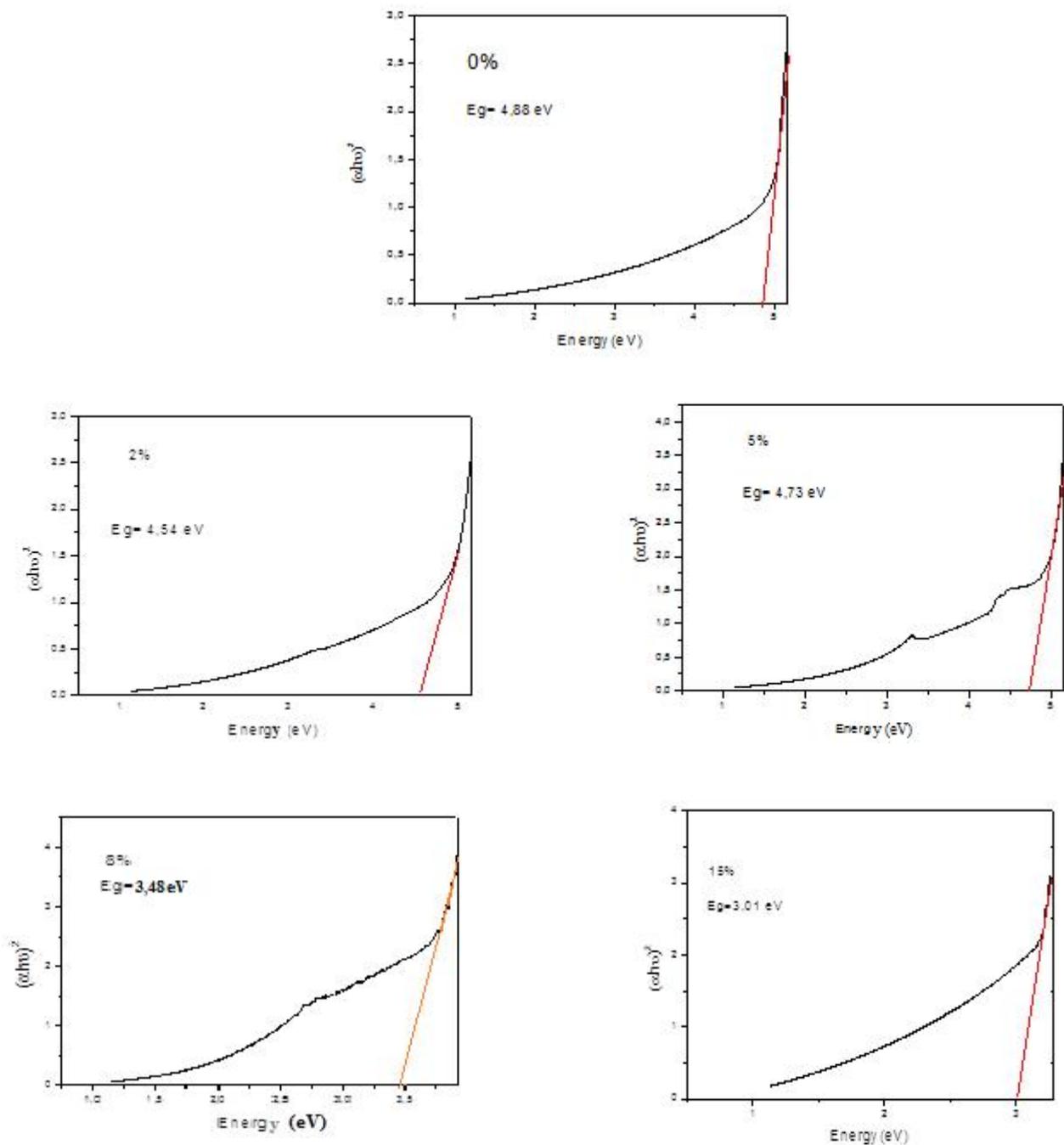


Figure III.8 : Energie de bande interdite estimée pour chaque film.

III.4. Etude de la morphologie du polymère et ses composites

III.4.1. Microscope optique

La figure ci-dessous montre la microstructure du PLA seul, dont la structure du film apparaît comme un arrangement sphérique appelé sphérulites [4].

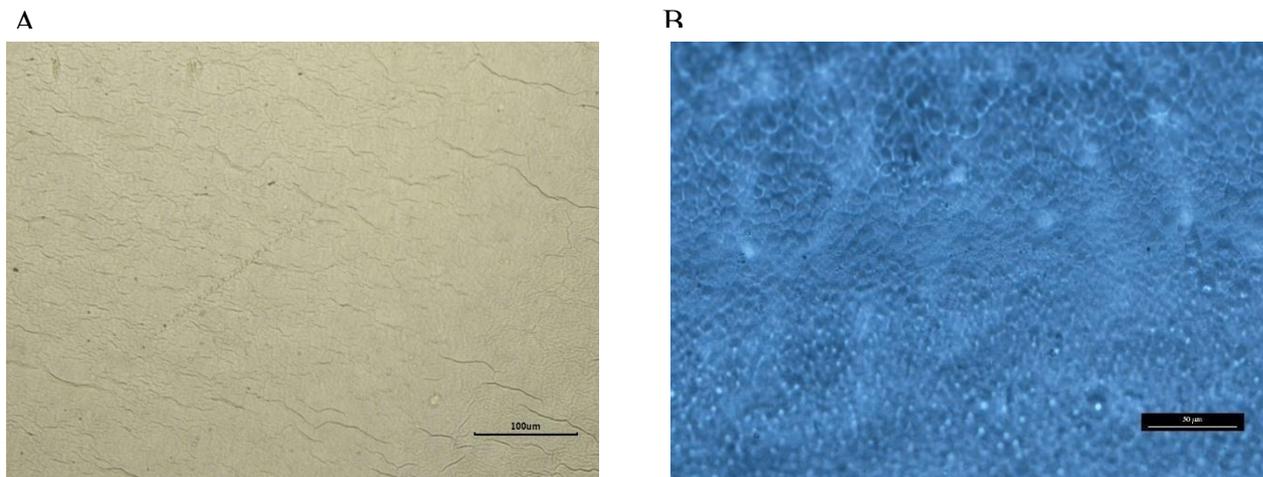


Figure III.9 : Images obtenus par le microscope optique de film de PLA à l'échelle 100um (A) et 50um (B).

Les images illustrées de la morphologie des films composites PLA/xZnO obtenues par microscopie optique montrent que les particules de la poudre d'oxyde de zinc sont réparties de manière hétérogène avec des agglomérations à la surface des films étudiés ; les zones obscures reflètent les ports qui ne sont pas encore occupés par le ZnO même à 15%. FigIII.10.

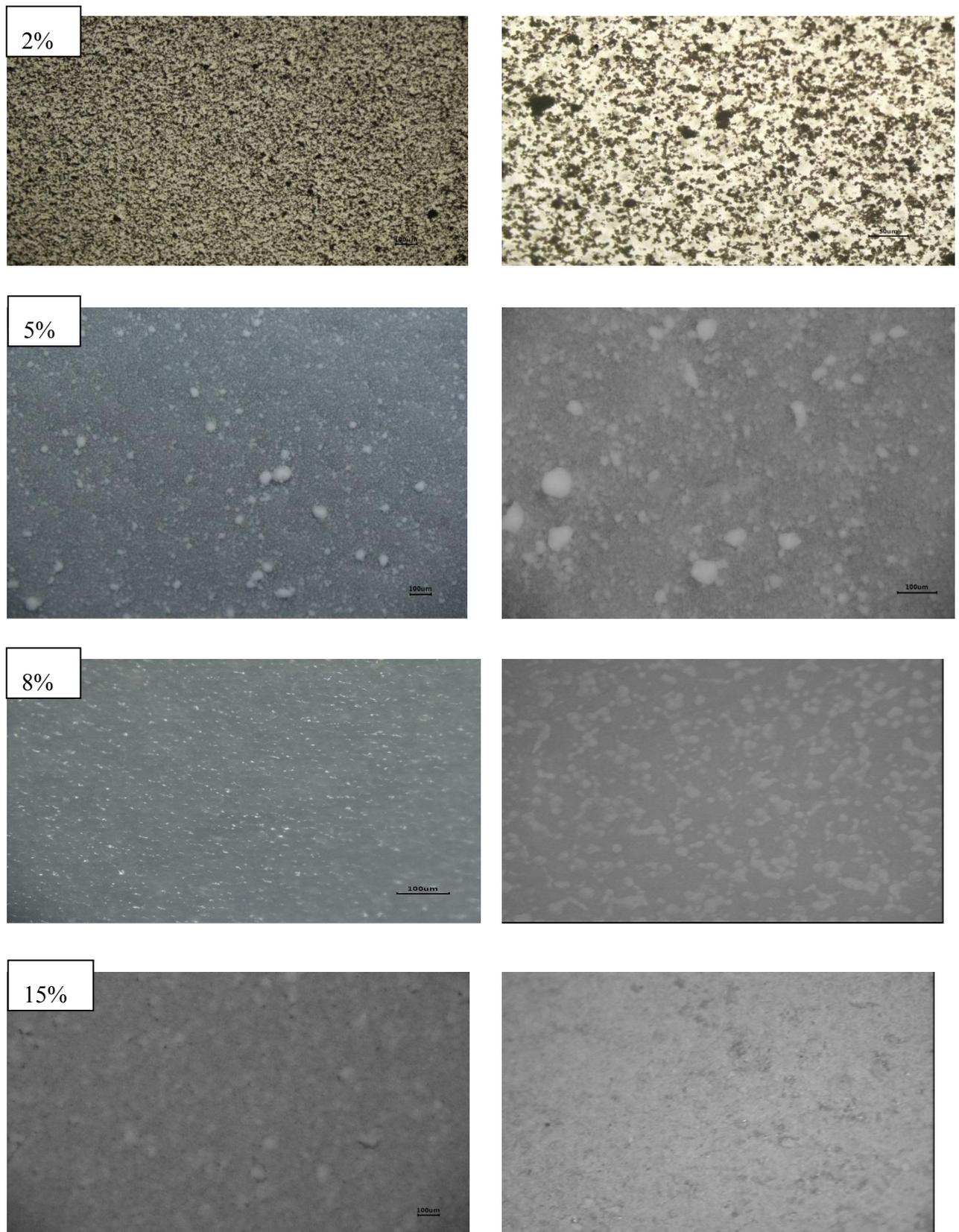
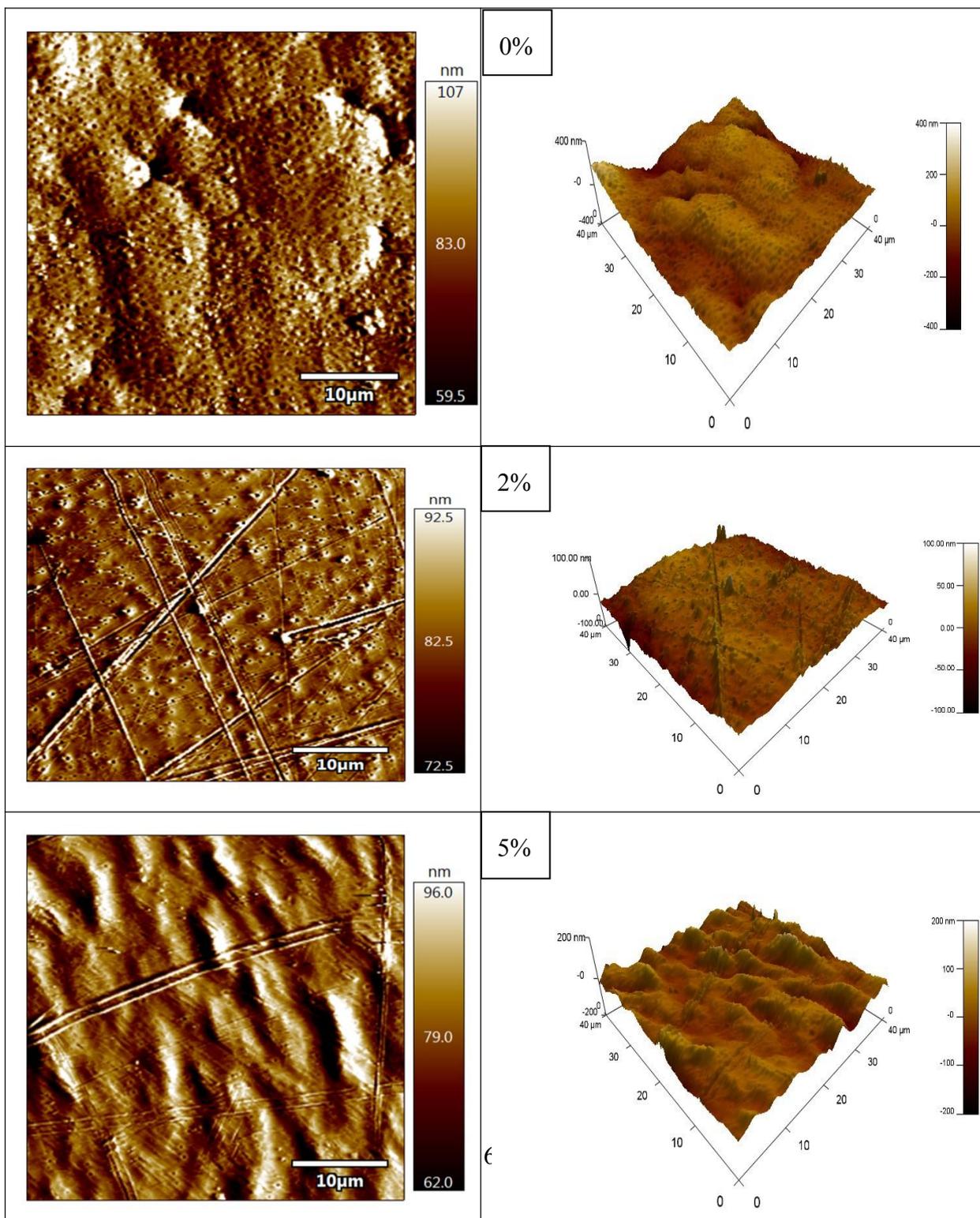


Figure III.10 : Images obtenus par le microscope optique des films composites PLA/xZnO

III.4.2. Microscopie à force atomique (AFM)

Vu l'importance de la morphologie du PLA modifié par des nanoparticules de ZnO, ces composites sont d'un intérêt primordial sur le plan industriel, médical, biologique, etc. Nous avons étudié le progrès de la rugosité à différentes mesures de masses dopées avec la matrice, représentée dans la figure.III.11 et le tableau III.3.



€

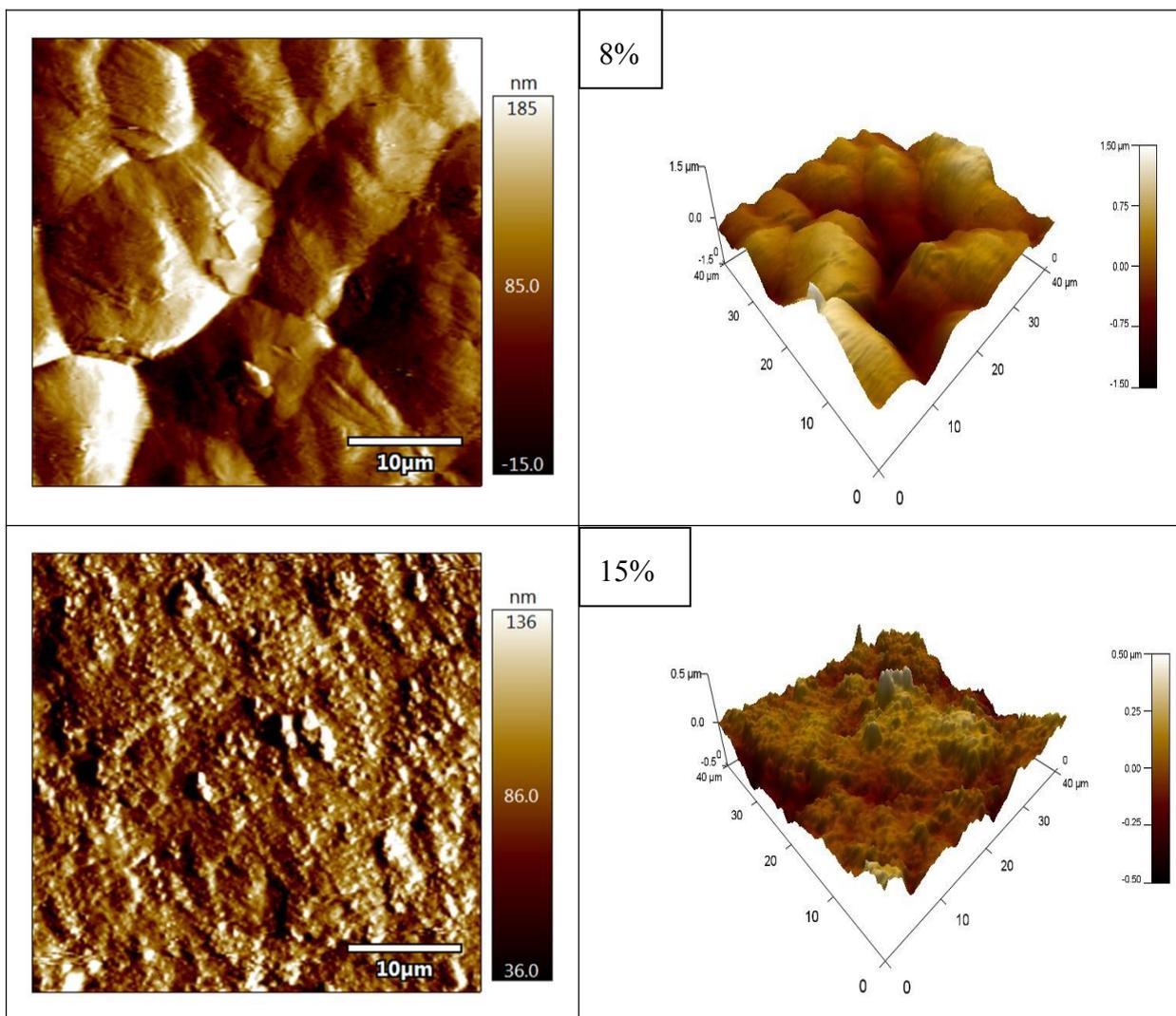


Figure III.11 : Evolution de la morphologie de PLA et PLA/xZnO.

Tableau III.3 : Evaluation de la rugosité de surface de PLA et de ses composites par le ZnO

Matériau	RA (nm)	RMS (nm)
0% ZnO/PLA	40.752	52.437
2%ZnO%PLA	9.208	11.969
5% ZnO/PLA	18.446	23.118
8% ZnO/PLA	314.766	405.57
15% ZnO/PLA	73.027	95.950

On constate d'après les figures de la morphologie que le PLA (net) présente une surface qui n'est pas parfaitement plate et possède des pores fins. La rugosité de la surface est également confirmée par la dimension 3D, l'épaisseur des surfaces est actuellement irrégulière au fur et à mesure que la quantité de nano-oxyde progresse, il est inclus visiblement du 200 nm (2% ZnO) à 1,5 μm (8% ZnO). Cependant, il n'est pas accessible d'avoir attribué une comparaison adéquate concernant l'évolution de la porosité, en raison de l'échelle optique aléatoire utilisée pour déceler la morphologie du matériau et ses composites.

L'évaluation des RMS et RA de la rugosité de surface est confirmée par l'illustration de la valeur la plus faible à 2% (11.969 nm et 9.208) successivement, ce qui signifie que la surface est très lisse, tandis que celle dopée par 8% de ZnO montre que la déviation est importante et que la surface est remarquablement rigoureuse comparée à celle de 15%.

III.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

- Etude des propriétés thermiques par analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses ATG ont été réalisées dans une atmosphère inerte d'azote à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique afin d'étudier la stabilité thermique du PLA, ainsi que leurs composites.

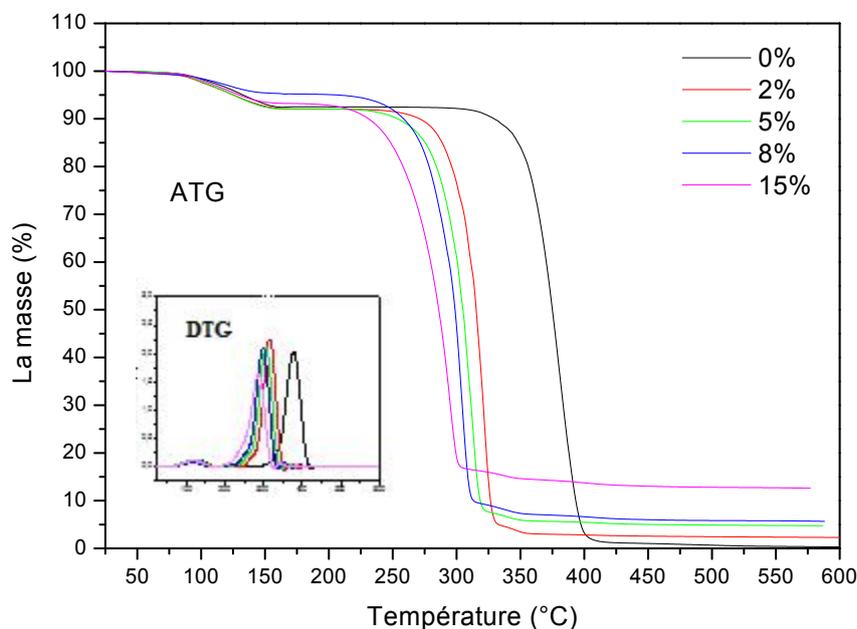


Figure III.12 : Thermogrammes ATG du PLA et de ses différents nano-composites à base de ZnO

Les thermogrammes ATG présentés dans la figure III.12, nous ont permis de déduire les intervalles thermiques de dégradation correspondants aux films étudiés, on constate de ceci que PLA/ZnO (15%) a précédé la dégradation à une température de 198.7 °C, tandis que le PLA matrice n'a commencé à se décomposer qu'à une température plus élevée et atteint le seuil au-delà de 413.5 °C. La décroissance des courbes décèle la perte de masse des matériaux considérés en une seule étape, agréée par la littérature [5]. En résultant également que le polymère exhibe une résistance remarquable à la chaleur et se dégrade moins facilement que les matériaux modifiés actuels, ce qui en fait est le plus stable du point de vue thermique. Cependant, la faible dégradation débutée à 74 °C peut être due aux impuretés dans le solvant utilisé.

Tableau III.4 : Paramètres thermogravimétriques de PLA et de ses composites obtenus par TGA-DTG

	T_{int} (°C)	T_F (°C)	T_{max} (°C)	Poids résidu %	Poids perdu %
PLA	304.35	413.5	378	0.56	91.87
PLA/ZnO 2%	257	350	317	2.78	89.36
PLA/ZnO 5%	230.23	337.5	307	4.74	86.32
PLA/ZnO 8%	203.5	327.5	298.7	5.53	89.11
PLA/ZnO 15%	198.7	318.5	288	12.5	80.5

III.6. Dureté Shore D

La dureté shore mesure la résistance de l'échantillon à la pénétration de la pointe d'un duromètre Shore, l'entaille provoquée par l'exécution d'une charge standard sur la surface des matériaux étudiés a donnée des résultats pour évaluer leurs ténacités. Les résultats obtenus de la dureté shore D sont récapitulés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.5 : Variation de la dureté Shore D des films polymères en fonction de pourcentages de ZnO

Pourcentage de ZnO	0%	2%	5%	8%	15%
Dureté Shore D	76,7	79	57,5	67	51,4

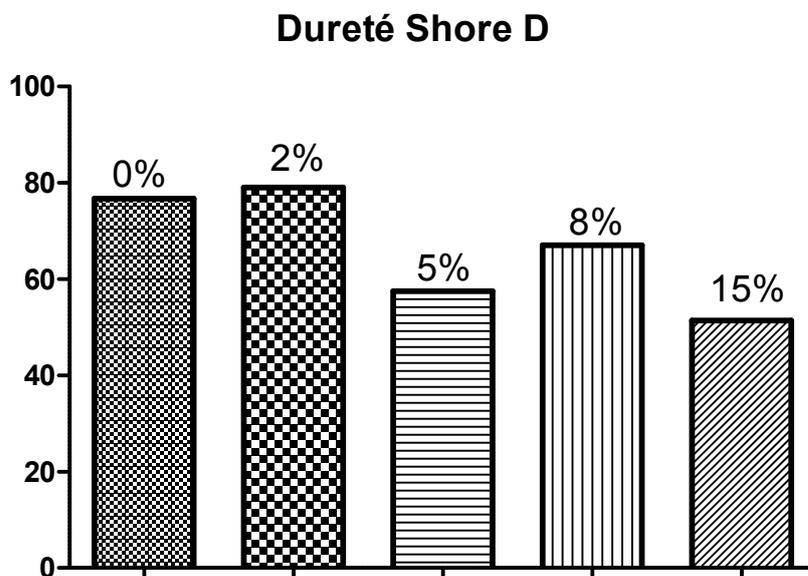


Figure III.13 : Histogrammes de Dureté Shore échelle D des films polymères et des films composites

A travers de ces résultats on constate que le composite qui comporte la meilleur résistance est celui dopé par le pourcentage 2% en ZnO. Ce caractère aléatoire dans la progression n'apporte rien au polymère vierge comme une optimisation de l'aspect dureté qu'à 2% de teneur, et par conséquence, le taux de dureté D de l'ensemble des matériaux testés est loin d'être classé comme doux.

III.7. La méthode DFT (théorie fonctionnelle de la densité)

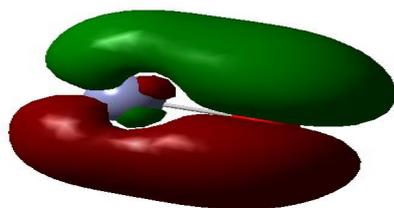
- Étude des paramètres quantique de ZnO par la DFT

L'estimation énergétique des orbitales frontières HOMO et LUMO par la méthode DFT/B3LYP/6-31G (d, p) à l'aide du logiciel de calcul GAUSSIAN, nous a permis de déterminer les paramètres quantiques tels que : énergie de gap ΔE , électrophilie globale $\omega = \mu^2/(2\eta)$ en calculant le potentiel chimique $\mu = (E_{HOMO} + E_{LUMO})/2$ qui est une valeur négative, la durée chimique $\eta = (E_{LUMO} - E_{HOMO})/2$ et la mollesse de cette molécule.

Tableau III.6 : Calcul des paramètres quantiques moléculaires de ZnO.

	E_{HOMO} (ev)	E_{LUMO} (ev)	E_{GAP} (ev)	Potentiel chimique μ	Hardness η	Electrophilie ω	Mollesse S	Moment dipolaire (D)
ZnO	-6.635	-4.095	2.54	-5.365	1.27	11.332	0.787	5.009

HOMO



LUMO

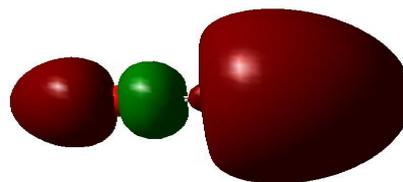
 ΔE

Figure III.14 : Orbitale moléculaire le plus occupée et le moins occupée de ZnO calculées au niveau B3LYP/6-31G (d, p)

La distribution de la densité de charge des niveaux HOMO et LUMO de la molécule de ZnO montre que le niveau HOMO à haute énergie couvre partiellement l'atome de Zn ; alors que, l'orbitale moléculaire à basse énergie (LUMO) est répartie sur l'ensemble de la molécule.

La faible énergie de gap montre que la molécule est réactive, ceci nous conduits à déduire que les propriétés électriques déterminées à partir de la structure électronique de la molécule ZnO, estimées par l'énergie de gap, confirment sans aucun doute que ce dernier est un matériau semi-conducteur où la valeur de E_g est comprise dans l'intervalle étroit de 0.5 à 3 eV.

A cet effet, il est indispensable de combiner les résultats de l'énergie de gap préalablement discutés et ceux éventuellement estimés par la DFT dans lesquels la réactivité induite du ZnO améliore la conductivité électrique du polymère pur.

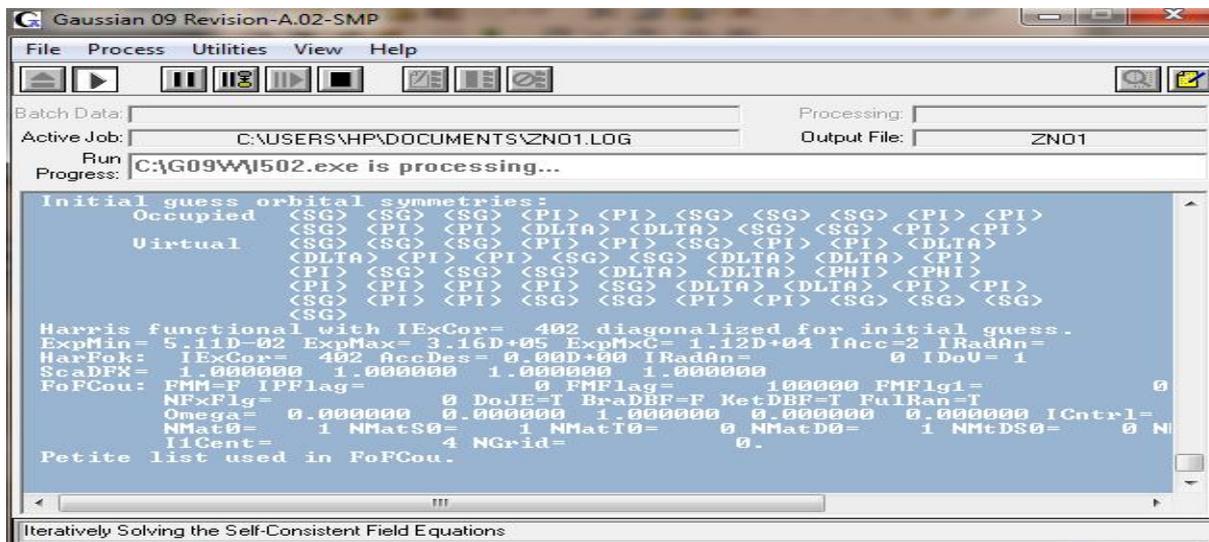
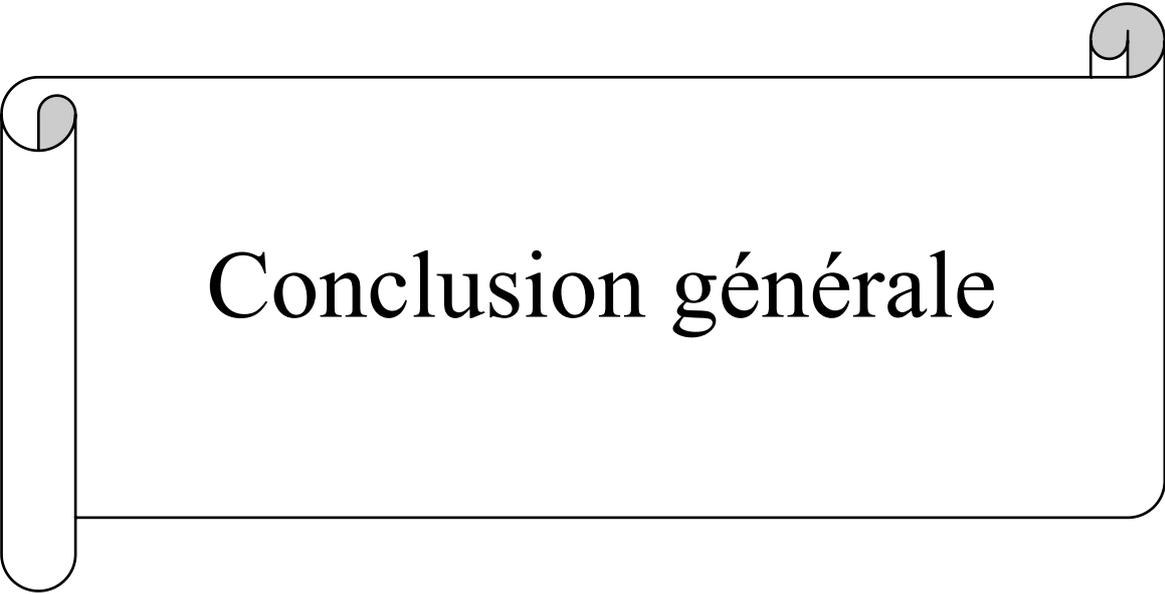


Figure III.15 : GAUSSIAN au cours du calcul

Références

- [1]. H. LAKHTAR. Thèse de doctorat, culture du *Lentinula edodes*(Berk) peglerssur résidus oléicoles en fermentation en milieu solide ; transformation des polyphénols des margines. Saint Jérôme, (2009).
- [2]. Z. Chu, T. Zhao, L. Li, F. Fan, Y. Qin. Characterization of antimicrobial poly (lactic acid)/nano-composite films with silver and zinc oxide nanoparticles. *Materials (Basel)*;10 (6), 659 (2017). <https://doi.org/10.3390/ma10060659>.
- [3]. J. Junpha, A. Wisitsoraat, R. Prathumwan, W. Chaengsawang, K. Khomungkhun, K. Subannajui. Electronic tongue and cyclic voltammetric sensors based on carbon nanotube/polylactic composites fabricated by fused deposition modelling 3D printing. *Mater Sci Eng C*.117,111319 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111319>.
- [4]. C. Bordj, I. Mimi, Fabrication et caractérisation d'un résonateur flexible à base de polymère renforcé par des particules de BES. Ecole nationale supérieure de technologie et d'ingénierie. Annaba, (2023).
- [5] A.T. Mei, K.Y. Cheow, T. Pei Leng, A.R. Nor Azura, C.S. Cheah, and H.V. Chun, Effect of zinc oxide suspension on the overall filler content of the PLA/ZnO composites and cPLA/ZnO composites, *e-Polymers*; 23: 20228113, (2023). <https://doi.org/10.1515/epoly-2022-8113>.



Conclusion générale

Conclusion générale

Le poly (acide lactique) a été synthétisé par la méthode « Casting » qui implique la présence du solvant dans lequel le polymère se solubilise et par la suite la solution homogène obtenue se transfère au moulage dans des récipients en verre permettant de former des films uniforme de diamètre spécifique requis. Dans ce travail, on a procédé la synthèse de PLA dans le chloroforme pour dissoudre les granulés du polymère sous agitation à froid, adopté d'un système fermé en terme de conserver le solvant dans le mélange réactionnel. Il s'agit d'une étape simple à réaliser, qui précède l'étape de démoulage à l'aire libre et la récupération du film désiré.

La production des films polymères est actuellement destinée à l'étude des propriétés distinctes de : la morphologie, de la dureté Shore, de pouvoir électronique basé sur l'effet optique de l'absorption UV-vis et de l'effet thermique qui provoque une dégradation dans la structure chimique des composants. Ceci est après avoir identifié le polymère vierge et les polymères modifiés à des teneurs en oxyde de zinc différent à travers des spectres IR qui ont détecté une bande d'une légère intensité distinguant l'interaction de liaison d'hydrogène formée lors du dopage.

L'investigation de la morphologie des films élaborés montre que les particules de ZnO sont répartis de manière opaque de l'agglomération non homogène en occupant les lacunes poreuses. La rugosité est définie par RMS, dont le film à 8% possède une rugosité à 405,57 nm très importante que les autres films. Les résultats de la thermogravimétrie montrent que la matrice PLA est la plus stable en terme thermique, tandis que le matériau composite à 15% est le premier à se décomposer au-delà de 198.7 °C. L'énergie de gap déterminée selon les data de l'absorption de l'UV des films, a prédit une amélioration de la conductivité électronique du polymère pur conférée par le pouvoir semi-conducteur de ZnO de 2,54 eV estimé par la DFT. La zone de l'énergie de la bande interdite, devient de plus en plus étroite au fur et à mesure que le ZnO progresse. Cela affecte l'aspect bénéfique du dopage des matrices polymères, ce qui revêt sans aucun doute un intérêt primordial pour l'industrie et l'environnement

Perspectives des composites PLA/ZnO

Vu l'importance du biopolymère PLA et de ses composés dopés au ZnO et selon l'étude des propriétés distinctives : mécaniques, thermiques et électroniques. Les perspectives de ces matériaux nécessitent de nombreuses applications potentielles, dans lesquelles ces composés peuvent être utilisés :

1. Emballages alimentaires et cosmétiques :

- Le dopage au ZnO confère au PLA des propriétés barrières améliorées aux UV, protégeant le contenu.

- Les propriétés antibactériennes du ZnO permettent également d'améliorer la conservation des aliments et des produits cosmétiques.

2. Revêtements et peintures :

- L'ajout de ZnO dans le PLA améliore les propriétés mécaniques, de transparence et de résistance aux UV, ce qui en fait un bon candidat pour les revêtements et les peintures.

3. Dispositifs optoélectroniques :

- Les propriétés optiques du composite PLA/ZnO, de l'absorption UV, en font un matériau intéressant pour des applications dans l'optoélectronique.

- Il peut être utilisé pour fabriquer des lentilles, des guides d'ondes ou des capteurs optiques.

4. Matériaux biodégradables et biomédicaux :

- Le PLA étant un polymère biodégradable et biocompatible, le composite PLA/ZnO peut être utilisé pour des applications biomédicales.

- Par exemple, comme matériau de suture, d'échafaudage pour la régénération tissulaire ou de dispositifs implantables.

5. Capteurs et systèmes électroniques :

- Les propriétés semi-conductrices du composite PLA/ZnO permettent son utilisation pour fabriquer des transistors, des capteurs ou des circuits électroniques biodégradables.

- Cela ouvre la voie à des applications dans l'électronique jetable et les dispositifs médicaux implantables.

Résumé

Dans le contexte d'optimiser les polymères matrices et de créer des matériaux composites plus efficace et respectueux de l'environnement, on a élaboré des films polymères PLA/xZnO de pourcentage massique différents afin d'étudier les propriétés caractéristiques en faisant une comparaison adéquate de leurs aspects morphologiques, mécaniques et thermiques. Au premier lieu on a identifié la structure moléculaire des matériaux par FTIR, et on a traité par la suite l'absorbance des radiations UV suivie par une détermination d'énergies de bande interdite (E_{gap}). Les méthodes d'analyse tel que : microscopie optique, thermogravimétrie (ATG), microscopie à force atomique (AFM) et dureté Shore, ont été étudiées en raison d'effectuer une comparaison pertinente de la rugosité, de la morphologie des ports occupés par les nanoparticules, de la dureté et de degré de la décomposition de matière. La DFT a conduit d'évaluer des paramètres quantiques de ZnO tels que : les énergies HOMO, LUMO, E_{gap} , rigidité (η) , mollesse (S)....etc. L'énergie de gap estimée par le calcul DFT prévoit le pouvoir semi-conducteur engendré dans le comportement du polymère.

Mots clés : polymères, PLA, films polymères, ZnO, nanoparticules, semi-conducteur

Abstract

In the context of optimising matrix polymers and creating more efficient and environmentally friendly composite materials, PLA/xZnO polymer films of different mass percentages were produced in order to study their characteristic properties by making an accurate comparison of their morphological and thermal aspects. Firstly, we have identified the molecular structure of the materials by FTIR, and then we have processed the absorbance of UV radiation followed by a determination of band gap energies (E_{gap}). Analytical methods such as optical microscopy, thermogravimetry (ATG) and atomic force microscopy (AFM) were studied in order to make a pertinent comparison of the roughness and morphology of the ports occupied by the nanoparticles and the degree of material decomposition. DFT was used to evaluate ZnO quantum parameters such as HOMO, LUMO, E_{gap} , hardness (η), softness (S)..... The gap energy estimated by the DFT calculation predicts the semiconducting power generated in the behaviour of the polymer.

Keyword: polymers, PLA, ZnO, polymer films, nanoparticles, semiconducting.

الملخص

في سياق تحسين بوليمرات المصفوفة وإنشاء مواد مركبة أكثر كفاءة وصديقة للبيئة، تم إنتاج أغشية بوليمر PLA/xZnO بنسب كتل مختلفة من أجل دراسة خصائصها المميزة من خلال إجراء مقارنة مناسبة لجوانبها المورفولوجية والميكانيكية والحرارية. تم تحديد التركيب الجزيئي للمواد أولاً بواسطة FTIR ، متبوعاً بالامتصاص بالأشعة فوق البنفسجية UV متبوعاً بتحديد طاقات فجوة النطاق (E_{gap}) تمت دراسة الطرق التحليلية مثل الفحص المجهر البصري، وقياس الثقل الحراري (ATG) ، ومجهر القوة الذرية (AFM) وصلابة شور من أجل إجراء مقارنة ذات صلة بالخشونة ومورفولوجية المنافذ التي تشغلها الجسيمات النانوية والصلابة ودرجة تحلل المواد. تم استخدام DFT لتقييم المعلمات الكمومية للزنو مثل HOMO ، و LUMO، و E_{gap} ، والصلابة والليونة تتنبأ طاقة الفجوة المقدرة بواسطة حساب DFT بقوة شبه الموصل المتولدة في سلوك البوليمر.

الكلمات المفتاحية: أغشية بوليمر، بوليمرات، PLA، ZnO، قوة شبه الموصل المتولدة، الجسيمات النانوية