

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE HASSIBA BENBOUALI-CHLEF
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Mémoire présenté pour obtenir le diplôme de Master Académique

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Physico-Chimie des Matériaux Organiques

Par : **BOUABDA Sarraet KAIL Fatiha**

Thème :

Elaboration et caractérisation structurales et thermiques des nanoblends

ternaire: PMMA/PVP/ZnO, PMMA/PEG/ZnO

Soutenu publiquement le 14 Juin 2016, devant le jury composé de :

M ^{lle} MADAOUY Yemouna	Maitre-Assistant, UHBC	Présidente
M ^{me} DJAHNIT Leila	Maitre-Assistant, UHBC	Encadreur
M ^{me} CHAOUCH Nawel	Maitre-Assistant, UHBC	Examinatrice
M ^{me} KADI Souad	Maitre-Assistant, UHBC	Examinatrice

REMERCIEMENT

Tout d'abord, je remercie Dieu le Tout-Puissant et les bénédictions
que nous ne sommes pas interrompus

Nous tenons à exprimer notre très sincère gratitude envers notre encadreur M^{me}
DJAHNIT Leila pour la confiance qu'elle nous a témoigné, et pour sa qualité
humaine, et pour nous avoir fait confiance tout au long de cette période de
travail.

Nous tenons également à membres de jury d'avoir accepté d'examiner notre
travail

Nous adressons de chaleureux remerciements à nos enseignants et enseignantes
du département de chimie pour leurs conseils avisés et leur écoute, qui ont été
prépondérants pour la bonne réussite de ce travail. Son énergie et sa confiance
ont été des éléments moteurs pour nous. Nous voudrions remercier les ingénieurs
des laboratoires de chimie pour leur aide, ainsi que l'ingénieur du laboratoire
physico-chimique des hauts polymères, université de Ferhat Abbes, Sétif, pour
son aide afin de réaliser les analyses FTIR .

Je remercie également tous mes camarades surtout la
promotion 2015/2016 (**PCMO**) pour leur aide au cours de ces
années, et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la
réalisation de ce travail.

Tous mes sincères remerciements et de respect.

Dédicace

Je dédie ce travail:

A l'âme de mon très cher père qui a tant espéré voir ce jour.

A ma très chère mère qui m'a soutenue durant mes études et ne m'a jamais privée de son amour, de son attention et de ses encouragements, à toi maman je dédie ce travail.

A mes beaux-frères et mes sœurs

A toute ma famille

A tous mes amis proches surtout Soumia, Safia, Yassmin, Saida et Zahra

*A mon binôme qui est très gentille avec moi **Sarra***

A mes collègues. Surtouts la promotion 2015/2016

Et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin

A la réalisation de ce travail

FATIHA

Dédicace

A la mémoire de mon cher père et ma grande mère qui veulent me voir réussie toujours et qui a tant espéré voir ce jour.

A ma chère mère qui mérite d'être la meilleure mère du monde.

*A tous mes frères **HAKIM** qui m'a toujours encouragée et m'ont aidé **EL ABD AL KADER**,*

*A toutes mes sœurs **sabrina, zina** & **manel***

*A toutes mes tantes et partiellement **Farida** de son attention.*

A toute la promotion 2015/2016

A mes collègues de laboratoire.

*A mon binôme **Fatiha** pour son aide précieuse et son amitié.*

Je dédie ce modeste travail à tous ceux qui m'ont un jour aimée.

Sarra

Résumé

Dans ce travail nous avons synthétiser le nanoparticule d'oxyde de zinc (ZnO), par voie sol-gel et par la méthode de précipitation, et traité thermiquement par calcination. Ensuite, nous avons élaboré des nanocomposites ternaire (PMMA/PEG/ZnO, PMMA/PVP/ZnO) avec l'utilisation de ZnO qu'est synthétisé, puis la caractérisation des films du nanocomposites ternaire et du nanocharge (ZnO) réalisés par diffraction des rayons X, la spectrophotométrie UV-Visible, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), analyse thermogravimétrique (ATG) et microscopie électronique à balayage (MEB) . Les diagrammes de Diffraction des Rayons X de ZnO ont été trouvés correspondants bien à la structure hexagonale de type Wurtzite. La spectrophotométrie UV-Visible d'oxyde de zinc détermine les propriétés optiques, l'ATG montre la stabilité des films des nanoblends et la bonne dispersion de nanoparticule (ZnO) dans la matrice polymérique.

Mots clés : ZnO, nanoparticules, nanocomposites, sol-gel, précipitation, PMMA, PS, PVP, PEG, ATG, DRX.

Abstract

In this work we have synthesized the nanoparticles of zinc oxide (ZnO), through sol-gel and precipitation method, the samples are charred. Also we elaborate the ternaries nanoblends (PMMA/PEG/ZnO, PMMA/PVP/ZnO) with nanoparticle was synthesized. The characterization of ternary nanocomposites films and nanofilled (ZnO) were realized by X-ray diffraction (XRD), UV-Visible spectrophotometry, Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). The X rays diffraction of ZnO were found corresponding property to the structure hexagonal and Wurtzite type. The UV-Visible spectrophotometry from zinc oxide determine the optical properties, ATG shows stability of films from nanoblendes and good dispersions of nanoparticle (ZnO) was showed by SEM

Keywords: ZnO, nanoparticles, ternaries nanocomposites, sol-gel, precipitation, PMMA/PEG, PS /PVP, DRX, FTIR, ATG.

Table de matière

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : Etude bibliographique	3
I.1. Les mélanges de polymères.....	3
I.1.1. Définition	3
I.1.2. Les différentes méthodes de compatibilisation des mélanges	3
I.1.2.1. La compatibilisation par création de liaisons chimiques	4
I.1.2.2. Compatibilisation par création de liaisons physiques	5
I.1.3. Classification des mélanges polymères	6
I.1.3.1. Mélange miscible	6
I.1.3.2. Mélange compatible	7
I.1.3.3. Mélange non miscible	7
I.2. Les nanoparticules (oxyde de zinc).....	10
I.2.1. Introduction:.....	10
I.2.1.1. L'élément de zinc.....	10
I.2.1.2. Oxyde de zinc	10
I.2.2. Propriétés du ZnO	11
I.2.2.1. Propriétés structurales	11
I.2.2.2. Les propriétés électriques de ZnO.....	13
I.2.2.3. Les propriétés optiques et luminescence	13
I.2.2.4. Les propriétés chimiques et catalytiques.....	13
I.2.3. Applications du ZnO	14
I.2.3.1. Utilisation de poudres de ZnO	14
I.2.3.2. L'utilisation de ZnO en couche mince	14
I.2.3.3. Cellules photovoltaïques:	15
I.2.3.4. Photodétection	16
I.2.3.5. Diodes électroluminescentes	16
I.2.3.6. Capteur de gaz	17
I.2.3.7. Capteur piézoélectrique	17
I.2.3.8. Photocatalyseur :	17
I.2.4. Les méthodes de synthèse	18
I.2.4.1. La méthode de sol gel.....	19
• Séchage du gel	22

I.1.4.1.4.	Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel.....	23
I.1.4.2.	Précipitation	24
I.3.	Les nanocomposites (nanoblends).....	25
I.3.1.	Introduction.....	25
I.3.2.	Définition	25
I.3.2.	Classification des nanocomposites	26
I.3.2.1.	Nanocomposites à matrice céramique	26
I.3.2.2.	Nanocomposites à matrice polymère	26
I.3.3.	La dispersion des nanocharges.....	27
I.3.3.1.	Dispersion dans un solvant.....	27
I.3.3.2.	Dispersion par agitation mécanique à l'état fondu ou liquide.....	27
I.3.3.3.	La polymérisation in-situ	28
I.3.4.	Nanocomposite d'oxyde métallique.....	28
I.3.4.1.	Mélange direct du polymère et des nanoparticules	28
I.3.4.2.	Mélange d'une solution de nanoparticules métalliques à un polymère ou un monomère en solution.....	29
I.3.4.3.	Formation de nanoparticules au sein de matrices polymères	29
I.3.5.	Nanocomposites ternaires	29
I.3.6.	Applications des nanocomposites ternaires	31
CHAPITRE II :	Partie expérimentale.....	32
II.1.	Matériaux et techniques expérimentales.	32
II.1.1.	Les produits utilisés	32
II.1.1.1.	Polyméthacrylate de méthyle (PMMA).....	32
II.1.1.2.	Polystyrène (PS)	33
II.1.1.3.	Polyéthylène glycol (PEG)	34
II.1.1.4.	Poly (4-vinylphénol) (PVP).....	35
II.2.	Méthodes de préparation des échantillons	36
II.2.1.	Les produits utilisés :	36
II.2.2.	Mode opératoire	37
II.2.2.1.	Synthèse de ZnO.....	37
II.2.2.2.	Elaboration des mélanges ternaires (nanoblendes).....	38
II.3.	Techniques de caractérisations utilisées.....	38
II.3.1.	Techniques structuraux	38
II.3.1.1.	Ultraviolet-visible UV-Visible	38

II.3.1.2.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	39
II.3.1.3.	Diffraction des rayons X (DRX)	39
II.3.1.4.	Microscopie électronique à Balayage (MEB)	39
II.3.2.	Techniques thermiques	39
II.3.2.1.	Analyse Thermogravimétrie (ATG)	39
CHAPITRE III :	Résultats et discussion	40
III.1.	Caractérisation de nanoparticules d'oxyde de zinc	40
III.1.1.	Caractérisation par UV-VIS.....	40
III.1.2.	Caractérisation par FTIR.....	42
III.1.3.	Caractérisation par ATG	44
III.1.4.	Caractérisation par DRX.....	46
III.1.5.	Caractérisation par MEB.....	47
III.2.	Caractérisation des films de nanoblendes ternaires	49
III.2.1.	Caractérisation par ATG	49
III.2.2.	Caractérisation Par FTIR	51
Conclusion générale.....		53

Liste des Figures

Figure I.1 : comptabilisation par création de liaisons chimiques.....	04
Figure I.2 : Comptabilisation par création de liaisons physiques.....	05
Figure I.3: Mélange homogène une phase polymères miscibles et Mélange hétérogène plusieurs phases polymères immiscibles.....	06
Figure I.4: Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O	09
Figure I.5: La structure de base d'une cellule solaire.....	13
Figure I.6: Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO.....	13
Figure I.7: Dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO.....	15
Figure I.8: Les différentes techniques de synthèse du ZnO : physique et chimique.....	17
Figure I.9 : Schéma général d'élaboration d'oxydes métalliques par voie «solgel».....	18
Figure I.10 : Structure d'un aérogel.....	18
Figure I.11: Procédé sol-gel.....	19
Figure I.12 : Histogramme représentant la nature des précurseurs utilisés dans la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc par précipitation.....	22
Figure I.13 : les différentes catégories des nanocharges.....	27
Figure I.14: Les spectres d'absorption UV-Vis des films nanocomposites ZnO / PS-PMMA et PS/PMMA.....	30
Figure I.15: Les spectres d'absorption UV-Vis de ZnO / PS et ZnO / PMMA films nanocomposites.....	31
Figure II.1: structure de polyméthacrylate de méthyle (PMMA).....	33
Figure II.2 : Signe de polystyrène dans les objets plastiques.....	34
Figure II.3: Structure de Polyéthylène glycol.....	35
Figure II.4: structure de poly (4-vinylphénol) (PVP).....	35
Figure III.1: Spectre UV-VIS d'oxyde de zinc synthétisé par la méthode de sol-gel.....	40
Figure III.2: Spectre FTIR du ZnO synthétisé par voie sol-gel.....	41
Figure III.3 (a): analyse thermogravimétrique du ZnO synthétisé par voie sol-gel (X1).....	43
Figure III.3 (b): analyse thermogravimétrique du ZnO synthétisé par voie sol-gel (X2).....	43

Figure III.3 (c): analyse thermogravimétrique du ZnO synthétisé par voie sol-gel (X3).....	44
Figure III.4 : Diagramme de diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO.....	46
Figure III.5 (a) : Photographie MEB du ZnO sol-gel synthétisé par rota-vapeur et calciné ...	48
Figure III.5 (b) : Photographie de MEB du ZnO sol-gel synthétisé en reflux et calciné.....	47
Figure III.5 (c): Photographie du ZnO calciné synthétisé par précipitation.....	48
Figure III.6(a) : Analyse thermogravimétrique Du Nanoblende Ternaire de PMMA/PEG/ZnoX1(1%)	48
Figure III.6(b) : Analyse thermogravimétrique Du Nanoblende Ternaire De PMMA/PEG/ZnoX1(2%).....	49
Figure III.6(c) : Analyse thermogravimétrique du nanoblende ternaire De PMMA/PEG/ZnoX1(3%).....	49
Figure III.6(d) : comparaison entre l'ATGs et l'DTG des trois échantillons y1, y2 et y3.....	50
Figure III.7(a) : Spectre FTIR du mélange de PS/PEG/ZnO préc.....	51
Figure III.7(b) : Figure V.6 : Spectre FTIR du mélange de PMMA/PEG/ZnOX1.....	51

Liste des Tableaux

Tableau I.1 : Caractéristiques des éléments d'Oxygène et de zinc.....	08
Tableau I.2 : Propriétés du ZnO et du GaN Afin d'améliorer l'extraction de la lumière, deux approches sont actuellement utilisées sur les couches de ZnO	24
Tableau II.1 : Les propriétés des produits utilisés.....	37
Tableau III.2 : Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les nanoparticules d'oxyde de zinc.....	43
Tableau III.3 : Différentes étapes de dégradation de X2.....	45
Tableau III.4 : Différentes étapes de dégradation de X3	46

Liste des Abréviations

ABS : acrylonitriles Butadiène Styène

AFM: Atom force microscopy

BET: Butylene ethylene terephthalate

CMC: Composites à Matrice Céramique

CVD : Chemical Vapor Déposition

DRX : Diffraction des rayons X

ED : Électrodéposition

EG : Energie de Gap

EPDM : éthylène propylène diène monomère

EPS : Expanded polystyrène

ev : Électron volte

FTIR : Infrarouge à Transformer de Fourier

ICSD: Inorganic crystal structure database

IPN : Interpénétré

JCPDS: Joint committee on powder diffraction standards

LED: Light Emitting Diode

MBE: Epitaxie Par jet Molécule

MEB : Microscopie électronique à balayage

MET : Spectroscopie Electronique à Transition

NH_4HCO_3 : Bicarbonate d'ammonium

P1 : Polymère N° 01

P2 : Polymère N°02

PA : Polyamide

PC : Polycarbonates

PE: Polyéthylène

PEG: Polyéthylène glécule

Ph : Phénol

PL : Photoluminescence

PMMA: Polyméthacrélate de Méthyle

PP: Polypropylène

PPE ou PPO : Polyphénylène éther

PS : Polystyrène

PSX : Extrudée à cellules fermée.

PVC : Polychlorure de vinyle.

PVD: Physical Vapor Deposition.

PVP : Poly (4_vinylephénol).

SE : Electron Secondaires.

T_{dd} : Température du début de dégradation.

T_{fd} : Température de la fin de dégradation.

T_g : Température de transition vitreuse.

X1 : Oxyde de Zinc calciné synthétisé par LiOH.

X2 : Oxyde de Zinc calciné synthétisé par montage à reflux.

X3 : ZnOc synthétisé par reflux + l'acide linoléique traité par citrate de sodium.

ZnOC : Oxyde de Zinc calciné.

ZnOc [LiOH] : Oxyde Zinc calciné synthétisé par voie sol-gel avec l'ajout de LiOH.

ZnOc[precipitation] : Oxyde Zinc calciné synthétisé par la méthode de precipitation.

Zn(CH₃COO)₂ : Acétate de zinc.

Zn(NO₃)₂: Nitrate de Zinc.

ZnO : Oxyde de Zinc.

ZnSO₄: Sulfate de Zinc.

(NH₄)₂CO₃: Carbonate d'Ammonium.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Pendant de nombreuses années, les principales applications de l'oxyde de zinc se sont situées dans les domaines de l'industrie chimique et pharmaceutique. Actuellement de nouvelles voies de recherches en optoélectronique avec un intérêt très important pour ce matériau car ses propriétés sont multiples: grande conductivité thermique, grande capacité calorifique, constante diélectrique moyenne, haute résistivité, faible absorption d'eau.

Les nanocomposites à base d'oxyde de zinc ont suscité un grand intérêt dans le milieu académique et industriel car ils présentent une amélioration remarquable dans les propriétés des matières par rapport aux polymères purs ou les micros et macrocomposites conventionnels.

L'objectif de ce thème est l'élaboration des nanocomposites à base de polymère et nanoparticule (ZnO) synthétisés par voie sol-gel et par la méthode de précipitation. Puis, la caractérisation morphologique et structurale du ZnO obtenu, et la détermination des propriétés structurales et thermiques de leurs nanocomposites, ainsi que pour étudier l'effet de ZnO sur la miscibilité des mélanges polymériques qui sont considérés comme des mélanges non miscibles.

Après avoir montré les nombreuses propriétés et applications de l'oxyde de zinc, nous allons maintenant citer quelques méthodes de préparation qui permettent d'élaborer des nanocomposites ternaires avec cet oxyde. La stabilisation joue un très grande rôle dans les mélanges de polymères. [1] Le choix de cet oxyde ZnO utilisé dans notre travail est basé sur les avantages suivants: Il n'est pas toxique, très abondant sur la nature et il est à un faible prix de revient.

Ce mémoire contenant trois chapitres, le premier chapitre c'est l'étude bibliographique qui consiste trois parties, La première partie expose des généralités sur les mélanges des polymères, telle que les différentes méthodes de leurs compatibilisation et leurs classification. La deuxième partie, englobe les nanoparticules d'oxyde de zinc qu'est un matériau semi-conducteur possède des propriétés intéressantes qui le placent parmi les matériaux les plus prometteurs dans différents domaine; tels que la récupération de l'énergie par effet piézoélectrique ou par effet photovoltaïque, l'optoélectronique, l'électronique et les détecteurs

Introduction générale

de gaz. C'est un matériau très stable même à haute température (il se liquéfie à 2250 K). Le ZnO n'est pas un matériau nouveau et connaît déjà des applications principalement grâce à son comportement piézoélectrique dans des dispositifs, puis on cite leurs différentes méthodes de synthèse et ces techniques de caractérisation: FTIR, UV-Visible, DRX, ATG et MEB. Dans la troisième partie, nous présentons les nanocomposites ternaire, leurs classifications et ses applications.

Nous citons dans le deuxième chapitre les matériaux qui sont utilisé PMMA, PS, PVP et PEG, les méthodes sol-gel et la méthode de précipitation, puis les techniques de caractérisations thermiques(ATG) et structuraux (UV-Visible, FTIR, DRX et MEB).dans le troisième chapitre, nous exposons et discutons, en détail, les résultats de tous nos films et la poudre obtenue de nanoparticule ZnO.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous dégageons l'ensemble des résultats significatifs que nous avons obtenus durant ce parcours de travail.

CHAPITRE I :

Etude bibliographique

I.1. Les mélanges de polymères

I.1.1. Définition

Un polymère à l'état liquide en contact avec d'autres matières incompatibles subit une série de changements morphologiques. ^[2] Les propriétés finales dépendent du degré de miscibilité entre les composants, la composition, de solvant et la morphologie du mélange. Les mélanges de polymères à phases séparées en films minces ont été utilisés pour fabriquer une variété de nano-structures macro-échelle qui ont une gamme d'applications potentielles telles que les revêtements anti-reflet et photovoltaïque organique. Ils sont moins chers que le synthétiser de nouvelles molécules. ^[3]

Les polymères sont rarement miscibles mais sont souvent associés pour conférer des propriétés spécifiques (tenue mécanique) ^{[4], [5]}, aux pièces qu'ils vont former. Par exemple :

- **les boucliers « polypropylène (PP) »** sont en fait des mélanges copolymère PP-PE + élastomère éthylène propylène diène monomère (EPDM) + talc.

Le PP mélangé à l'éthylène propylène diène monomère (EPDM) est utilisé dans les tableaux de bords.

- **les polycarbonates (PC)** sont mélangés à des copolymères Acrylonitriles Butadiène Styrène (ABS) pour former des tableaux de bord.

Les mélanges polychlorure de vinyle (PVC)/ABS sont utilisés dans les peaux de planches de bord.

- **le polystyrène (PS)** est mélangé au polyphénylène éther (PPE ou PPO) et au polyamide (PA) pour former carrosserie d'automobile.

I.1.2. Les différentes méthodes de compatibilisation des mélanges

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

I.1.2.1. La compatibilisation par création de liaisons chimiques

Le principe consiste en l'introduction dans le mélange d'un troisième composant polymère qui va venir se placer à l'interface des deux phases en créant des liaisons chimiques entre les polymères immiscibles.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Une partie de ce polymère sera attirée par une des deux phases avec laquelle il va s'enchevêtrer et va créer des liaisons covalentes par réaction chimique avec l'autre phase comme indiqué sur le schéma ci-après :

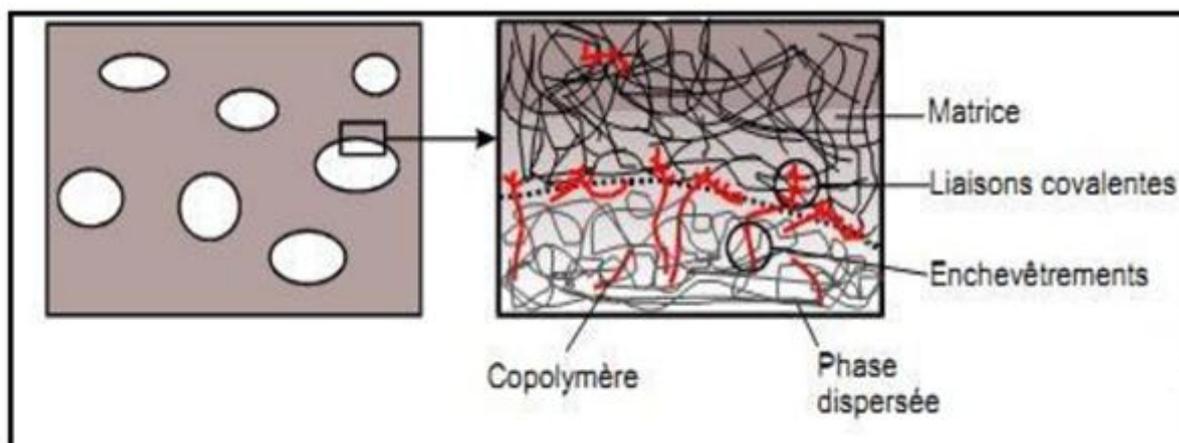


Figure I.1 : Compatibilisation par création de liaisons chimiques dans les mélanges polymères.

Ce mode de compatibilisation est souvent rencontré lorsque l'un des deux constituants du mélange comporte des groupements réactifs susceptibles de réagir avec l'anhydride maléique. Les compatibilisants fonctionnalisés par l'anhydride maléique sont eux aussi assez nombreux. De plus, il est souvent possible de les fabriquer en greffant des fonctions anhydride sur un polymère non fonctionnalisé, comme l'ABS, par exemple, dans l'optique d'une compatibilisation du mélange ABS/PA.[6] On greffe également l'anhydride maléique sur le PE ,[7],[8] le PP [9],[10], les élastomères^{[11],[12]}, La présence du copolymère à l'interface entre les deux phases est encore favorable du point de vue de l'adhésion, de la dispersion et de la stabilisation des phases. Une fois la réaction achevée, on se retrouve dans une situation similaire à la précédente car on a un copolymère à l'interface constitué d'un bloc de A et d'un bloc de B. Cependant, si le compatibilisant est miscible avec le A, cette technique nous assure quasiment de trouver le compatibilisant à l'interface A/B car il aura réagi avec les fonctions de B. De plus, il a été noté que créer le compatibilisant in situ améliore souvent la qualité de la compatibilisation^[13].

I.1.2.2. Compatibilisation par création de liaisons physiques

Cette technique consiste à générer in situ ou à introduire dans un mélange de polymères immiscibles un troisième composant, par exemple un copolymère à bloc ou polymère greffé

CHAPITRE I : Etude bibliographique

constitué des polymères à mélanger ou de chaînes de polymères miscibles avec les polymères à mélanger, qui viendrait se placer à l'interface comme représenté sur le schéma ci-après :

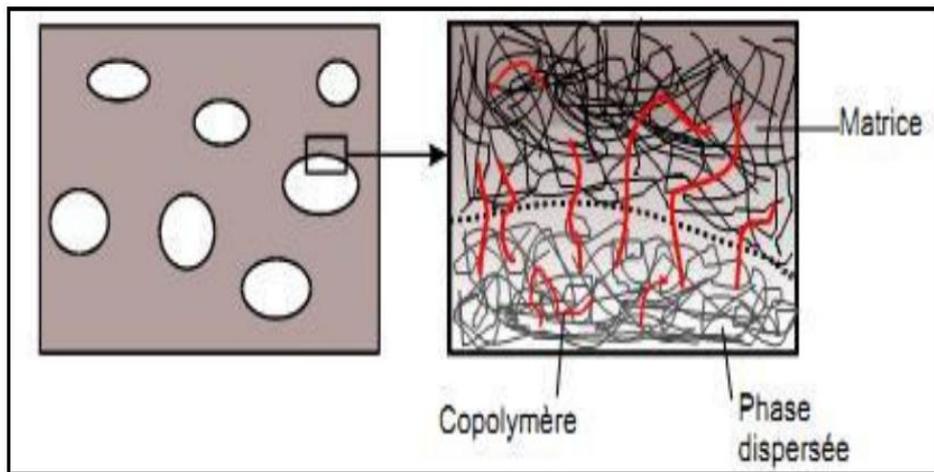


Figure I. 2: Compatibilisation par création de liaisons physiques dans les mélanges polymères.

Dans un mélange ternaire formé des deux homopolymères (A et B) et du copolymère (copolymère block AB ou greffé A-g-B), ce dernier se place à l'interface séparant les deux homopolymères. La tension interfaciale s'en trouve alors sensiblement réduite et l'aire de l'interface augmente dans des proportions appréciables. Le système s'organise en domaines plus restreints, ce qui aboutit à une meilleure dispersion du polymère minoritaire. La présence du copolymère à l'interface entre les deux phases est également favorable du point de vue de l'adhésion. Les deux portions du copolymère pénètrent respectivement dans leur domaine de prédilection et s'enchevêtrent avec l'homopolymère de même nature. Il en résulte une meilleure adhésion entre les domaines. Il semble cependant que l'amélioration générale des qualités du mélange est limitée par les énergies de liaisons relativement faibles mises en jeu et par la difficulté de faire s'enchevêtrer efficacement le copolymère. La miscibilité dépend de la nature des chaînes, de leur longueur, de leur concentration et de la température.

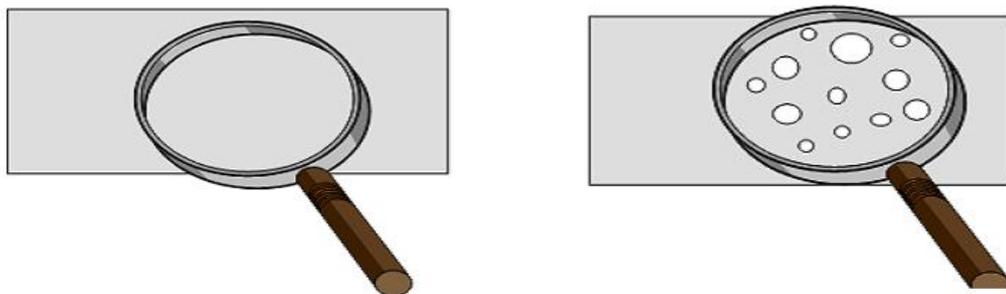


Figure I.3: Mélange homogène une phase polymères miscibles et Mélange hétérogène plusieurs phases polymères immiscibles. ^[1]

I.1.3. Classification des mélanges polymères

Les performances du mélange polymérique dépendent fortement des interactions entre les constituants. ^[13] Selon le niveau de ces interactions, différents types de mélanges sont rencontrés :

I.1.3.1. Mélange miscible

Mélange de polymères se comportant comme un système monophasé caractérisé par des interactions allant à un niveau équivalent au rang des forces intermoléculaires. Son comportement est celui d'un homopolymère. Les propriétés du mélange varient avec la composition suivant une loi de mélange simple ^{[14], [15]}, et les constituants du mélange peuvent être des polymères homologues, généralement avec des distributions en masses molaires étroites, ou bien de nature différente, comme le cas du mélange polyphénylène éther /polystyrène (PPE/PS).^[16]

I.1.3.2. Mélange compatible

Terme utilisé pour les mélanges homogènes à l'œil nu qui ont de bonnes propriétés mécaniques, [16] il implique une homogénéité du mélange jusqu'à un certain niveau dont la dimension est égale à la taille des segments qui sont responsables de la transition vitreuse.

I.1.3.3. Mélange non miscible

Mélange caractérisé par l'absence d'interaction entre les constituants ce qui se traduit par des propriétés mécaniques très faibles. ^[17]

Pour que deux polymères soient complètement miscibles au niveau sub-moléculaire, les exigences optimales sont : une polarité similaire, un poids bas et des ponts hydrogènes. Cependant, la plupart des mélanges polymériques ne remplissent pas ces exigences pour une miscibilité théorique complète et par conséquent ils tendent à se séparer en deux phases.

Pour améliorer les performances des mélanges immiscibles, une « compatibilisation » est nécessaire. Cette dernière est un processus physique immiscibles et qui permet d'obtenir une bonne stabilité des phases présentes.^[18]

De nombreuses études ont été entreprises afin d'améliorer la compatibilité entre les polymères immiscibles. ^[18] Soit par l'ajout d'un troisième composant, qui est compatible avec les polymères de départ ^[1 9] ou en induisant une réaction chimique, qui conduit à la

CHAPITRE I : Etude bibliographique

modification de l'interface du polymère. Les compatibilisants formés in situ seront localisés préférentiellement à l'interface. ^[20]

Dans le premier cas, le composé tiers introduit, qui est compatible ou miscible avec les deux homopolymères, agira au niveau de l'interface pour réduire la tension interfaciale et inhiber la coalescence des phases. De plus, il peut augmenter l'adhésion interfaciale en établissant des enchevêtrements avec les homopolymères. ^{[21], [22]}

La présence de ces enchevêtrements permettra au stress d'être transféré de la matrice fragile à la phase dispersée à travers l'interface, améliorant ainsi les propriétés mécaniques. ^{[23], [24]}

Dans le deuxième cas, il s'agit de la "compatibilisation réactive" qui est un moyen très économique pour surmonter le problème lié aux polymères incompatibles ou non miscibles. Cette compatibilisation implique la formation d'un copolymère greffé ou séquencé durant le processus d'extrusion, en utilisant les fonctionnalités réactives présentes sur les chaînes macromoléculaires de chaque polymère. ^[25]

I.2. Les nanoparticules (oxyde de zinc)

I.2.1. Introduction:

I.2.1.1. L'élément de zinc

Le zinc (Zn) a été découvert au 13^{ème} siècle avant J.C. La première industrialisation a été réalisée par William Champion en 1738. Le zinc Zn^{30} appartient à la famille des métaux de transition, au groupe II (colonne 12 du tableau périodique de Mendeleïev) et possède la configuration électronique suivante : $[Ar] 4s^2 3d^{10}$. Le zinc est un métal de couleur bleu-gris qui peut réagir avec l'humidité, l'oxygène, le dioxyde de carbone pour former par exemple une couche, insoluble, adhérente et protectrice, à base de carbonate de zinc. Au contact de l'eau, des taches blanchâtres constituées notamment d'hydroxyde et d'oxyde de zinc peuvent apparaître. Ces produits pulvérulents, également appelés rouille blanche, sont généralement peu adhérents et non protecteurs. Le zinc réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus couramment rencontré du zinc est +II (appelé ion zincite).

I.2.1.2. Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large gap direct (3,3 eV) ayant une grande énergie de liaison d'exciton (60 meV), il est connu sous trois formes cristallographiques: la forme cubique (Rocksalt), la forme blende, et la forme hexagonale (Wurtzite). La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte ^{[26], [27], [28]}

Tableau I. 1 Caractéristiques des éléments d'Oxygène et de zinc.

Caractéristiques	Oxygène « O »	Zinc « Zn »
N ^{br} d'électrons	8	30
Masse molaire (g/mol)	15.9994	65.409
Groupe	16	12
Période	2	4
Nom du groupe	chalcogènes	Métaux de transition
Etat à 298K	gaz	Solide
Point de fusion	54.8K (-218.3°C)	692.68K (419.53°C)
Point d'ébullition	90.2K (-182.9°C)	1180K (907°C)

I.2.2. Propriétés du ZnO

On cite les propriétés essentielles de ZnO (structurales, électriques, magnétiques, chimiques et catalytiques), le domaine de son application surtout dans les cellules solaires et ces principaux avantages. ^[29]

I.2.2.1. Propriétés structurales

La structure Wurtzite est constituée de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène. C'est un matériau à structure anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c. Cette structure est représentée par un empilement de type - Zn-O-Zn-O-, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal (Figure). La maille élémentaire comprend deux côtés $a=b$ séparés par un angle de 120° . L'axe c est perpendiculaire au plan formé par les axes a et b. ^[30]

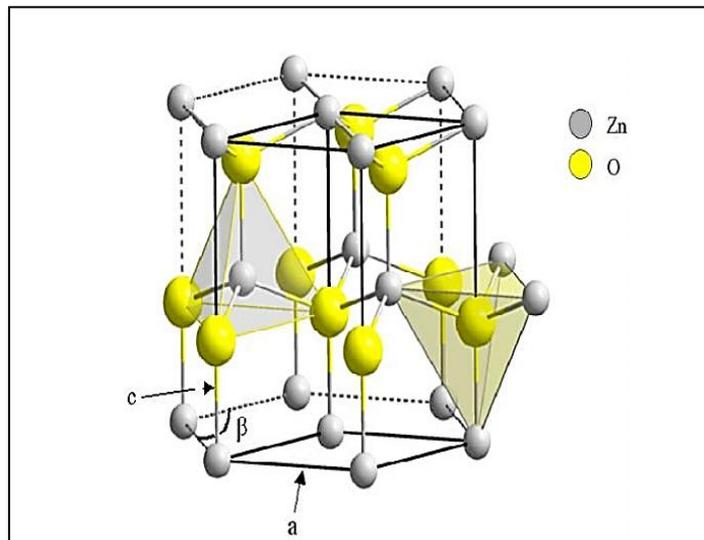


Figure I.4: Structure Wurtzite du ZnO montrant la coordination tétraédrique de Zn et O.

Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène (1.65 pour le Zinc et 3.44 pour l'oxygène). De plus la structure Wurtzite est non Centro-symétrique. Le ZnO cristallisé sous cette forme a la propriété d'être un matériau polaire suivant son axe c. La face zinc (Zn) est notée par convention (001) ou (+c) tandis que la face oxygène (O) est notée (00-1) ou (-c). Cette structure polaire du ZnO, liée à sa structure Wurtzite, entraîne l'apparition d'une polarisation macroscopique même en l'absence de déformation. ^[29]

I.2.2.1.1. Les Paramètres de maille

La diffraction des rayons X, peut déterminer les paramètres de maille. A chaque angle de diffraction correspond un plan réticulaire (hkl) et une distance de par la formule de Bragg. Donc nous savons que pour une maille, il existe une relation reliant les plans (hkl) et la distance inter réticulaire en faisant intervenir les paramètres de maille de l'échantillon. Dans notre cas, il s'agit de la maille hexagonale du ZnO. L'expression est donnée par la formule suivante :

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2} \quad (I.1)$$

A et c étant les paramètres de maille.

De cette formule on peut déterminer les paramètres a et c en prenant dans la mesure du possible les plans pour lesquels (h=k=0, l=2) et (h=1, k=l=0) respectivement.

De la formule de Bragg (équation II.2), on tire d, et on le remplace dans la formule (II.1) :

La formule de Bragg : $2d \sin \theta = n\lambda$ (I.2)

La formule devienne : $\frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \frac{4}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$ (I.3)

Le plan (002) : h=0, k=0 et l=2.

On remplace ces valeurs dans l'équation (II.3) et on trouve : $c = \frac{\lambda}{\sin \theta}$ (I.4)

Le plan (100) : h=1, k=0 et l=0

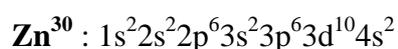
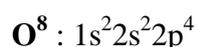
On remplace ces valeurs dans l'équation (II.3) et on trouve : $a = \frac{\lambda}{\sqrt{3 \sin \theta}}$ (I.5)[31]

I.2.2.1.2. La morphologie

L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension de quelques propriétés telle que la morphologie, la rugosité et la taille des grains. ^[32]Le contrôle de la forme des nanoparticules est d'une importance capitale pour des applications en nanotechnologie. ^[33] La morphologie des couches minces de ZnO dépend des conditions d'élaboration. ^[31]

I.2.2.2. Les propriétés électriques de ZnO

Chaque atome de Zinc (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. La coordinence 4 est typique des liaisons covalentes de type sp^3 . Cependant la liaison O-Zn possède également un caractère fortement ionique en raison de la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Les molécules d'oxyde maintiennent donc, dans une certaine mesure, leur individualité, contrairement à ce que l'on attendrait d'un cristal purement ionique ou purement covalent. De plus la structure würtzite est non centrosymétrique. [34] Les configurations électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO. Donc pour former une liaison ionique l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbital 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante: [35]



I.2.2.3. Les propriétés optiques et luminescence

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction sous la forme massive est égal à 2. [36] Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaboration. L'indice de réfraction a une valeur qui varie entre 1,90 et 2,20 suivant les auteurs. [37] L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à une augmentation de l'énergie de la bande interdite. [38] L'oxyde de zinc très peu dopé peut être utilisé en luminescence.

I.2.2.4. Les propriétés chimiques et catalytiques

La capacité d'une substance d'être un catalyseur dans un système spécifique dépend de sa nature chimique et de ses propriétés de surface. L'efficacité de l'oxyde de zinc dépend de son mode de préparation. Elle est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en position interstitiels,...). L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz (H_2S , CO_2 , H_2 , CH_4). En suspension dans l'eau, il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour certain

nombre de réactions comme l'oxydation de l'oxygène en ozone, l'oxydation de l'ammoniaque en nitrate, la réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène, ou encore l'oxydation des phénols. [37]

I.2.3. Applications du ZnO

Les domaines d'applications du ZnO sont extrêmement variés. L'oxyde de zinc est déjà utilisé dans certains domaines comme la catalyse, les varistances (résistances variables) ou les crèmes de protection solaire, mais c'est bien dans le domaine de l'électronique, de l'optique et de la mécanique que les propriétés du ZnO paraissent les plus prometteuses. [39]

I.2.3.1. Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice de ZnO avec 57 % du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30 %, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande, et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber les rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), le ZnO présente d'excellentes propriétés de non-linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation. [37]

I.2.3.2. L'utilisation de ZnO en couche mince

Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézo-électriques, optiques et catalytiques, l'oxyde de zinc en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique. En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. [40]

I.2.3.3. Cellules photovoltaïques:

Ces dernières années à l'amélioration des systèmes photovoltaïques. Comme nous l'avons vu précédemment ZnO possède un gap aux environs de 337 nm qui est donc situé dans le proche UV. ZnO est donc transparent dans le spectre visible.

Ces propriétés de transparence à la lumière visible et de bonne conductivité électrique sont très intéressantes pour les applications nécessitant des électrodes transparentes. Dans une cellule photovoltaïque une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchrice ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant d'une photopile (Figure I.4).



Figure I.4: La structure de base d'une cellule solaire. ^[41]

Dans une cellule photovoltaïque une couche mince de ZnO sert de contact transparent ou de couche réfléchrice ou encore sert à éviter tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact de la cellule comme le montre l'exemple suivant d'une photopile de CIGS (Figure I.5).

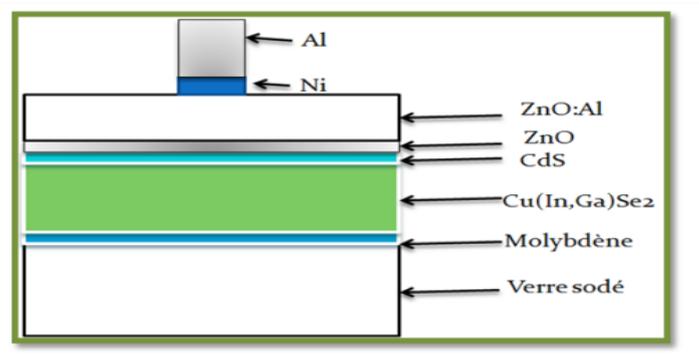


Figure I.5: Schéma d'une cellule à base de CIGS utilisant le ZnO.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Cette figure nous permet de constater que deux couches de ZnO sont utilisées, une pure et l'autre dopée à l'aluminium. La couche de ZnO intrinsèque, donc non-conductrice, évite tout courant de fuite entre la couche absorbante et le contact supérieur.

I.1.3.4. Photodétection

Les détecteurs de rayonnement sont des convertisseurs d'information. Un photodétecteur absorbe un signal optique et le transforme en signal thermique, mécanique ou dans la majorité des cas en signal électrique. Pour ce dernier cas, on distingue principalement deux types de photodétecteurs: passifs qui génèrent un signal électrique sans l'aide d'une source d'énergie auxiliaire comme les cellules photovoltaïques et les photodétecteurs actifs qui nécessitent une tension de polarisation comme les photoconducteurs, les photodiodes et les phototransistors. Une cellule photoconductrice est constituée d'un semi-conducteur photosensible placé entre deux électrodes sur lesquelles une différence de potentiel est appliquée. Quand la surface du photoconducteur est éclairée par des photons d'énergie suffisante, la densité des charges libres augmente par effet photoélectrique. Les technologies d'imagerie électronique sont basées sur la détection photonique.^[31]

I.2.3.5. Diodes électroluminescentes

Une diode électroluminescente (LED: Light Emitting Diode) est un composant optoélectronique transformant l'électricité en lumière. La grande force des LEDs est due au fait qu'elles permettent de produire de la lumière avec une très faible tension (quelques volts) et un très bon rendement lumière / énergie, elles ne chauffent presque pas et ont une très longue durée de vie. Les LEDs ont envahi le marché de l'éclairage, que ce soit par la lumière rouge, jaune, bleu ou blanche. Le facteur clé pour une efficacité maximale est la génération et l'extraction de la lumière.

Les LEDs classiques sont fabriqués à base d'une jonction p-n constituée de deux couches de GaN, une dopée n et l'autre dopée p, le tout déposé sur silicium ou saphir. Afin d'améliorer la génération de la lumière, le ZnO en couche mince est introduit. Son utilisation réduit considérablement les dislocations dans le GaN (figureII.4). Ainsi, les LEDs classiques dont les dislocations limitent la luminosité et la durée de vie de la diode se voit changer avec un dépôt d'une couche mince de ZnO. Les diodes obtenus sont plus brillantes ce qui augmente leur efficacités et leur durée de vie.^[32]

I.2.3.6. Capteur de gaz

La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz (adsorbat) par la surface de la couche (adsorbant), suite à cette interaction des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur. Alors, on peut définir un capteur de gaz comme étant un composant dont au moins une de ses propriétés physiques (généralement la conductivité électrique) change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux.^[36]

I.2.3.7. Capteur piézoélectrique

L'oxyde de zinc (ZnO) présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs. Cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car les atomes d'oxygènes et de zinc forment des tétraèdres non Centro-symétriques, ce qui engendre un décalage du centre de charge lors des déformations induites par des forces externes. Ce déséquilibre a pour conséquence l'apparition du moment dipolaire. Cette polarisation se propage dans tout le cristal du fait de sa périodicité créant ainsi une différence de potentiel entre les faces. Inversement, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué au cristal, les ions des mailles élémentaires sont déplacés par des forces électrostatiques, ce qui engendre la déformation mécanique du cristal. La piézoélectricité du ZnO a été étudiée et a trouvé des différents domaines d'applications, entre autres, les dispositifs à onde acoustique et les nanogénérateurs d'électricité.^[39]

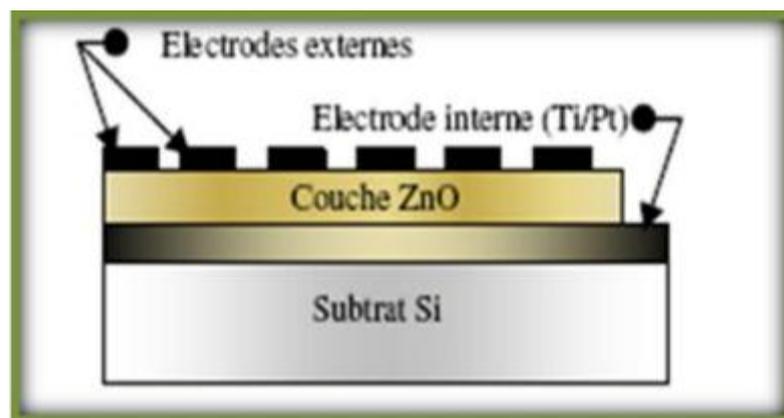


Figure I.6: Dispositif d'un capteur piézoélectrique à base de ZnO.

I.2.3.8. Photocatalyseur :

Un catalyseur, est une substance généralement un semi-conducteur qui augmente la vitesse d'une réaction chimique. La photocatalyse se produit au niveau du catalyseur suite à

l'absorption de photons d'énergie supérieure au gap, des paires électrons-trous sont créées dans le semi-conducteur, respectivement des photoélectrons dans la bande de conduction et des photo-trous dans la bande de valence. Ces porteurs de charges ont une durée de vie limitée. Les matériaux catalyseurs les plus employés sont des semi-conducteurs à large bande interdite, bien souvent des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , SnO_2 , CdS , ZnS , ...). De ce fait, l'énergie potentielle des porteurs de charges photogénérés dans la bande de conduction et de valence est en accord avec les potentiels électrochimiques de couples redox (O_2 , H_2O , OH et composés organiques) et peuvent réagir via des réactions d'oxydo-réduction. La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien et trouve une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées. ^[32]

I.2.4. Les méthodes de synthèse

Il existe de nombreuses techniques de synthèse des nanostructures du ZnO qui sont divisées en deux groupes basés sur la nature du processus physique ou chimique. Les méthodes physiques incluent le dépôt à vapeur physique (Eng. Physical Vapor Deposition "PVD"), l'ablation laser, l'épitaxie par jet moléculaire "MBE", et la pulvérisation Cathodique "Sputtering". Les méthodes chimiques incluent les techniques à solution qui sont : le dépôt à vapeur chimique (Chemical Vapor Deposition CVD), Spray pyrolyse (pulvérisation chimique réactive), sol-gel. ^[39], électrodéposition (ED), hydrothermique, électrochimique et la méthode de précipitation. ^[41] La figure II.5 résume le classement de toutes ces méthodes.

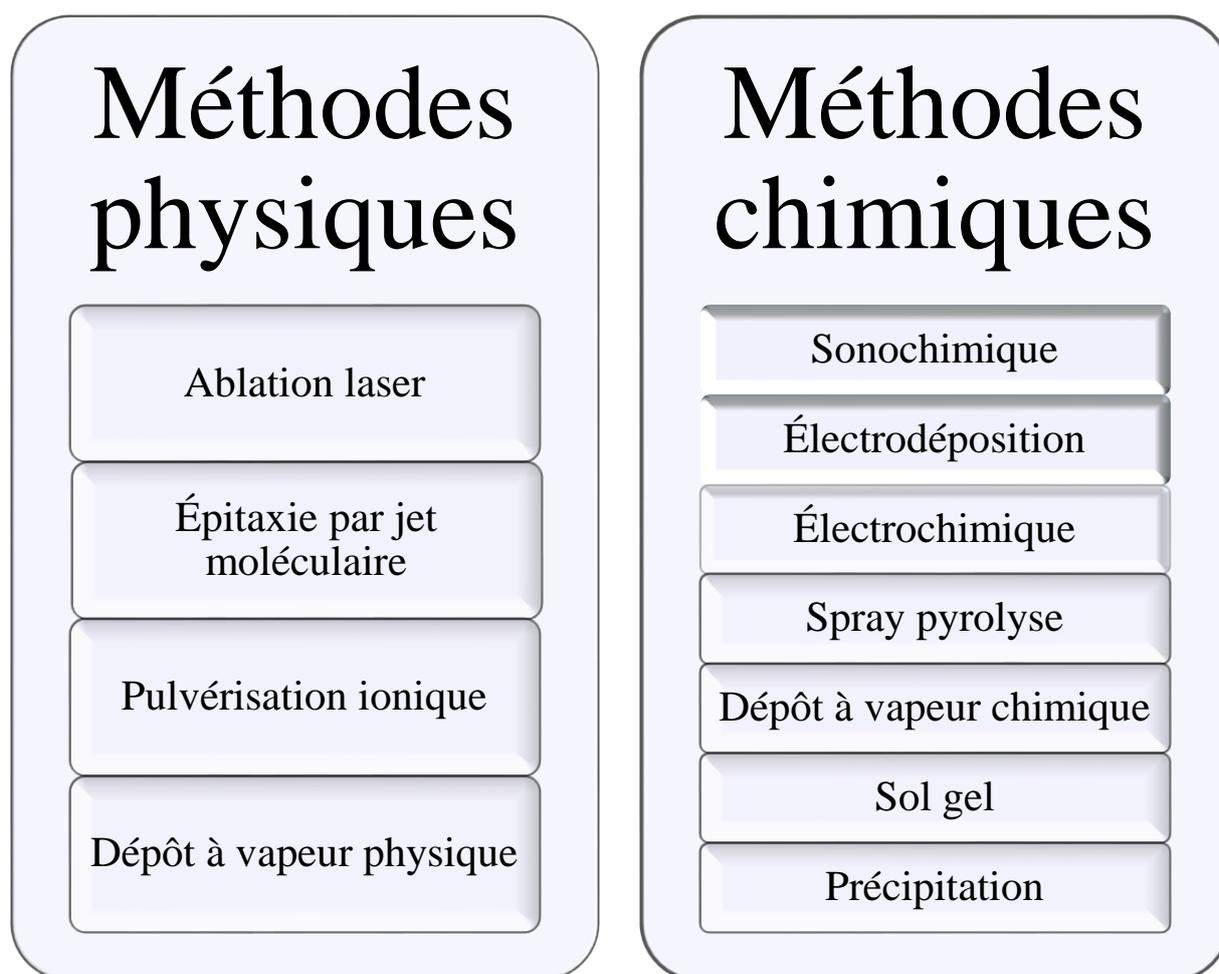


Figure I.7: Les différentes techniques de synthèse du ZnO : physique et chimique.

Dans cette étude, nous avons retenu deux méthodes par voie chimique qui sont le sol-gel et la précipitation.

I.2.4.1. La méthode de sol gel

La technique **sol-gel** est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Il permet de réaliser, dans des conditions dites de chimie douce ^[35], des nanoparticules d'oxydes métalliques.

I.2.4.1.1. Le Principe

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à température proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. ^[42]

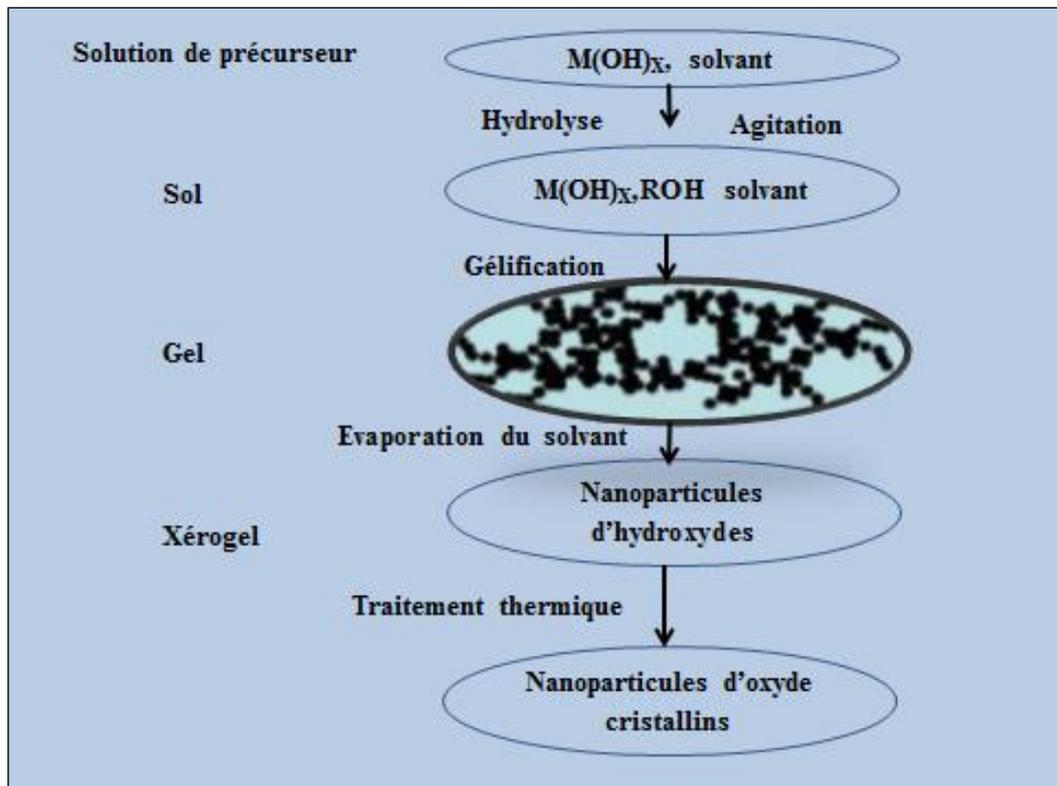


Figure I.8 : Schéma général d'élaboration d'oxydes métalliques par voie «sol-gel».

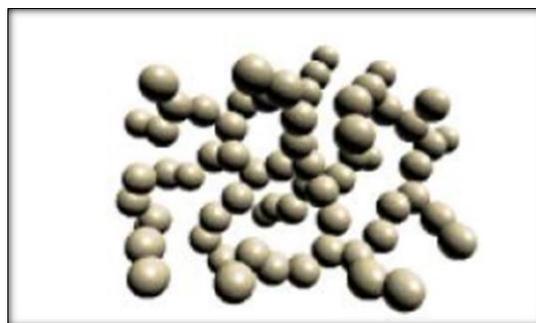


Figure I.9 : Structure d'un aérogel. ^[42]

Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélification (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont :

a. Voie inorganique ou colloïdale: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère, mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

b. Voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle

assez facile de la granulométrie. Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M. ^[31] Les deux voies de synthèse sont représentées sur la figure I.8.

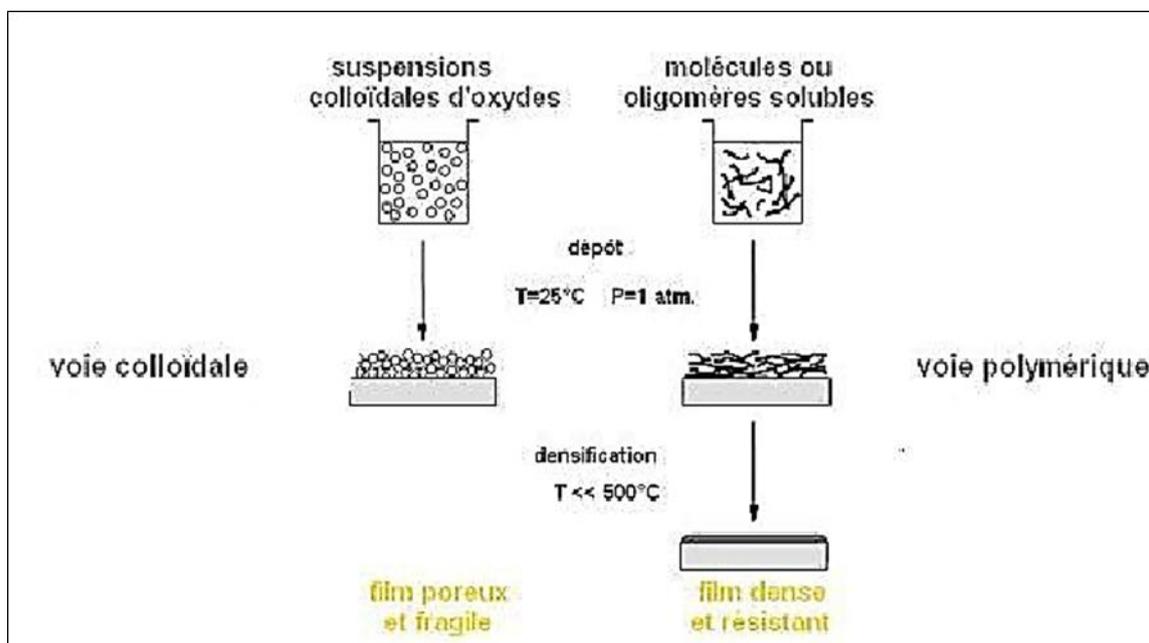
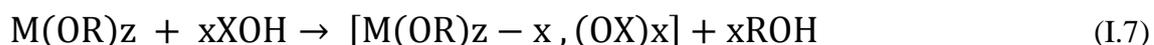


Figure I.10: Procédé sol-gel.

I.1.4.1.2. Réactions chimiques dans le procédé sol-gel

L'élaboration de réseaux d'oxydes par procédé sol-gel se déroule selon des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : $M(\text{OR})_n$ où M est un métal de degré d'oxydation n et OR est un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné. ^[43] Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété des solvants. Cette condition de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques. ^[44] Cette polymérisation se déroule en deux étapes: l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydrolysées.



• **L'hydrolyse**: cas où $X=H$ $M-OR + H_2O \rightarrow M-OH + R-OH$ Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives $M-OH$. Il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée sol.

• **La condensation** : (cas où $X=M$) Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy en espèce $M-O-M$. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se faire via des réactions de polycondensation (formation des ponts oxo par réactions d'oxalation) avec élimination d'eau ou d'alcool:



Il s'agit d'une oxalation. La liaison entre atomes est assurée par un pont oxo ($-O-$).^[31]

I.2.4.1.3. Traitement Thermique

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Pour de nombreuses applications, les gels doivent être séchés, c'est-à-dire subir à une opération d'évacuation du solvant.

- **Séchage du gel**

Une fois gélifié, le matériau subit au séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage entraîne un rétrécissement de volume. Le procédé de séchage permet l'obtention du matériau sol-gel, nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux. Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents:

- a. **Xérogel**

Séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%. L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées.

- b. **Aérogel**

Séchage en conditions critiques (dans un autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions

supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Les xérogel sont généralement plus denses que les aérogels. A partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes: matériaux dense ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes et films ou couches minces. ^[31]

I.1.4.1.4. Les avantages et les inconvénients du procédé sol-gel

- **Les avantages**
 - Faible coût énergétique: les gels secs peuvent être vitrifiés ou frittés à une plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles.
 - Simple à la mise œuvre, la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous des formes variées: couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs.
 - Basse température de traitement.
 - Homogénéité chimique élevée; contrôle de la stœchiométrie rigoureuse.
 - Produits de haute pureté.
 - La répétabilité.
- **Les inconvénients**
 - Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs.
 - Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
 - une faible résistance à l'usure.
 - manipulation d'une quantité importante de solvants.
 - l'inconvénient majeur est la faible épaisseur des couches, ainsi on doit effectuer plusieurs étapes de dépôt et de séchage afin d'obtenir une épaisseur de plusieurs centaines de nanomètres, ce qui multiplie les risques de craquelures car les premières couches déposées subissent toutes des séchages successifs ce qui augmente les risques de court-circuit lors des tests électriques.
 - La faiblesse des liens
 - le contrôle difficile de porosité. ^{[45], [46], [32]}

I.1.4.2. Précipitation

I.1.4.2.1. Principe général

Le principe de cette méthode d'élaboration repose sur la formation d'une phase solide au sein d'une solution liquide. D'après les données de la littérature, la synthèse d'oxyde de zinc à l'échelle nanométrique, par la réaction de précipitation, peut être considérée comme une succession de plusieurs étapes. Dans le cas de l'oxyde de zinc, plusieurs précurseurs métalliques ont été utilisés et sont regroupés dans la Figure II.10.

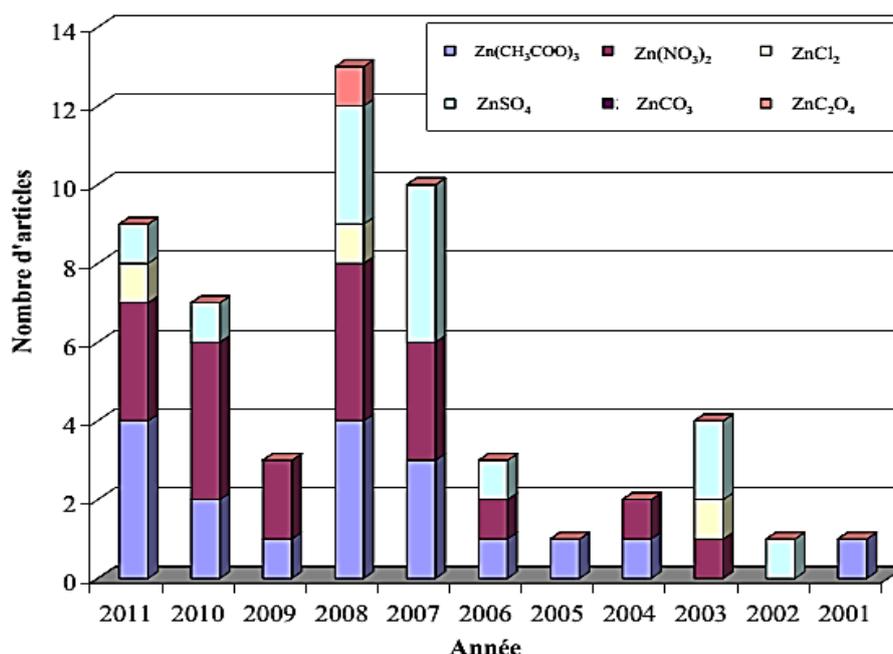
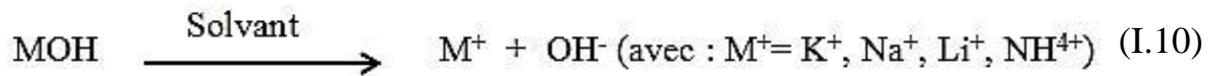
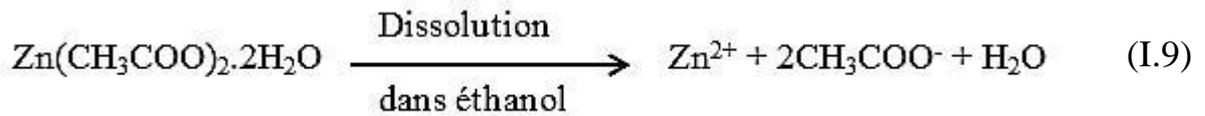


Figure I.11: Histogramme représentant la nature des précurseurs utilisés dans la synthèse de nanoparticules d'oxyde de zinc par précipitation.

L'acétate de zinc ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) est parmi les précurseurs le plus utilisé. Les différentes étapes de synthèse réalisées à partir de ce précurseur sont détaillées ci-dessous.

- ✓ La première étape correspond à une dissolution préalable du précurseur dans l'éthanol ou de l'eau en présence d'une base.



✓ La deuxième étape est une réaction chimique entre les espèces présentes en solution pour former la précipitation d'hydroxyde métallique.



✓ La dernière étape de vieillissement est suivie d'un traitement thermique pour convertir les particules d'hydroxyde de zinc en oxyde de zinc. [47]



I.1.4.2.2. Propriétés et applications

De toute façon la taille et les applications de nanoparticules variées d'après la méthode de précipitation selon les précurseurs comme le tableau suivant qui le montre.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Tableau I.2 : Les propriétés et les applications de ZnO synthétisé par la méthode de précipitation avec des différents précurseurs. ^[48]

précurseurs	Propriétés et applications
Zn(CH ₃ COO) ₂ , et KOH solution d'eau	Diamètre des particules: 160–500 nm, BET: 4–16 m ² /g
Zn(CH ₃ COO) ₂ , (NH ₄) ₂ CO ₃ , en tant que solution d'eau	Structure: zincite Particules sphériques (D = 30 nm); Applications: comme un photocatalyseur dans la dégradation photocatalytique
Zn(NO ₃) ₂	Structure: Wurtzite diamètre des particules: 50 nm; Application: comme capteur de gaz
Zn(NO ₃) ₂ , NaOH	Des particules de taille sphérique d'environ 40 nm
Zn(CH ₃ COO) ₂ , NH ₃ aq.	Structure hexagonale, forme de tiges, des particules ressemblant à des fleurs: L:150 nm, D: 200 nm
ZnSO ₄ , NH ₄ HCO ₃ , éthanol	la structure Wurtzite; la taille des cristallites 9-20 nm; taille des particules: D≅12 nm, BET: 30-74 m ² / g
ZnSO ₄ , NH ₄ OH, NH ₄ HCO ₃	structure hexagonale, flocon morphologie (D: 0,1 à 1 pm, L: 60 nm)
Micro taille de la poudre de ZnO, NH ₄ HCO ₃	la structure Wurtzite hexagonale; comme une fleur et tige forme (D: 15-25 nm, BET: 50-70 m ² / g)
Zn(CH ₃ COO) ₂ , NaOH	structure hexagonale; forme de fleur (L: >800 nm) demande: activité antimicrobienne

I.3. Les nanocomposites (nanoblends)

I.3.1. Introduction

L'incorporation de nanocristaux semi-conducteurs dans la matrice de polymère a récemment suscité un intérêt considérable et a de larges applications dans divers domaines. ^[49]La force motrice derrière la fabrication de nouveaux composites est de parvenir à des propriétés fonctionnelles des applications prometteuses dans de nombreux domaines de la technologie tels que l'optoélectronique, l'électrochimie, la technologie de revêtement et la catalyse. ^[50] Les matériaux nanocomposites sont des solides multiphasés où l'une des phases a une dimension inférieure à 100 nm. Ces matériaux sont généralement constitués d'un matériau inorganique (hôte) solide contenant un composant ou vice versa organique, ou ils peuvent également consister en deux ou plusieurs phases inorganiques /organiques sous une forme combinatoire avec la contrainte que au moins l'une des phases est nanométriques. ^[51]

I.3.2. Définition

Les nanocomposites sont des matériaux composés d'une matrice et des charges. La différence par rapport aux matériaux composites classiques provient du fait qu'au moins une des charges a une dimension inférieure à 100 nm (on l'appelle la nanocharge). ^[52]Ils sont une classe spéciale de matériaux ayant des propriétés uniques et potentielles d'application large dans divers domaines, ces matériaux sont différents à la fois comme des matériaux comme des polymères purs et des nanoparticules inorganiques ayant des propriétés physiques et chimiques. Il est connu que la modification de surface des nanoparticules par greffage de polymères sur celui-ci est un moyen efficace pour améliorer son aptitude à la dispersion dans une matrice polymérique aussi bien, et par conséquent améliorer la matrice polymère, améliorant ainsi les propriétés des composites résultants. ZnO comme l'un des nanoparticules inorganiques multifonctionnel a attiré de plus en plus, l'attention au cours des dernières années en raison de sa nombreuse stabilité physique et chimique importante, une forte activité de catalyse, fonction antibactérienne et bactéricide efficace, ultraviolet intense et absorption infrarouge. L'avance de nanoparticules de ZnO pourrait améliorer les propriétés de la matrice de polymère. Cependant, les nanoparticules de ZnO, comme d'autres nanoparticules, possèdent la haute énergie de surface, qui peut être dispersé dans un solvant organique et de la matrice. ^[53]

I.3.2. Classification des nanocomposites

On peut regrouper les nanocomposites en deux grandes familles essentielles : nanocomposites à matrice céramique et nanocomposites à matrice polymères, qui sont classés en quatre classes selon le type de nanocharges incorporés dans la matrice polymère.

I.3.2.1. Nanocomposites à matrice céramique

Les composites à matrice céramique ou CMC sont des matériaux composites faisant partie des céramiques techniques. Ils sont caractérisés par un ensemble de fibres céramiques incorporées dans une matrice également céramique. Fibres et matrice peuvent en principe être constituées de toutes les céramiques connues, en y incluant même le carbone. ^[54]

I.3.2.2. Nanocomposites à matrice polymère

L'insertion de nanoparticules dans une matrice polymère requiert une interaction ou une compatibilité interfaciale entre les nanocharges et la matrice. Le procédé d'élaboration du nanocomposite choisi ou mis au point doit permettre de disperser de manière uniforme et homogène les nanocharges. Le choix du polymère jouant le rôle de matrice est principalement guidé, selon les applications visées, par ses différentes propriétés. ^[55] Ils y a plusieurs types de nanocomposites selon les nanocharges incorporés celui-ci représentés dans le schéma I.1.

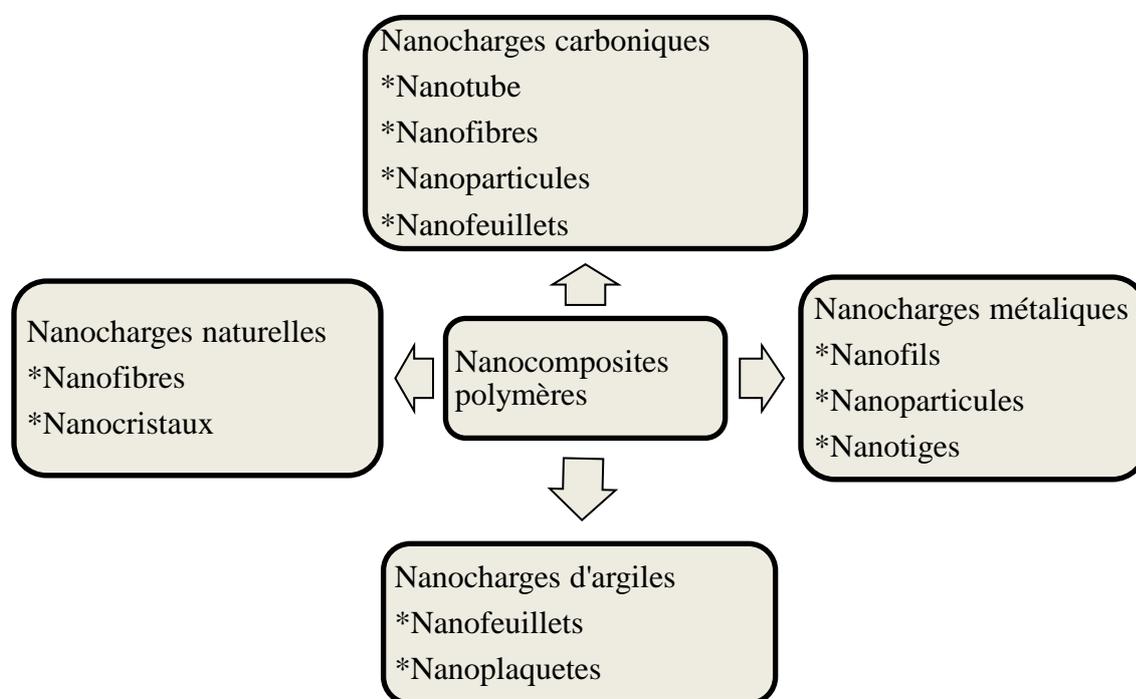


Schéma I.1 : Classification des nanocomposites à matrice polymères selon le type de nanocharges renforçantes. ^[52]

CHAPITRE I : Etude bibliographique

Dans ce thème on va baser sur les nanocharges métallique, qui sont appropriés pour la production des matériaux à haute résistance. Ils possèdent un surprenant potentiel d'applications fonctionnelles et structurelles dans de nombreux domaines, tels que l'aérospatiale, l'industrie automobile et le développement de matériaux de structure.^[45] Ils se trouvent en trois catégories : nanofils, nanoparticules et nanotiges.

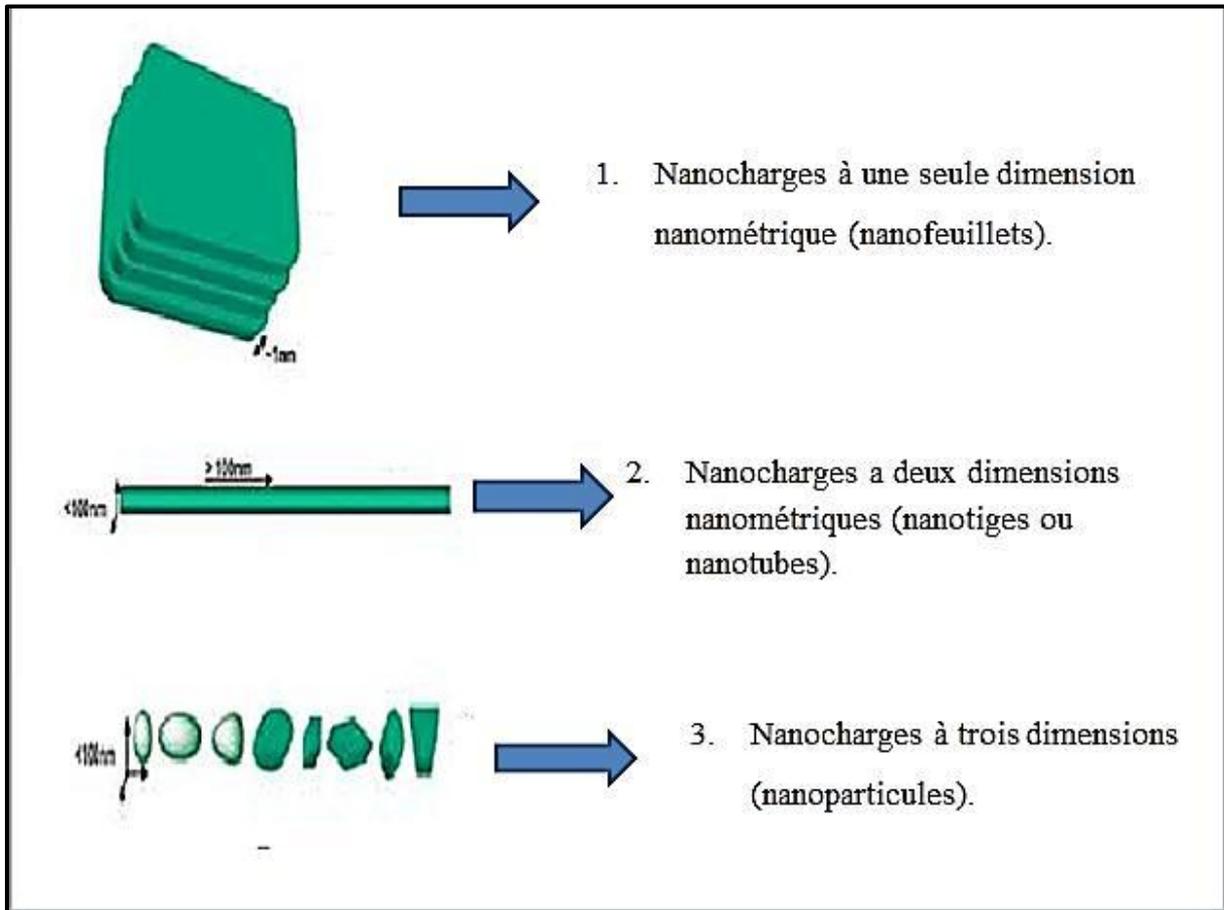


Figure I.12 : les différentes catégories des nanocharges. ^{[56]. [57]}

a. Nanocharges à une dimension nanométrique (feuilletts): Possèdent deux directions privilégiées. La particule possède une dimension de l'ordre du nanomètre et les deux autres de l'ordre du micromètre. Parmi ce type de matériaux, les argiles sont probablement les plus connues car elles sont naturelles donc faciles à extraire.

b. Nanocharges à deux dimensions nanométriques (nanofibres) : Sont des particules ayant deux dimensions de l'ordre du nanomètre. La troisième est beaucoup plus grande. Il existe des fibres creuses, les plus connues étant les nanotubes de carbone qui possèdent en particulier des propriétés mécaniques et électriques exceptionnelles. Ils peuvent être introduits dans une grande variété de matrices polymères (polyamide PA, polyester PE, polycarbonate

PC). La dispersion des nanotubes dans le polymère est essentielle pour obtenir les propriétés désirées. L'ajout de ces derniers dans la matrice peut augmenter la viscosité du polymère mais l'effet est moins prononcé que celui observé avec des fibres conventionnelles.

c. Nanocharges à trois dimensions nanométriques (nanoparticules): Les trois dimensions de la particule sont de l'ordre du nanomètre. Il s'agit le plus souvent de particules de forme sphérique dont le diamètre est compris entre 30 et 150nm. ^[57]

I.3.3. La dispersion des nanocharges

La mise en œuvre des nanocomposites consiste en une procédure de mélange et de dispersion des nanocharges dans la résine. Cette étape reste délicate pour obtenir une dispersion satisfaisante, condition déterminante pour une maîtrise des propriétés d'usage du matériau final. Meilleure est la dispersion, plus le produit sera homogène. Il existe plusieurs procédures adéquates dont on distingue trois courants majeurs:

I.3.3.1. Dispersion dans un solvant

Le principe consiste à disperser les nanoparticules dans un solvant adéquat dans lequel le polymère est soluble, ensuite le polymère est incorporé à la solution sous une agitation mécanique. On obtient le nanocomposite par évaporation du solvant pendant la polymérisation. Cette méthode permet en effet d'abaisser la viscosité et de faciliter la dispersion des nanocharges, car les forces mécaniques d'agitation se transmettent mieux aux agglomérats permettant leur réduction comparativement à la matrice polymère de nature plus visqueuse.

I.3.3.2. Dispersion par agitation mécanique à l'état fondu ou liquide

Ce principe repose sur le mélange de la matrice polymère à l'état fondu pour les thermoplastiques ou à l'état liquide à basse viscosité pour les thermodurcissables avec les nano charges, en fournissant des efforts de cisaillement à haute énergie. Cette technique est couramment utilisée dans l'industrie et au niveau des laboratoires de recherche. La difficulté de cette méthode réside dans la maîtrise de la température pendant le brassage de la solution car les interactions matrice/charges ou charges/charges provoquent une élévation de la température. Les techniques comme les ultrasons et les mélangeurs mécaniques qui induisent un fort cisaillement sont parmi les techniques de dispersion les plus communément utilisées. Il est important de noter que l'efficacité de chacune de ces techniques de dispersion peut varier selon la solution charge/matrice étudiée.

I.3.3.3. La polymérisation in-situ

Cette méthode consiste à disperser des nanoparticules dans des solutions adaptées de monomères puis à rajouter un initiateur de polymérisation au mélange pour déclencher la polymérisation. ^[55]

I.3.4. Nanocomposite d'oxyde métallique

L'élaboration de nanoblende à base d'un métal au sein d'un mélange des polymères se fait en trois modes :

I.2.4.1. Mélange direct du polymère et des nanoparticules

Mélange direct du polymère et des nanoparticules présente de nombreux avantages puisque les techniques de mise en forme des polymères sont bien établies et maîtrisées. De plus, cette méthode rend possible la synthèse de nombreux types de nanocomposites par de simples variations de la nature des particules introduites et du polymère utilisé. Le mélange direct étant simple et rapide. Cette dernière ne permet pas de s'affranchir de l'agrégation des particules. De plus, elle nécessite la manipulation de particules pulvérulentes de taille nanométrique. Pour éviter cette étape, il est possible de réaliser le mélange d'une solution colloïdale constituée de nanoparticules métalliques et d'une solution de mélange de polymères.

I.3.4.2. Mélange d'une solution de nanoparticules métalliques à un polymère ou un monomère en solution

Les limitations du mélange direct à l'état fondu exposées précédemment peuvent être surmontées si le polymère et les nanoparticules sont dissous ou dispersés en solution. Les nanocomposites peuvent ensuite être isolés par évaporation du solvant ou par précipitation formation de nanoparticules au sein de matrices polymères, Les films composites sont obtenus après évaporation du solvant.

I.3.4.3. Formation de nanoparticules au sein de matrices polymères

Par cette méthode, les nanoparticules métalliques sont formées par décomposition de précurseurs métalliques judicieusement choisis au sein même de la matrice polymère, ce qui limite la taille des particules obtenues. ^[58]

I.3.5. Nanocomposites ternaires

Le mélange des polymères est l'une des méthodes les plus importants utilisés pour obtenir de nouveaux matériaux polymères. Plus de 30% des polymères commerciaux utilisés

CHAPITRE I : Etude bibliographique

dans le monde sont des mélanges de polymères ou alliages sous une forme ou une autre, ^[59]La structure cristalline de type Wurtzite de nanoparticules de ZnO a été vérifiée par le diagramme de diffraction d'électrons région sélectionnée représentée dans l'encart, [60]donc ils sont incorporés dans le mélange des polymères pour améliorer leur miscibilité et l'opacité de sa morphologie. Au cours des deux dernières décennies, le mélange de polymères pour obtenir des propriétés convenant pour des applications particulières est d'une importance.

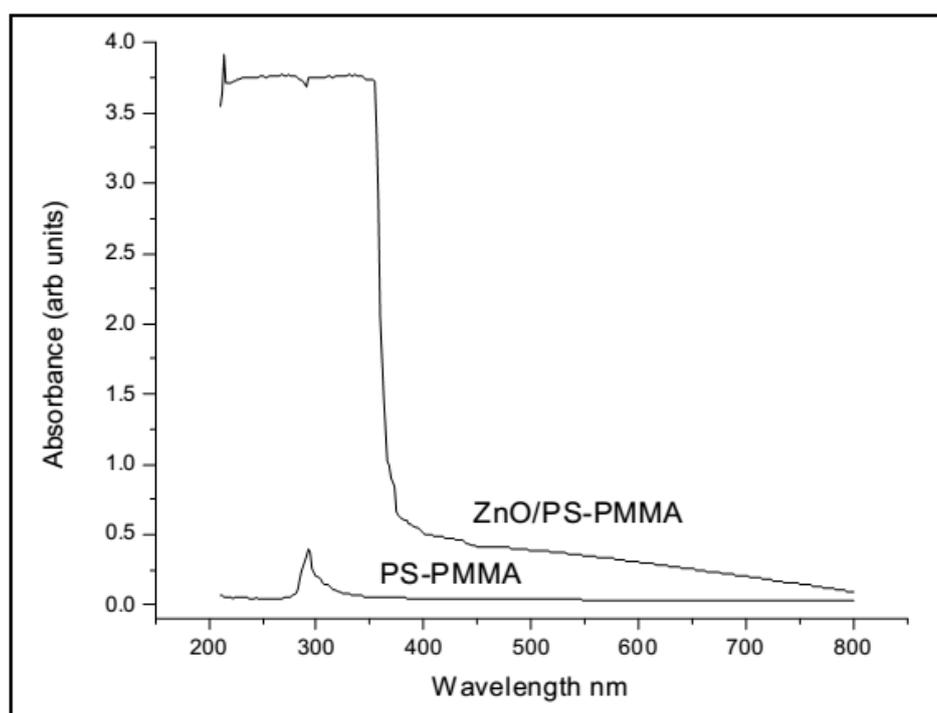


Figure I.13: Les spectres d'absorption UV-Vis des films nanocomposites ZnO / PS-PMMA et PS/PMMA.

UV-Vis des spectres d'absorption des films des nanocomposites de ZnO / PS et ZnO / PMMA préparés dans les mêmes conditions sont représentées sur la figure III.3 pour la comparaison. Une fenêtre d'absorption se trouve dans la plage de 255-365 et 250-366 nm, pour le composite ZnO / PMMA et ZnO / PS des propriétés optiques linéaires et non linéaires des films nanocomposites ZnO / PS-PMMA 205nm, respectivement. Parmi ces nanocomposites ZnO / polymère, ZnO / PS-PMMA présente la plus forte intensité de l'absorption UV avec une largeur maximum pour la fenêtre d'absorption Les excellentes caractéristiques optiques observées dans ZnO / PS-PMMA nanocomposite peut être liée à la formation d'un réseau interpénétré (IPN) du PS et PMMA dans le mélange de polymères. La formation d'IPN offre de meilleures possibilités pour obtenir des régions étendues de pi conjugaison qui peut influencer les propriétés optiques de manière significative.

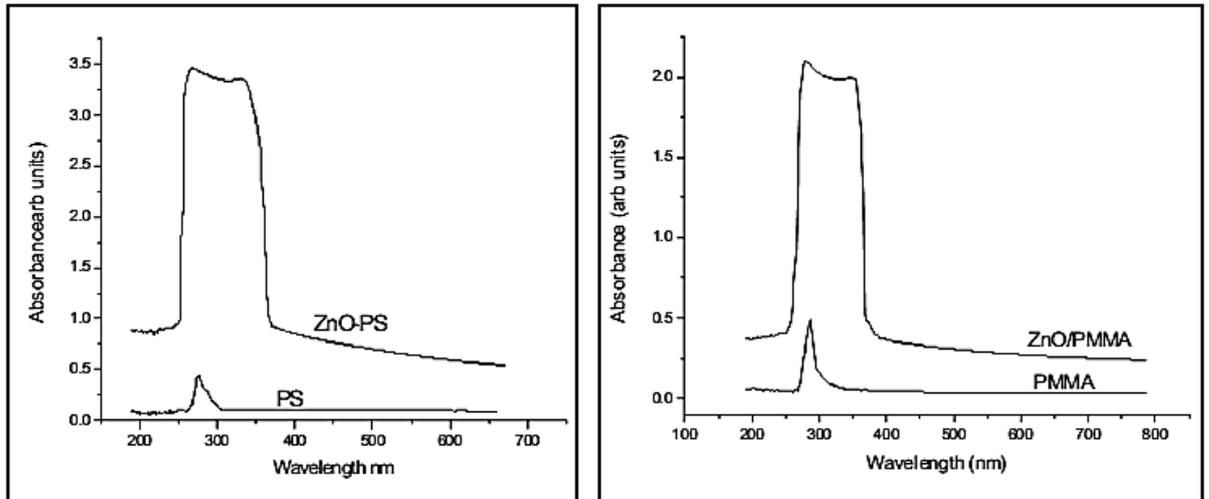


Figure I.14: Les spectres d'absorption UV-Vis de ZnO / PS et ZnO / PMMA films nanocomposites.

- ♣ Dans ce travail nous allons réaliser les nanocomposites ternaires de PMMA/PVP/ZnO et PMMA/PEG/ZnO.

I.3.6. Applications des nanocomposites ternaires

Parmi les nombreux produits technologiques très hyper, Les nanocomposites des polymères sont l'un des ceux qui ont vécu à l'attente. ils présentent supérieure propriétés, telles que mécanique, barrière, optiques, etc., par rapport aux micro- ou macrocomposites. De ce fait, les nanocomposites des polymères ont montré la présence ubiquitaire dans divers domaines d'application. Les nanocomposites polymères pour diverses applications pourraient synthétisée par un choix approprié de la matrice. Barrières de gaz pour les bouteilles en plastique, les emballages et les articles de sport. Systèmes et capteurs de stockage d'énergie. Verre et membranes optique. Produits avec une faible inflammabilité. Electronique et secteurs de l'automobile. Revêtements.

CHAPITRE II :

Partie expérimentale

II.1. Matériaux et techniques expérimentales.

L'objectif de ce second chapitre est de présenter les matériaux qui seront utilisés pour la réalisation des systèmes ternaires. On décrira également les techniques d'élaboration utilisées pour la réalisation des systèmes ternaires ainsi que de présenter les principales techniques de caractérisation des matériaux générés.

II.1.1. Les produits utilisés

II.1.1.1. Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)

II.1.1.1.1. Définition:

Ce que l'on nomme en général "plexiglas" est en fait du P.M.M.A. En effet plexiglas est une marque, mais il est entré dans le dictionnaire comme nom commun. Il s'agit d'une matière plastique du groupe des résines acryliques, le Plexiglas est un polymère du méthacrylate de méthyle. La préparation du produit de base est fort complexe et nécessite de nombreuses réactions successives.

Le méthacrylate polymérisé est une substance thermoplastique qui se présente en feuilles ou en poudre. Sa mise en forme s'effectue par moulage, par injection ou par compression. Ainsi mis en forme, le Plexiglas est léger, sa densité ($1,18\text{g/cm}^3$) étant environ la moitié de celle du verre; il résiste bien aux agents atmosphériques ; il est facile à travailler, et sa transparence est supérieure à celle du verre. C'est surtout cette dernière propriété qui conditionne ses applications. [62]

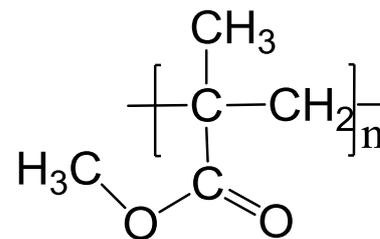


Figure II.1: structure de polyméthacrylate de méthyle (PMMA).

II.1.1.1.2. Domaines d'utilisation

Le PMMA est un polymère largement utilisé depuis les dernières 30 ans. Il est utilisé dans les différents domaines tel que les avions, les voitures, les appareils électroniques,....

CHAPITRE II : Partie expérimentale

PMMA est utilisé dans les appareils médicaux depuis 1936 sous forme de prothèse dentaire, il a été largement utilisé dans différents types d'interventions médicales, plus particulièrement dans le remplacement des os et de la mâchoire. [66] les filtres de sang, plombage des dents. [64]

II.1.1.2. Polystyrène (PS)

Le polystyrène (PS) est le polymère de formule $-(CH_2-CH(Ph))_n-$, obtenu par polymérisation du monomère styrène $CH_2=CH-Ph$. [67] Le polystyrène Syndiotactique est un polymère utilisé dans l'industrie à cause sa cristallinité élevée; et à cause de sa température de fusion élevée et sa résistance chimique. [66]

II.1.1.2.1. Caractéristique

Le polystyrène de base, appelé PS cristal, est une matière dure et cassante, pouvant être transparente ou colorée. C'est un matériau très facile à transformer, par injection ou extrusion par exemple. D'une manière pratique, on le reconnaît à son côté cassant avec un blanchissement sur les zones de contraintes. La façon la plus rapide de reconnaître un plastique est de le brûler pour observer la flamme et sentir l'odeur ; ce qu'il vaut mieux ne pas faire étant donné la possible toxicité des gaz lors de la combustion de certains plastiques.

Le polystyrène est facilement reconnaissable à sa fumée noire et à son odeur caractéristique. Ses propriétés mécaniques et thermiques peuvent être modifiées par l'ajout de plastifiants pour en faire un polystyrène dit choc. [64] Il peut se présenter sous différentes formes :

- « cristal » (homopolymère).
- mousse expansée à cellules fermées, de sigles PSE (EPS pour Expanded Polystyrène).
- mousse extrudée à cellules fermées (PSX). [67]

Le PS est caractérisé dans la FTIR par les bandes d'absorption $\delta = 2954, 3077$ et 3074cm^{-1} qui présentent les vibrations d'élongation C-H des cycles aromatiques. [64]

II.1.1.2.2. Applications du polystyrène

On peut trouver le PS dans les articles de bureaux, boîtes diverses (épices, cosmétiques), accessoires de salle de bains (armoires, WC), articles injectés divers, jouets. Généralement on trouve le signe qui est présenté dans la figure II.2 pour indiquer le type de plastique dont est fait l'objet.

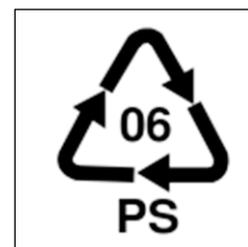


Figure II.2 : signe de polystyrène

CHAPITRE II : Partie expérimentale

L'application la plus connue du grand public est le polystyrène expansé (appelé «frigorite » en Belgique, « Sagex » en Suisse et « Styromousse » au Canada), mousse blanche compacte qui sert à emballer les appareils sensibles aux chocs (électroménager, chaîne Hi-Fi, etc.). [67]

II.1.1.3. Polyéthylène glycol (PEG)

II.1.1.3.1. Définition

Le polyéthylène glycol (PEG) est fabriqué à partir d'éthylène glycol (éthane-1,2-diol), l'ingrédient principal de l'antigel. Lorsque l'éthylène glycol (poids moléculaire, 62,07) polymérise, réagit avec lui-même (dans l'eau), la réaction produit une variété de produits contenant un nombre variable d'unités d'éthylène glycol.

Ces produits sont tous appelés PEGs. La formule moléculaire générale pour le PEG est $H(OCH_2CH_2)_n OH$, où n représente le nombre de motifs éthylène glycol contenus dans le polymère de PEG. PEGs ont de nombreux usages industriels, alimentaires et pharmaceutiques. [69]

Le polyéthylène glycol 6000 (PEG) est utilisé en biochimie clinique comme agent de précipitation. Il est généralement considéré comme stable sous forme cristalline, mais elle peut être dégradée par la chaleur et la vapeur d'eau pour faciliter sa décomposition. [70] Le PEG est caractérisé dans la FTIR par les bandes d'absorption $\delta = [3050,3000] \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-H de cycle aromatique; et la bande large de la vibration d'élongation de la liaison OH d'alcool à $\delta = 3400 \text{ cm}^{-1}$ et à $\delta \in [1600-1500] \text{ cm}^{-1}$ c'est l'observation des vibration d'élongation des liaison C=C de cycle aromatique.

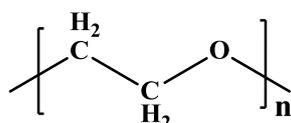


Figure II.3 : Structure de Polyéthylène glycol.

II.1.1.3.2. Applications

Le polyéthylène glycol (PEG) est utilisé en tant que matériau de façon ubiquitaire dans l'industrie des cosmétiques, des agents tensioactifs, des pommades, des sacs d'emballage, des colorants, des détergents et des batteries à haute densité d'énergie. Par conséquent, les méthodes d'analyse appropriées sont nécessaires pour l'assurance qualité PEG (Lanigan, 1999), en particulier pour des usages médicaux et pharmaceutiques. [71]

II.1.1.3.3. Caractéristiques du PEG

PEG est non-toxique, inodore, incolore, non irritant et n'évapore pas facilement. Le PEG est considéré comme inerte (il ne réagit pas avec d'autres matières). Le PEG est soluble dans de nombreux solvants organiques.

Le PEG se dissout facilement dans l'eau et ne change pas la couleur, l'odeur ou le goût de l'eau. ^[71]

II.1.1.4. Poly (4-vinylphénol) (PVP)

Le poly-4-vinylphénol, également appelé polyvinylphénol ou la PVP, est une matière plastique de structure similaire à du polystyrène. PVP est utilisé dans l'électronique comme une couche diélectrique dans les transistors organiques dans organiques TFT LCD affiche Des couches minces de PVP réticulée peuvent être utilisées dans cette application, souvent en combinaison avec le pentacène. ^[72]

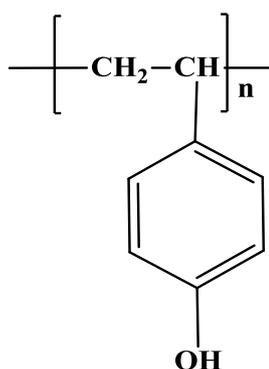


Figure II.4: structure de poly (4-vinylphénol) (PVP).

I.1.1.4.1. Applications :

Poly (4-vinylphénol) (PVP) a une grande variété d'applications, notamment les adhésifs, les agents époxy durcissant, des films de revêtement, et des circuits imprimés.

II.2. Méthodes de préparation des échantillons

La première partie consiste la synthèse de nanoparticule d'oxyde de zinc et la deuxième c'est l'élaboration des nanoblendes ternaire PMMA /PVP et PMMA/PEG avec l'oxyde de zinc, qui est synthétisé par différentes méthodes calciné et sans calcination avec des pourcentages divers. Puis, systématiquement la caractérisation thermique et structurale des échantillons.

CHAPITRE II : Partie expérimentale

II.2.1. Les produits utilisés :

On regroupe les produits utilisés et leurs propriétés dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : les propriétés des produits utilisés.

Propriétés Produits	Masse volumique (ρ)	Poids moléculaire	Pression de vapeur des solvants (p_v)	Point de fusion(T_f)	Point d'ébullition(T_e)
PMMA	0.943	996000		Extrudé : 168 Collé : 180	sous 105 Pa : 100,8°C
PVP	1.16	25000			
PS	1.04g/mol	170000		160	
PEG	1.09	12000	0.01		
Et-OH	0.789	46.07	44.6	-114.49	78.29
Me-OH	0.791	32.04	410	-67.68	64.55
LiOH		41.96			
NaOH		40			
AcZn		219.51			
THF	0.887	72.11	114	-108.39	65.96

II.2.2. Mode opératoire

II.2.2.1. Synthèse de ZnO

II.2.2.1.1. Sol gel (rota-vapeur)

0.68g d'acétate de zinc +31 ml d'éthanol dans un ballon agité pendant une heure à 70°C et une vitesse de rotation de 400 tr.min⁻¹ puis on ajoute une fois 0.04g de NaOH pour la première synthèse et 0.04g de LiOH pour l'autre. Après l'agitation à l'ambiante pendant 24h si on utilise le NaOH, et 1h pour LiOH. On laisse la solution séchée à l'air libre. On récupère la poudre de ZnO qui est systématiquement caractérisé par les différentes techniques conventionnelles.

II.2.2.1.2. Sol-gel (montage à reflux)

Nous posons 0.65g d'acétate de zinc, qui sera dissous dans un volume de 165 ml d'éthanol absolue, le tout est met dans un ballon bi-colle sur un montage à reflux. Après avoir atteint la température 60°C, on ajoute la base à quantité de 0,24 g. 1 heure plus tard, nous récupérons la solution obtenue. Afin de faire la filtration sous vide on a récupéré le produit, pour faire le séchage dans l'étuve pendant 24 h à 40 °C et la calcination pendant 3h à 600C°.

Traitement d'oxyde de zinc par citrate de sodium

La poudre de ZnO synthétisé par voie sol-gel et entouré par l'acide linoléique utilisé comme une substance capable d'abaisse la tension de surface d'un liquide de la solution de ZnO. 0.5M de citrate de sodium et 0.24M d'oxyde de zinc synthétisé par voie sol-gel (reflux) dans un volume de 15ml d'eau distillée sous agitation pendant une semaine à ambiante puis on fixe la température à 60°C pendant 12heurs, ce mélange sera filtrer et rincer par l'acétone, le produit obtenu séché dans l'étuve à 100°C pendant 3 heures.

II.2.2.1.3. Précipitation

Selon cette méthode, nous obtenons les nanoparticules d'oxydes de zinc (ZnO) .on a préparé une solution d'acétate de zinc déshydraté ($Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$), de 1M à partir de la dissolution de 21.95 g d'acétate de Zinc dans 200 ml d'eau distillée et pour une autre solution de 2M de CH_3OH . la solution obtenue après le mélange des deux solutions est met sous agitation pendant 30 min à température ambiante.

Après, on a ajouté goutte à goutte la solution 1M de NaOH dissous dans 100ml d'eau distillée, puis on remarque un précipité blanc des nanoparticules ZnO. Ce précipité est filtré et séché dans l'étuve pendant 24 h à 60°C.

Après séchage, le produit obtenu est calciné dans le four à 400°C pendant 3 h.

II.2.2.2. Elaboration des mélanges ternaires (nanoblendes)

Les mélanges ternaires sont préparés avec les pourcentages de ZnO synthétisé par les précédentes comme suit :

- PMMA/PVP (50/50)/ZnO_{traité} (1, 2, 3, 4,6 et 10%. de ZnO)
- PMMA/PEG (50/50)/ZnO_{sol-gel (LiOH)} (1, 2, 3, 4,6 et 10% de ZnO)

Nous réalisons des systèmes ternaires $P_1/P_2/ZnO$ en suivant une mode d'élaboration qui consiste à mélanger les deux polymères avec un rapport de 50/50 puis l'ajout de la nanoparticule d'oxyde de zinc synthétisé avec de pourcentages différents dans un solvant

organiques sous l'agitation magnétique pendant 24h, à une température ambiante. Dans les mêmes conditions nous le malaxons les autres mélanges. Les mélanges obtenus sont séchés à l'air libre sous forme des films, sont légèrement opaques à la température ambiante.

II.3. Techniques de caractérisations utilisées

II.3.1. Techniques structurales

II.3.1.1. Ultraviolet-visible UV-Visible

L'analyse UV-Visible a été réalisée au laboratoire de chimie, département de chimie, université de Chlef, cette méthode permet de déterminer les propriétés optiques telles que la transparence, opacité et le nombre des particules émises des nanoparticules de ZnO. L'appareil de spectrophotomètre utilisé en laboratoire de chimie université Hassiba Ben Bouali chlef, elle a une gamme spectral entre 190-1100nm, bande passante de nanomètre, a un carrousel automatique possède huit cuves, elle permet de déterminer l'absorbance et le balayage cinétique.

II.3.1.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Une molécule illuminée par des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles à des longueurs d'onde qui correspondent aux fréquences de vibration des groupements chimiques la constituant. La mesure de l'intensité de lumière absorbée à chaque longueur d'onde λ conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. Le spectre obtenu représente $I/I_0 = f(\eta)$ avec I = intensité absorbée, I_0 = intensité initiale et η nombre d'onde est égale à $1/\lambda$. La composante principale du spectrophotomètre à transformée de Fourier est l'interférogramme de Michelson. Ce dernier contient un miroir fixe (M_2), un miroir mobile (M_1) et un séparateur de faisceau. Le séparateur de faisceau réfléchit approximativement la moitié de la radiation incidente au miroir mobile M_1 et transmet l'autre moitié vers le miroir fixe M_2 . Les deux faisceaux sont de nouveau réfléchis par ces miroirs vers le séparateur de faisceau, où ils sont réunis. Les deux faisceaux parcourent des distances différentes dépendant de la position du miroir mobile. ^[1] L'observation des bandes sur le graphe qui correspond les modes de vibrations du groupement fonctionnel existant dans les échantillons étudiés telle que les nanoblendes élaborés pendant de ce travail. Elle a été réalisée au laboratoire physico-chimique des hauts polymères, université de Ferhat Abbas, Sétif.

II.3.1.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Bruker D8 Avancé, équipé d'une source de rayons X avec cible de cuivre avec miroir Göbel (faisceau parallèle) et peut travailler avec un détecteur de scintillation ou Vantec. Le type Vantec est un détecteur de position qui fournit une sensibilité élevée pour une très courte mesure permettant des réactions ou des transitions de phases cristallines analysés sur place. La méthode utilisée est une poudre polycristalline. Les analyses peuvent être effectuées dans le $2\theta \geq 1$ de plage d'angle (WAXS).

II.3.1.4. Microscopie électronique à Balayage (MEB)

La morphologie des mélanges est étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB), Les observations ont été menées sur un microscope PHILLIPS XL20, Le mode des électrons secondaires (SE) a été utilisé sous une tension entre 5 et 10 KV. Les échantillons ont été préalablement métallisés à l'or. Donc la dispersion de ZnO dans la matrice polymère.

II.3.2. Techniques thermiques

II.3.2.1. Analyse Thermogravimétrie (ATG)

TA-Q500 TA Instruments. Cette ATG est couplé analyseur de masse Pfeiffer ThermoStar Vacuum pour analyser les produits de décomposition de l'échantillon. L'appareil dispose d'une chambre de température dans une plage de -80°C allant jusqu'à 250°C . Cette équipe est couplé analyseur de masse Pfeiffer ThermoStar Vacuum pour analyser les produits de décomposition de l'échantillon. L'atmosphère dans laquelle les étapes peuvent être inertes (N_2 , He), un oxydant (air, oxygène) ou réductrice (H_2) sont réalisés, ces analyses (ATG, DRX et MEB) sont réalisées au centre national de chimie organique, Espagne

CHAPITRE III :

Résultats et discussion

III.1. Caractérisation de nanoparticules d'oxyde de zinc

III.1.1. Caractérisation par UV-VIS

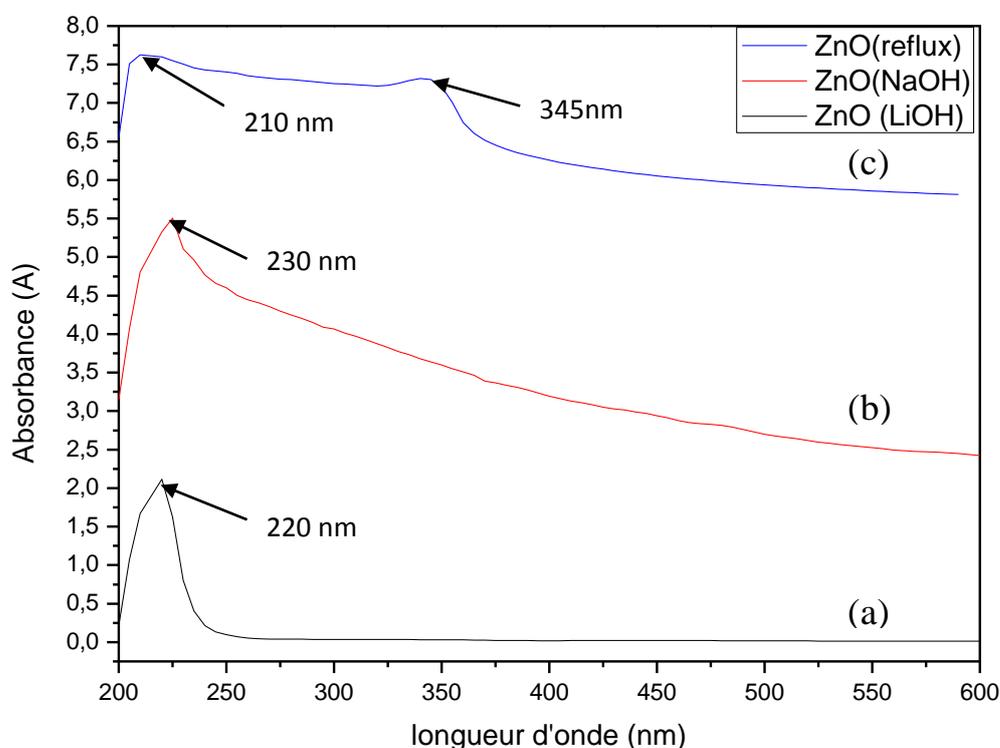


Figure III.1: Spectre UV-VIS d'oxyde de zinc synthétisé par la méthode de sol-gel.

La figure V.1 représente les spectres d'absorptions des nanoparticules de ZnO dans la solution colloïdale, et synthétisé par la méthode de sol-gel pour: la courbe (a) qui correspond au ZnO synthétisé par l'utilisation de rota-vapeur avec l'hydroxyde de sodium, (c) avec l'hydroxyde de lithium (LiOH) et la courbe (c) correspond au ZnO synthétisé en reflux, on remarque qu'ils absorbent dans le domaine UV-Vis entre 200 à 350nm. Pour (a) présence une bonne absorption présentée par une bande assez étroite à 220 nm par rapport au spectre (b) ceci est une indication sur la taille assez faible des nanoparticules, pour le spectre (c) on remarque deux bandes d'absorption à 210 et 345 nm, qui sont dû, à la présence des nanoparticules avec une taille plus et qui absorbent à la longueur de 345nm

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Calcul de l'énergie de GAP

Pour calculer l'énergie de gap de chaque produit chimique on utilisant l'équation suivante :

$$E_G = hc/\lambda$$

Où h = constant de Planck, c = vitesse de la lumière et λ = longueur d'onde dans l'UV-Visible. [75] $h = 6.626\ 068\ 96 \times 10^{-34}$ J s, $C = 3.10^8$ m/s

Pour le ZnO synthétisé par LiOH $E_G = 9,035.10^{-19}$ joul = 5.646ev

III.1.2. Caractérisation par FTIR

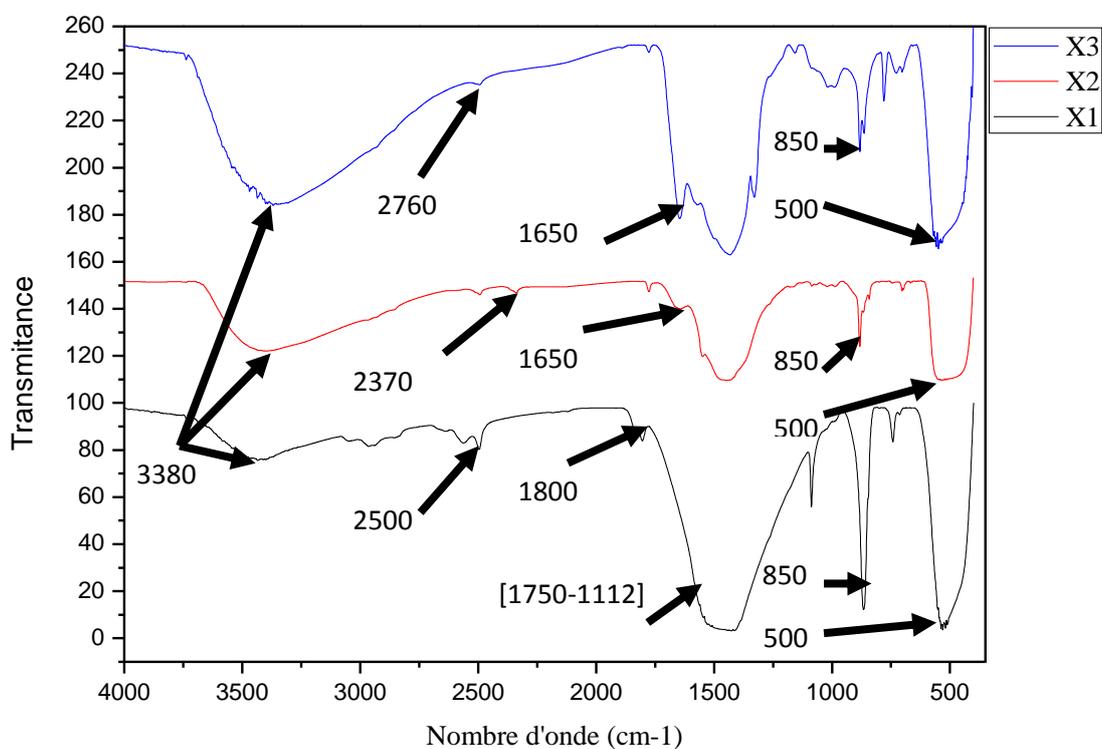


Figure III.2 : Spectre FTIR du ZnO synthétisé par voie sol-gel.

Où : X1 : ZnO_c synthétisé par LiOH, X2 : ZnO_c synthétisé par montage à reflux et X3 : ZnO_c synthétisé par reflux + l'acide linoléique traité par citrate de sodium.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Tableau III.2 : Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les nanoparticules d'oxyde de zinc.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	3380	2500, 2370 et 2760	1800 et 1650	[1750-1112]	700-800	500
Modes de vibration et attributions	Vibration d'élongation d'O-H de l'eau absorbée	Vibration d'élongation de C-H	1650 (X2,X 3), 1800 (X1) C=O vibration d'élongation.	Vibration d'élongation C-O	Vibration déformation de Zn-O	Vibration d'élongation de ZnO.

La figure V.2 représente le spectre Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) du ZnO synthétisé par des différentes méthodes, on remarque une différence de l'intensité des pics avec un petit décalage entre les trois spectres. Une bande large à 3380 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de la liaison –OH d'eau, elle est moins intense dans le spectre de (X1) que (X2).

On remarque des pics d'absorption à 2500, 2370 et 2760cm⁻¹ qui correspondent à la vibration d'élongation des liaisons CH_x du précurseur acétate ainsi formé. Un pic d'absorption à 1800cm⁻¹ relatif à la vibration d'élongation de la liaison C=O de l'acétate dans le spectre de X1 et qui est examiné à 1650cm⁻¹ dans le spectre X2.

Entre 1750 et 1112cm⁻¹ la présence d'un pic de vibration d'élongation qui correspond à la liaison de C-O dans le spectre de X1 est plus intense que X2. L'obtention d'un pic d'absorption ou son maximum est à 500cm⁻¹ et qui confirme la formation des particules d'oxyde de zinc. Entre les trois spectres on remarque que l'intensité du pic de ZnO dans le spectre da X1, qui est synthétisé par LiOH est plus intense que celui synthétisé par NaOH dans le spectre de X2. Et cette dernière est moins intense que pour celui traité par le citrate de sodium dans le spectre X3.

III.1.3. Caractérisation par ATG

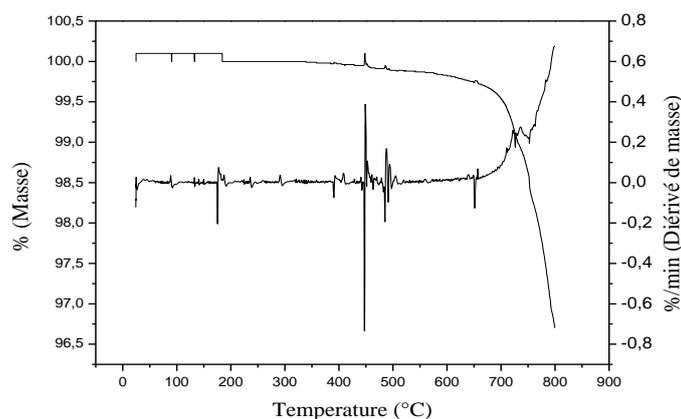


Figure III.3 (a): analyse thermogravimétrique du ZnO synthétisé par voie sol-gel (X1).

La figure (III.3) ATG et DTG de la nanoparticule d'oxyde de zinc. Dans la figure III.3(a) on remarque que la première perte de la masse de ZnO (X1) était à une température de 100°C approuvé le degré d'évaporation de l'eau, également noter la présence de plusieurs T_d à 135 , 185 et 450 ° C approuvés l'acétate de zinc en poudre de ZnO de faible quantité, et voir également que l'oxyde de zinc se décompose sous l'effet de l'augmentation de la température, On constate que le début de cette dégradation est à 650 ° C , sa dégradation maximale est de l'ordre de 745 ° C ainsi que la fin de cette dégradation était à 800 °C. Le pourcentage de masse restante de ZnO par cette dégradation est de 96%.

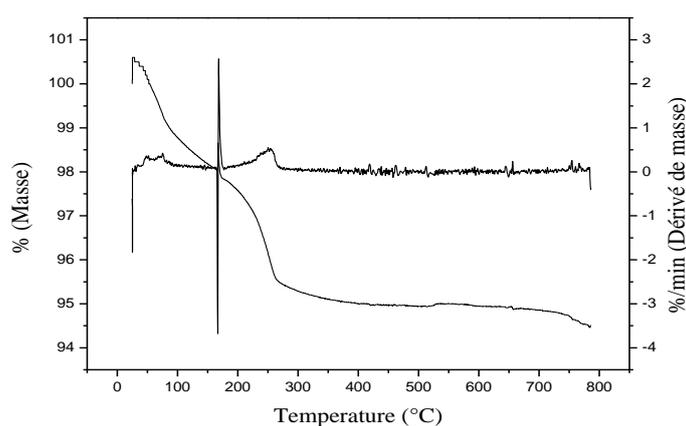


Figure III.3 (b): analyse thermogravimétrique du ZnO synthétisé par voie sol-gel (X2).

CHAPITRE III : Résultats et discussion

La figure III.3(b) montre que le X1 se dégrade en deux étapes sont résumées dans le tableau ci-dessus le ZnO présente une impureté de 5% entre eau bien attachée à la surface et d'autres bien évidemment se sont des dérivés zinc acétate.

Tableau III.3 : Différentes étapes de dégradation de X2.

Grandeurs	1 ^{ère} étape	2 ^{ème} étape
T _{dd} (°C)	45	210
T _{d max} (°C)	160	250
T _{fd} (°C)	210	275
Résidu (%)	/	95
Perte de masse (%)	0.9	4.1

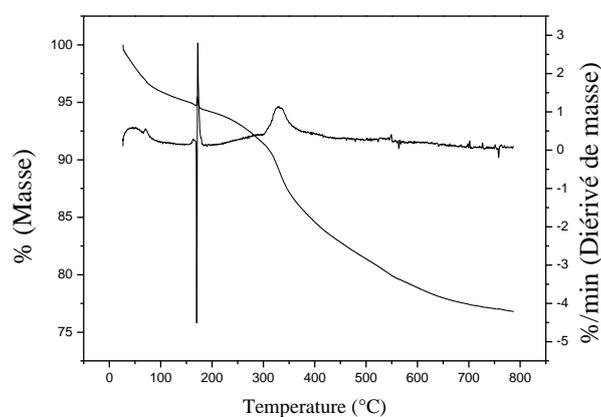


Figure III.3 (c) : analyse thermogravimétrique du ZnO synthétisé par voie sol-gel (X3).

La figure III.3 (c) représente le thermogramme TG et DTG du ZnO_{X3} on remarque que la perte de masse se fait en deux étapes sont résumées dans le tableau ci-dessus :

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Tableau III.4 : différentes étapes de dégradation de X3

Grandeurs	1 ^{ère} étape	2 ^{ème} étape
T _{dd} (°C)	120	300
T _{d max} (°C)	170	340
T _{fd} (°C)	300	400
Résidu (%)	/	76.8
Perte de masse%	0.1	23.2

III.1.4. Caractérisation par DRX

L'analyse des nanostructures de ZnO calciné à 600°C synthétisés par la méthode de précipitation par DRX est illustrée à la Figure V.4. Le DRX révèle que tous les sommets correspondent à des pics caractéristiques de la structure Wurtzite hexagonale de ZnO (groupe d'espace P63mc) rapporté dans la carte de l'ICSD (no 57450). [76] Ils sont sélectionnés avec la carte JCPDS norme. 01-79-0206, ce qui indique que les particules de ZnO possèdent une structure cristalline. Les tailles de cristallite moyennes ont été calculées en utilisant l'équation de Debye - Scherer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \text{ O\grave{u} :}$$

D : est le diamètre de la taille des cristallites.

K : est le facteur de forme (la valeur typique est de 0,9).

λ : est la longueur d'onde du faisceau incident.

β : est l'élargissement de la raie de diffraction mesuré en radians à la moitié de son intensité maximale (FWHM).

θ : est l'angle de Bragg.

A partir des données de diffraction des rayons X, les tailles moyennes des cristallites se sont révélés être 35 nm. [77] Les pics sont apparus à 2 θ gamme de 31.1°, 34.2°, 36°, 47.5°,

CHAPITRE III : Résultats et discussion

56.3°, 63.5°, 67°, 68.3°, 69°, 72.5°, 76.8° et 81° correspondent à des valeurs de ZnO cristallin à des paramètres de la maille suivants :

$$a = 3.25 \text{ \AA} \text{ et } c = 5.2 \text{ \AA}. [78]$$

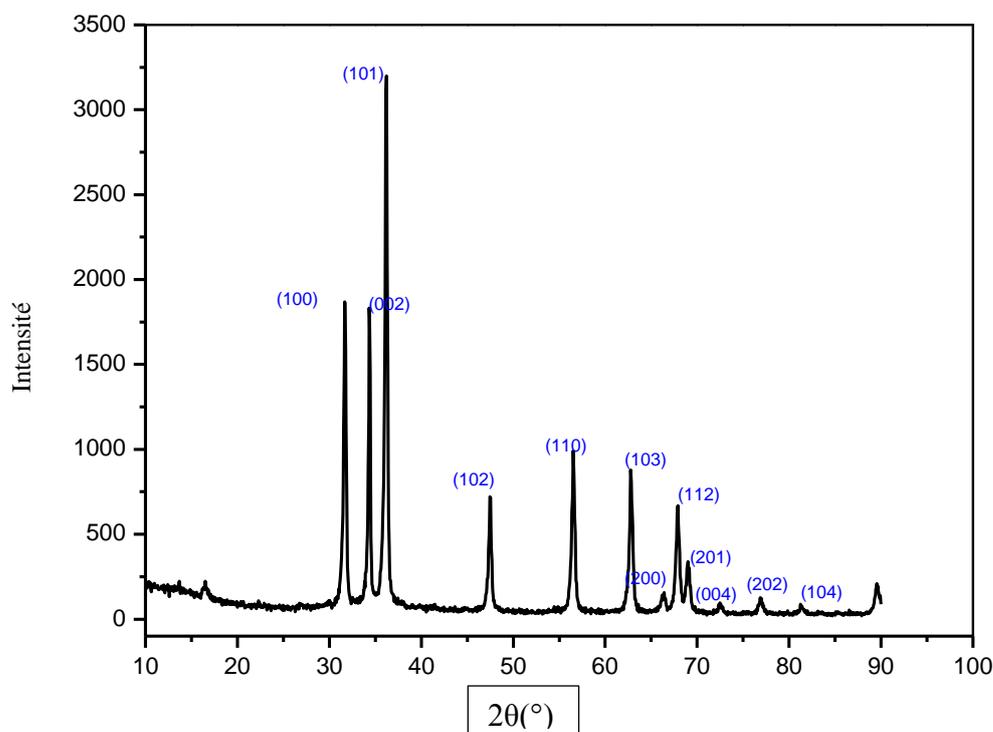


Figure III.4 : Diagramme de diffraction des rayons X des nanoparticules de ZnO_{precipitation}.

Calcul de la taille de la nanoparticule

A partir de la loi de Debye-Scherer et le diagramme de diffraction des rayons X de ZnO on a :

$$K = 0.9 \quad \lambda = 1.54 \text{ \AA}, \quad \theta = 0.62^{\text{rad}}, \quad \beta = 0.043^{\text{rad}}$$

→ $D = 33.89 \text{ nm}$ donc notre produit est à l'échelle nanométrique.

III.1.5. Caractérisation par MEB

MEB: Analyse de l'environnement par Electron Microscope (ESEM).

PHILIPS: Modèle XL30 filament de tungstène.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Description De La Technique: mode de vide élevé (similaire au mode conventionnel). Il est utilisé pour les échantillons secs et conducteurs. Dans le cas des échantillons non conducteurs, ils sont métallisés avec une couche mince de métal sur sa surface. L'institut dispose de l'équipement nécessaire pour la pulvérisation.

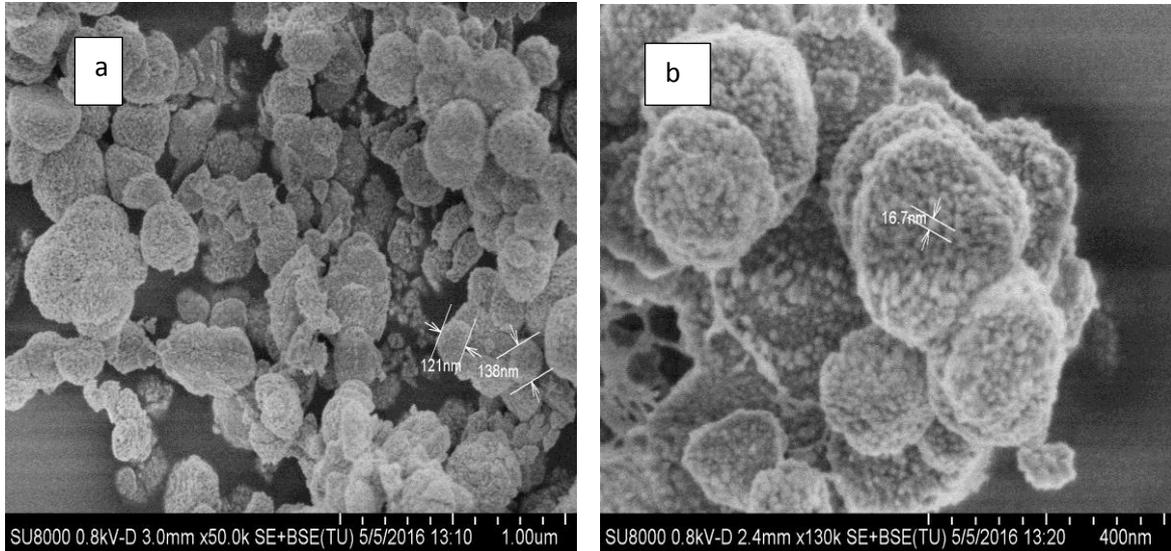


Figure III.5 (a) : Photographie MEB du ZnO sol-gel synthétisé par rota-vapeur et calciné, a : 100µm, b : 400nm.

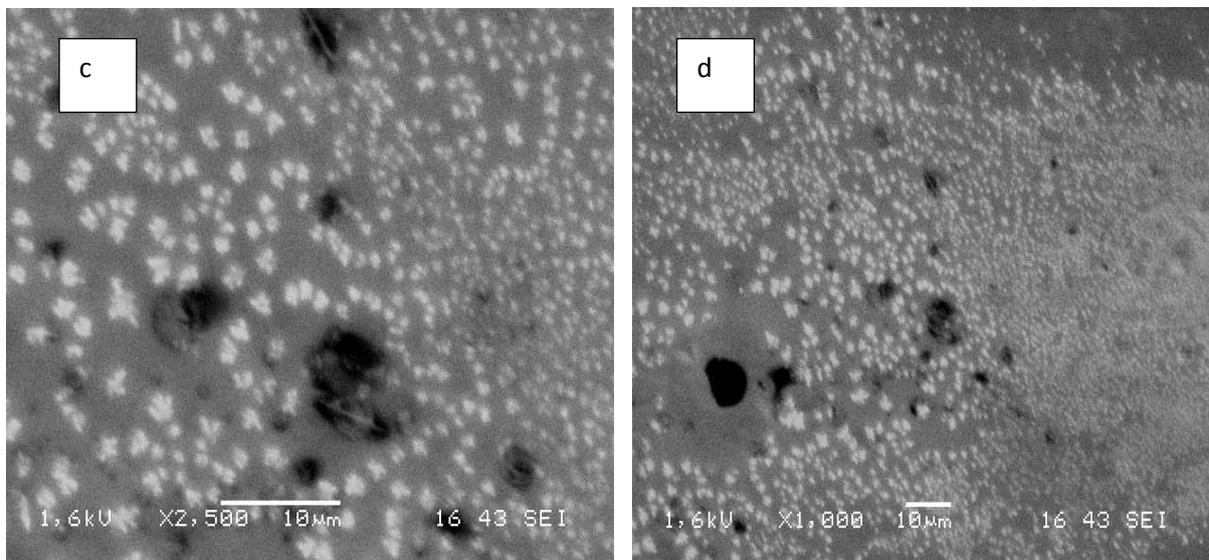


Figure III.5 (b) : Photographie de MEB du ZnO sol-gel synthétisé en reflux et calciné, c : 10µm, d : 10µm.

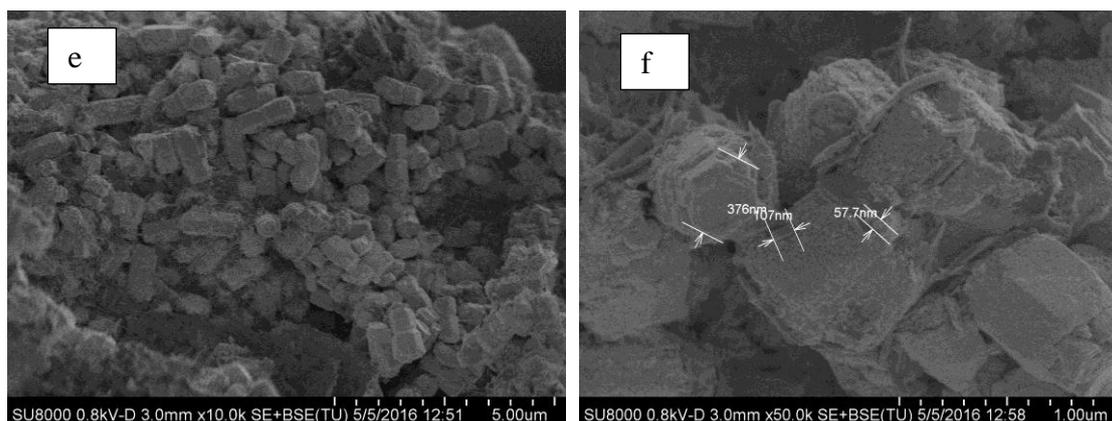


Figure III.5 (c): Photographie MEB du ZnO calciné synthétisé par précipitation : e : à 500μm, f : à 100μm

On constate que le ZnO synthétisé par différentes méthodes présente une taille nanométrique très faible au début de la formation du cristal mais avec la nucléation il devient plus grand et il peut atteindre plus de 300 nm après traitement thermique pour des heures à des températures élevées.

III.2. Caractérisation des films de nanoblendes ternaires

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est le principal polyméthacrylate utilisé dans des applications rigides car il y a une excellente transparence, Il est doté d'une bonne résistance aux chocs thermiques et aux UV (mieux que la plupart des autres plastiques). [63]

III.2.1. Caractérisation par ATG

La majorité des PMMA sur le marché actuellement est atactique avec une Tg comprise entre 90 °C et 105 °C. [65]

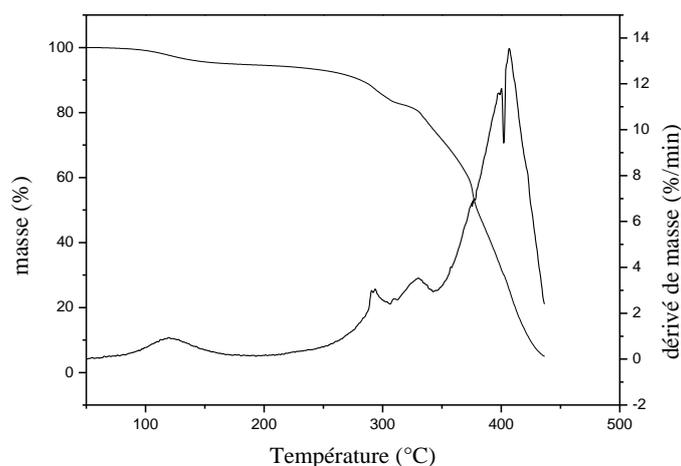


Figure III.6(a) : Analyse thermogravimétrique du nanoblend ternaire de PMMA/PEG/ZnO_{x1} (1%)

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Le nanoblend à 1% se dégradé en trois étapes, avec des différentes températures de dégradation maximales : $T_{d\ max} = 120^{\circ}\text{C}$, 300°C , 330°C et 410°C .

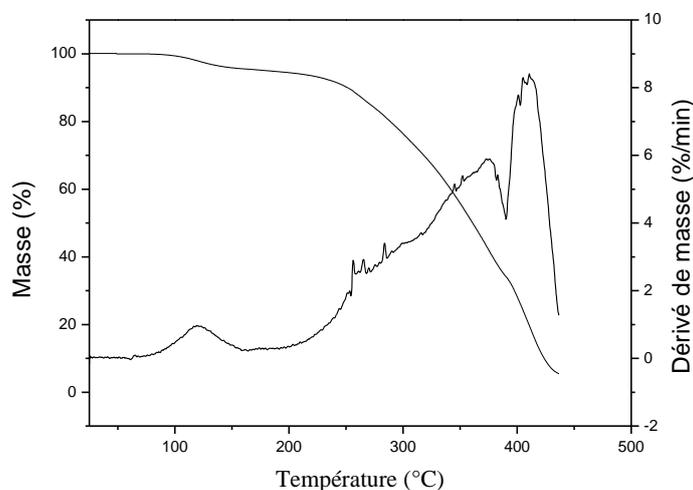


Figure III.6(b) : Analyse thermogravimétrique du nanoblend ternaire
PMMA/PEG/ZnO_{x1}(2%)

Le nanocomposite ternaire à 2 % se dégradé selon trois étapes, à températures de dégradation maximale suivantes : $T_{d\ max} = 120^{\circ}\text{C}$, 375°C et 416°C .

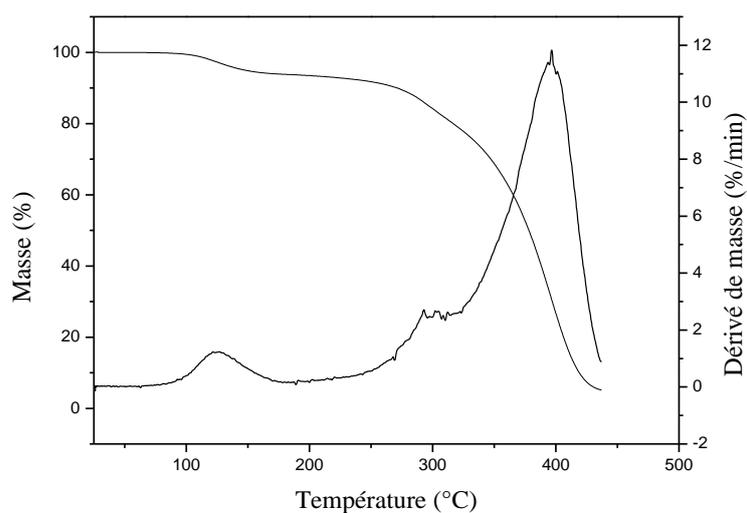


Figure III.6(c) : Analyse thermogravimétrique du nanoblend ternaire
PMMA/PEG/ZnO_{x1}(3%).

CHAPITRE III : Résultats et discussion

Le nanoblend ternaire à 3% se dégradé dans trois étapes à différentes température de dégradations : $T_{d\ max}=125^{\circ}C$, $290^{\circ}C$ et $398^{\circ}C$.

On constate que la dégradation du nanoblend suit les mêmes étapes du PMMA, dont ces dernières sont caractéristiques de la dégradation du PMMA^[77], avec une augmentation des températures maximums finales ceci est vrai pour le pourcentage de 1%, alors que pour le pourcentage de 3% présente la température maximum pour la première et la deuxième étape, étape, il est connu que le ZnO et le PEG peuvent mettre des interactions physiques de type liaisons hydrogènes entre l'oxygène du ZnO et l'hydrogène d'hydroxyde du PEG, ceci va améliorer la dispersion de la charge surtout à des faibles pourcentages, sans oublier que et le PEG ainsi le PMMA peuvent aussi avoir de bonne interaction physique et toujours les mêmes ce qui veut dire des liaisons hydrogène ce qui améliore leur miscibilité.

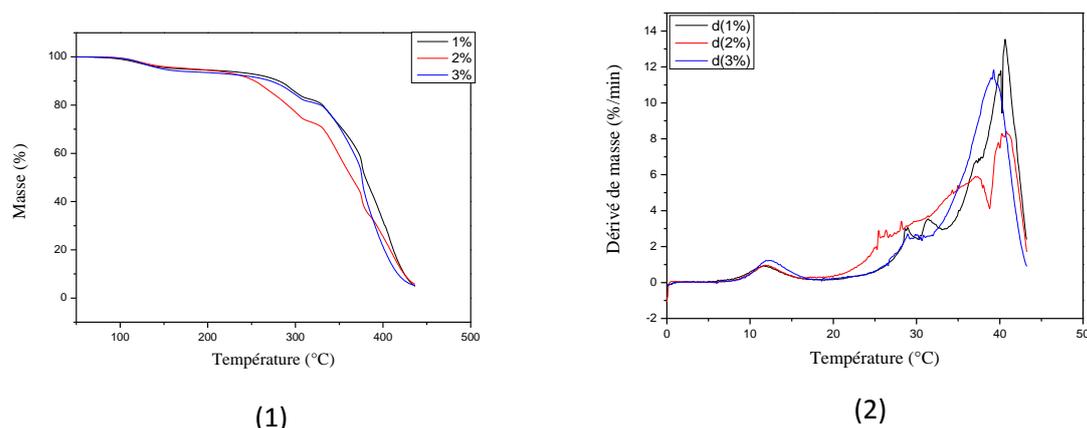


Figure III.6(d) : comparaison entre l'ATGs et l'DTG des trois échantillons y1, y2 et y3

III.2.2. Caractérisation Par FTIR

Le PMMA est caractérisé dans la FTIR par les bandes d'absorption $\delta=1677,1781$ et 1757cm^{-1} respectivement qui correspond à la vibration d'élongation du groupement carbonyle C=O, La déformation C–O consiste en C–C(=O)–O et O–C–C et fait apparaitre deux bandes entre $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$.^[64]

CHAPITRE III : Résultats et discussion

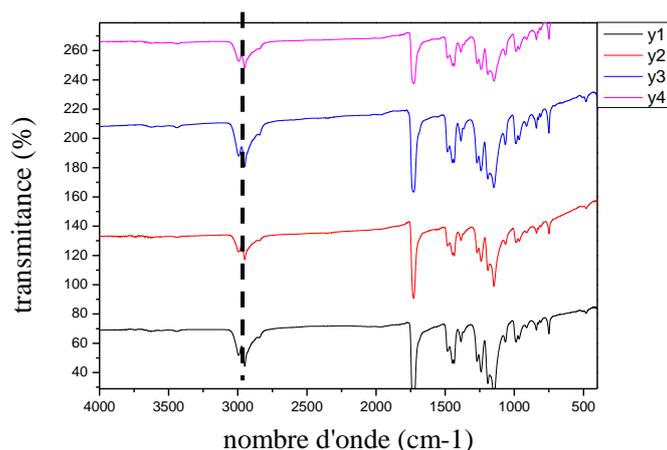


Figure III.7(a) : Spectre FTIR du mélange de PMMA/PEG/ZnO_{x1}

D'après le spectre de figure V.7 (a) les nanocomposites ternaires PEG/PMMA/ ZnO avec différents pourcentages de ZnO. On constate un pic d'absorption entre 2900 et 3490cm⁻¹ qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison O-H, ce qui met à la preuve que les liaisons hydrogènes sont formées entre les groupements hydroxyles du PEG et l'oxygène des nanoparticules de ZnO. Ainsi possible entre PMMA et PEG.

Il existe plusieurs pics entre 750 400 cm⁻¹, qui présente un petit décalage vers des nombres. Ce résultat confirme l'incorporation des cristallites de ZnO dans la matrice polymérique.

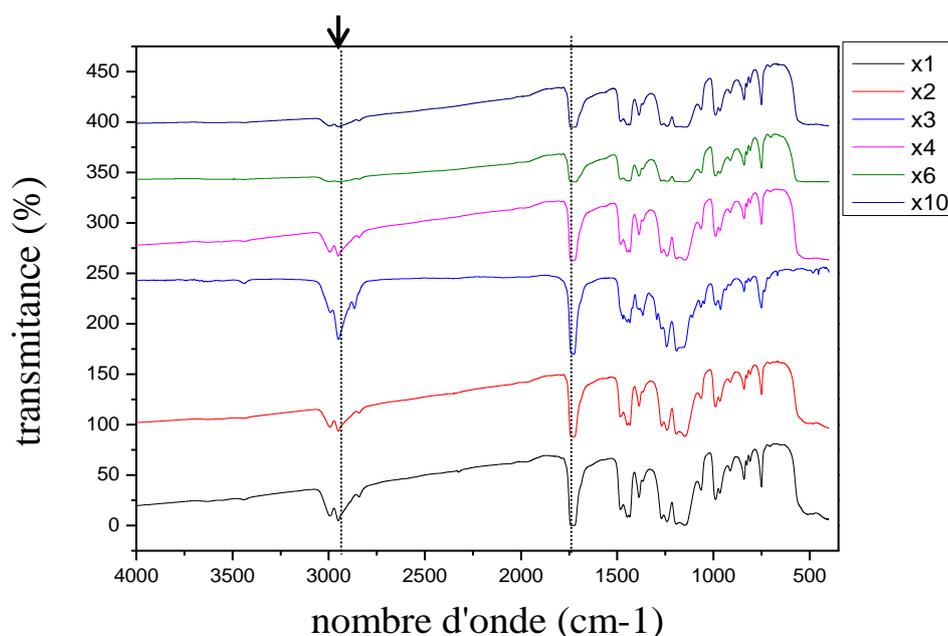


Figure III.7(b) : Spectre FTIR du mélange de PMMA/PVP/ZnO_{x3}.

CHAPITRE III : Résultats et discussion

A partir de la spectroscopie FTIR de nanocomposites ternaire (PMMA/PVP 50/50) avec différents pourcentages des nanoparticules ZnO, on confirme l'effet de ZnO sur la matrice polymériques de PMMA/PVP (50 /50). Ceci peut être examiné par la présence de plusieurs pics d'absorption entre 800 et 500 cm^{-1} . Qui se déplace vers des longueurs d'onde inférieures. Ce l'effet Concerne de la dispersion des cristallites de ZnO dans la matrice polymérique.

L'effet de ZnO remarqué à 3000nm qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison OH qui implique l'existence des interactions entre le PVP le PMMA ainsi le PVP et le ZnO par formation de liaison hydrogène entre H d'hydroxyde de PVP et O de ZnO.

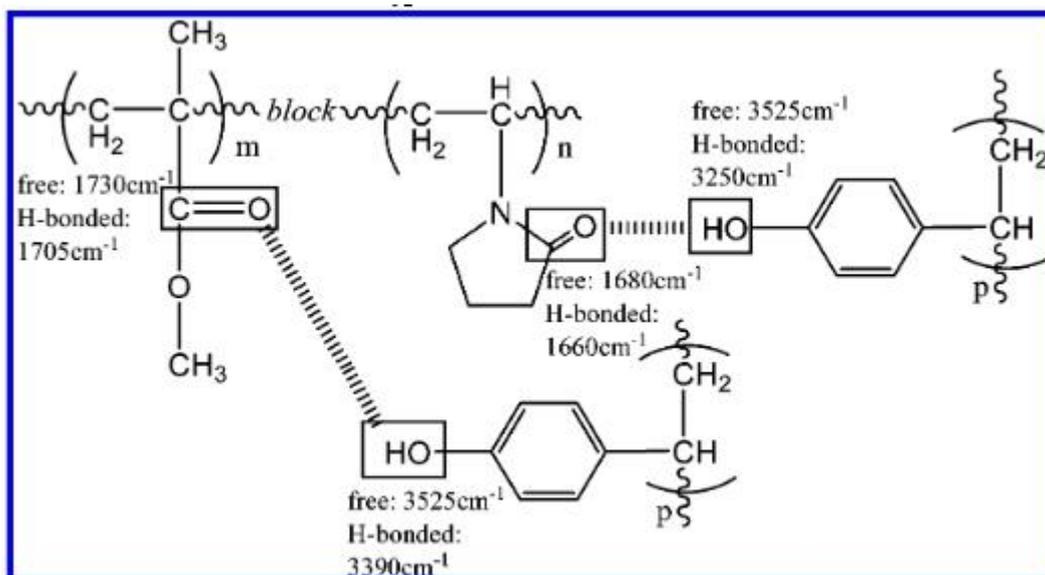


Schéma représente les interactions chimiques entre le PMMA et PVP. [77]

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objet de notre travail est l'élaboration de nanocomposites ternaires 'polymère/polymère/nanoparticule métallique' et qui a deux objectifs :

1. Obtention des particules métalliques à l'échelle nanométrique.
2. Etudier la miscibilité des mélanges polymériques par l'effet de ZnO, en vue de leur dispersion.

Pour répondre à ces objectifs, nous avons tout d'abord analysé la littérature concernant l'élaboration de nanocomposites ternaires à base de nanoparticules métalliques et polymères . La présentation des principales méthodes d'élaboration de nanocomposites a permis de mettre en évidence l'intérêt porté à utiliser le ZnO.

Pour répondre au premier objectif, nous avons synthétisé les nanoparticules ZnO par plusieurs procédés, d'après la caractérisation de ZnO : l'Ultraviolet-visible confirme que le ZnO synthétisé par la méthode de sol-gel et par l'ajout de LiOH, la bande d'absorption observée dans les gammes les plus faibles dans le domaine UV un pic à 220nm qui est une indication sur la taille à l'échelle inférieur de 6nm,

L'Analyse Thermogravimétrie nous a procuré la température de dégradation de ZnO et sa stabilité thermique donc le ZnO le plus stable thermiquement celui qui a été synthétisé par voie sol-gel,

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier représente le groupement fonctionnel de ZnO aux alentours de 500 cm^{-1}

La Diffraction des rayons X confirme la cristallinité de ses particules et leur taille qui est à l'échelle nanométrique le diamètre $D=33.89\text{nm}$ à l'état solide.

La stabilité du nanocomposite ternaire de PMMA/PEG/ ZnO a été confirmée par l'Analyse Thermogravimétrie qui montre l'amélioration stabilité thermique.

La Microscopie Electronique à Balayage confirme la forme et la taille des nanométrique d'oxyde de zinc.

Bibliographie

- [1] MAOU.S, thèse de magister, 2012, université KASDI Merbah-Ouaregla, Algérie.
- [2] Zafarullah Khan, M; KaleemBaloch, M. *European Polymer Journal* 2015, 66,520–527.
- [3] Gnatowski, A; Koszkuł, J. *Journal of Materials Processing Technology* 2016,175, 212–217.
- [4] Mertin, J et col .traité des matériaux; tome **2001**,14.
- [6] Congrès international SFIP-SIA, Octobre **2000**.
- [] Perrot, Y .Thèse de doctorat, 2006, Université de Bretagne sud.
- [7] Padua, AR; Utracki LA.*Polymer Engineering and Science*1992, 32 (22), 1703-1710.
- [8] Ravel, H; Singh, YP; Mehta, MH; Devi, S.*Polymer international*1991, 26(2), 105-113.
- [9] Subramanian, N; Nelson, TJ.*Polymer plastics technology and engineering* 1993, 32 (6), 635-646
- [10]Martinez, JMG; Taranco, J; Laguna, O; Collar, EP.*International polymer processing* 1994, 9 (3), 246-251.
- [11]Valenz, A; Acierno, D.*European Polymer Journal*1994, 30 (10), 1121-1126
- [12]Doyle, MJ; Disko, MM; Smith, GR. *Polymer communications*1998, 29 (6), 163- 166.
- [13] Crowson, R; Folkes, J; Bright, J.*Polymer Engineering science* 1980, 20(14), 925-933.
- [14] Brown, R P.*Handbook of polymer Testing; Short-Term Mechanical tests*, Rapra Technology, Shropshire; 2002.
- [15] Nelson, B; *Capillary Rheometry, Handbook of plastics analysis*, Marcel Dekker, New York, 2003
- [16] Norme ISO 179-2 : plastiques- Détermination des caractéristiques au choc charpy-partie 2 : Essai de choc instrumenté, 1993.
- [17] Macosko, C; *Rheology, W: principes, measurements, and applications*, Wiley-VCH, New York, 1994.
- [18] Coussot, P ; grossiord, P.*EDP Scinces, Les Ulis*, 2002.
- [19] Carrot, C ; Guillet, J.*Techniques de l'ingénieur*, 2000, Paris.
- [20] Rouessac, F ;Rouessac, A ;Cruché, D., *analyse chimique*,2004, 6^{ème} Ed., Dunod, Paris.
- [21] Milosevic, M.*internal Reflection and ATR Spectroscopy*2012,New Jersy.
- [22] Bogner, A; Jouneau, P.H; Thollet, G; Gauthier, C.*A history of scanning electron microscopy developments: towards “wet-STEM”imaging*.*icron*, 2007, 38(4), 390-401
- [23] Martin, J-L, *A Traités des matériaux 3, caractérisation expérimentale des matériaux : analyse par rayons X, électrons et neutrons*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1998, Lausanne.

- [24] Dupeux, M., Aide-mémoire Science Des Matériaux 2005, Dunod, Paris.
- [25] Salamon, A; fielder, W K J, Handbook of Plastic analysis, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [26] Gao, Y.F.; Nagai, M. *Langmuir* **2006**, 22, 3936-3940
- [27] Mawyin, J.; Shupyk, I.; Wang, M.; Poize, G.; Atienzar, P.; Ishwara, T.; Durrant, J. R.; Nelson J.; Kanehira, D.; Yoshimoto, N.; Martini, C.; Shilova, E.; Secondo, P.; Brisset, H.; Fages, F.; Ackermann, J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 10881-10888.
- [28] Kim, J. H.; Yong, K. J. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 7218–7224.
- [29] Znaidi, L. *Materials Science and Engineering B* 2010, 174, 18–30.
- [30] Pages, C. thèse doctorat d'état, 2007, Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [31] Chelouche.S ; thèse de magister, 2012, université Ferhat Abbas-Sétif, Algérie.
- [32] Benelmadjat, B. Thèse de doctorat d'état, 2011, université Mentouri- Constantine, Algérie.
- [33] Chelouche, A. Thèse de doctorat d'état, 2007, université Constantine, Algérie.
- [34] Brochen.S ; thèse de doctorat d'état, 2012, université Grenoble ; France.
- [35] Zhour.K ; thèse de master, 2014, université Med Khider Biskra, Algérie.
- [36] Moustaghfir. A, thèse de doctorat d'état, 2004, Université Blaise Pascal ; France.
- [37] Sammar.S ; thèse de doctorat d'état, 2012, Université Badji Mokhtar Annaba-Algérie.
- [38]Benchicha.K ; thèse de magister, 2013, Université Mohamed Khider Biskra-Algérie.
- [39] Bedia .A ; thèse de doctorat, 2015, Université Abou Bakr Belkaide – Tlemcen, Algérie.
- [40] Chahmat, N.thèse doctorat d'état, 2014, université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie.
- [41] Bagheri, S; Chandrappa K. G.* Bee Abd HamidDer, S .Pharma Chemical, 2013, 5(3), 265-270.
- [42] dossier technique : le procédé sol-gel, RESCOLL Centre Technologique
- [43] Mouhli, K, K ; Taraft, K.mémoire DEA, 2010, université de Bejaia, Algérie.
- [44] Attallah, M. thèse magister, 2010, université Constantine, Algérie.
- [45] Camargo, P. H. C.; Satyanarayana, K. G.; Wypych, F. *Materials Research* 2009, 12, 1-39.
- [46] El Ghoul, J.Mémoire master, 2007, université El manar, Tunis.
- [47] Ngo, V .G. Thèse de doctorat, 2011, université sud Toulon-Var ,France .
- [48] Agnieszka, K; Dziejczak, R; Teofil, J, *Review Materials* 2014, 7, 2833-2881.
- [49]Z, hang.l; Li.F; chen.Y; Wang.X.*journal of luminescence*, 2011, 131,1701-1706.

- [50] Subhranshu.S; Smrutisika.Bal.J.Minéral & Mate characterization and Engineering, 2008,355.
- [51] Arango.A.C;Johnson.L.R;Bliznyk.V.N.Schlesinger.Z.A.Mater,2000,12,1689.
- [52] El Achaby, M. Thèse de doctorat d'état, 2012, université Mohammed V_ AGDAL.
- [53] Matei,A; Cernica,I; Cadar,O; Roman,C; Schiopu .Int J Mater Form ,2008 ,Suppl 1,767–770.
- [] Hernandez, A.M. thèse de doctorat d'état, 2007, Ecole doctorale matériaux Lyon.
- [54] https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Composite_à_matrice_céramique&oldid=123585215 consulté le 22 février 2016
- [55] Hassar.M.thèse de doctorat,2013,Université de Technologie de compiène.
- [56] Friederich.B.thèse de doctorat d'état, 2011,Université Paul Verlaine de Metz,France.
- [57] Lasmi.S .thèse de magister, 2014, Université Stif-1, Algérie.
- [58] Vitoux.P.thèse de doctorat,2008,Université Bordeaux 1 ,Verginia.
- [59] Todd.M.A ;Joshua.U.O ;Dave.R ;Gregory.P ;Holland.B.R .C ;Paul.G.K.Polymer,2005,46,12468-12479.
- [60] Seong II.Y ;Byeong.H.S ;Wang.C.Z ;Sung.J.A ;Gyu.C.Y.Chem commun,2004,2850-2851.
- [61] On the linear and nonlinear optical properties of thermally stable ,ZnO/PS-PMMA nanocomposite films, chapter 6,P193-216.
- [62] Koehl, P; Levitt, M. Nature Struct.Biol. 1999, 6, 108-111.
- [63] LORF, A .thèse de magister, 2012, université Grenoble ; France.
- [64] Bouzid, L, thèse de magister, 2012, université Mohamed Boudiaf –Oran, Algérie.
- [65] https://fr.wikipedia.org/wiki/Polyméthacrylate_de_méthyle, consulté le 17 avril 2016.
- [66] Jian .F;Erdogan .K, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA 24061, United States.
- [67] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Polystyrène>, consulté le 24 avril 2016.
- [68] Total Refining & Chemicals Polymers, polystyrène choc 3630, Juillet 2013.
- [69] https://fr.wikipedia.org/wiki/The_Classroom_Synonym, 2011/2016.consulté le
- [70] Boughen, L; Liggat, J; Ellis, G.Clinical Biochemistry, 2010, 43,750–753.
- [71] Kitahara, Y; Takahashi, S; Fujii, T.Chemosphere, 2012, 88, 663–669.
- [72]<http://encyclopedia.thefreedictionary.com/Polyvinylphenol>">Poly-4-vinylphenol. consulté le 15 Mars 2013.
- [73] YOSHIDA, E ; Kunugi, S. Journal polym. SCI. PART A: POLYM CHEM, 2002, 40 ,3063-3067.

[74]Hoffmann.M.R ;Martin.S.T ;Choi.W ;Bahnemann.D.W.Chemical reviews,1995,95(1),69-96.

[75]Baghert.S;Chandrappa.K.G;Sharifah.B.A.H.Der pharma chemical,2013,5(3),265-270.

[76]Hsin,F.L; Shiao,W.K; Chih,F.H;Jiann,S.L; Shih,C.C.Macromolecules,2006,39,5458-5465.