

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité :

GENIE DES PROCEDES DES POLYMERES

Élaboration des films en PET/PVC dopés en oxydes métalliques

Présenté par :

- **GAID AMINA**
- **FATMI KAMEL**

Encadré par :

Dr. N.Bouraiou ep Euch

Promotion 2024/2025

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تطوير أغشية نانومترية هجينة مكونة من مزيج البوليمرات PET وPVC، مدعمة بجسيمات نانوية من الأكاسيد المعدنية ZnO وSnO₂ وذلك بهدف تحسين خصائصها البصرية والميكانيكية ومقاومتها للأشعة فوق البنفسجية.

تم تحضير الجسيمات النانوية ودمجها في مصفوفة البوليمر باستخدام تقنية الصب من المحلول.

وقد تم استخدام عدة تقنيات للتوصيف، مثل DLS، وFTIR، وUV-Vis، والمجهر البصري...

أظهرت النتائج أن SnO₂ يساهم في تعزيز صلابة الأغشية، بينما ساهم ZnO في تقليل فجوة الطاقة (Eg) إلى 4.45 eV.

تُبرز هذه التحسينات أهمية استخدام الأكاسيد المعدنية النانوية لتحسين أداء الأغشية البوليمرية المدروسة..

كلمات الرئيسية: PET – PVC : – مركبات نانوية – جسيمات نانوية – ZnO, SnO₂

ABSTRACT

This work focused on the development of hybrid nanocomposite films based on PET/PVC, doped with metal oxide nanoparticles (ZnO, SnO₂), with the aim of improving their optical, mechanical, and UV-resistance properties.

The nanoparticles were synthesized and incorporated into the polymer matrix using the solution casting method.

Characterization was carried out using various techniques (DLS, FTIR, UV-Vis spectroscopy, rheology, optical microscopy...).

The results showed that SnO₂ enhanced the mechanical rigidity of the films, while ZnO reduced the optical band gap to 4.45 eV.

These improvements highlight the potential of metal oxide fillers to enhance the overall performance of PET/PVC-based films.

Keywords : PET – PVC – nanocomposites – nanoparticles – ZnO, SnO₂

RESUME

Ce travail a porté sur l'élaboration de films nanocomposites hybrides à base de PET/PVC dopés par des nanoparticules d'oxydes métalliques (ZnO, SnO₂), dans le but d'améliorer leurs propriétés optiques, mécaniques et leur résistance à la photodégradation.

Les nanoparticules ont été synthétisées puis incorporées dans la matrice polymère par la méthode de coulage en solution.

La caractérisation a été réalisée à l'aide de plusieurs techniques (DLS, FTIR, UV-Visible, rhéologie, microscopie...). Les résultats ont montré que SnO₂ améliore la rigidité des films, tandis que le ZnO contribue à réduire l'énergie de gap à 4,45 eV.

Ces améliorations confirment l'intérêt des charges métalliques, en particulier pour le renforcement des propriétés des films PET/PVC.

Mots clés : PET – PVC – nanocomposites – nanoparticules – ZnO, SnO₂

Remerciements

Le plus grand merci revient tout d'abord à « Dieu » qui, lui seul, nous a guidé dans le bon chemin durant notre vie et qui nous a donné le courage, la volonté, et la force pour élaborer ce travail d'initiation à la recherche.

*Nous voudrions d'abord exprimer notre profonde reconnaissance à **Dr. Bouraïou Euchi Nabila**. Notre encadreur pour avoir encadré durant cette année et pour sa aide précieuse et ces conseils judicieux, Nous remercions aussi **DR. Fettaka** et **Dr. Boutoumipour** pour avoir guidé efficacement nos travaux. Et pour son disponibilité et les conservations régulières sur ce travail.*

*Nous remercions les ingénieurs de LABO **M. zahira** et **M.meriem** et **M.Abiret M.Loujeina** pour avoir guidé efficacement nos travaux. Et pour son disponibilité et les conservations régulières sur ce travail.*

Nous exprimons également nos gratitudes aux membres de jury, qui nous ont honorés en acceptant de juger ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à tous les professeurs qui nous ont enseigné et qui par leurs compétences nous ont soutenu dans la poursuite de nos études.

Nous remercions toutes nos familles qui nous a aidé dans la carrière et la vie universitaire.

Sans oublier aussi, nos remerciements à tous ceux et celles qui ont, de près ou de loin, participé à l'élaboration de ce mémoire.

Dédicace

Avant toute chose, je rends grâce à Dieu, le Tout-Puissant, pour sa miséricorde, sa guidance et sa force sans lesquelles rien de ce chemin n'aurait été possible.

AS Snoop Doggonce said “ Last but not least, I wanna thank me; I wanna thank me for believing in me; I wanna thank me for doing all this hard work; I wanna thank me for having no days off ;I wanna thank me for, for never quitting”

Je dédie ce travail à ma chère mère, lumière de ma vie, dont l'amour, les sacrifices silencieux et les prières constantes m'ont portée jusqu'ici.

À mon père, pour sa présence, ses encouragements et son soutien tout au long de ce parcours.

À mes sœurs bien-aimées, Sarra, Amel et Maria, merci pour votre affection, vos mots doux et votre présence rassurante.

À mon frère Mohamed, pour sa confiance, son soutien discret mais toujours précieux.

Et à mon petit trésor, ma nièce Ritadje — ton sourire est une source de joie inestimable. Je t'aime de tout mon cœur.

Je tiens également à remercier profondément mes amies de cœur:

Rihanna, Hanane, Wafaa, Amira, Khadidja et Aya. Votre écoute, vos encouragements et votre bienveillance ont été d'un grand réconfort tout au long de ce parcours.

Enfin, cette dédicace s'adresse aussi à toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont soutenue, encouragée ou inspirée, même d'un simple mot, d'un geste ou d'une pensée. À vous tous : merci infiniment.

Ce travail est le reflet d'un chemin parcouru à plusieurs. Il vous appartient autant qu'à moi.

Gaïd Amína

Dédicace

Je dédie ce travail avec une profonde gratitude à mes chers parents, aussi toute ma famille pour leur amour inconditionnel et leur soutien sans faille.

À ma mère, dont la patience et la gentillesse m'ont toujours inspiré, et qui m'a poussé jusqu'au bout.

À mon père, qui m'a transmis sa passion pour la chimie et m'a encouragé à poursuivre mes rêves.

À ma sœur, pour sa camaraderie et son soutien constant.

À mes chers amis pour être toujours là et pour son soutien indéfectible.

Et à tous mes cousins et mes cousines qui m'ont encouragé tout au long de ce parcours.

C'était long et fatigant, mais votre soutien a rendu chaque moment plus léger et chaque défi plus surmontable.

Je me remercie également pour ma persévérance et mon dévouement tout au long de ce chemin. Ce travail est le fruit de mon engagement et de ma passion.

Fatmi kamel

Liste des tableaux

Tableau 1: Exemples de domaines d'utilisation du PET.....	8
Tableau 2:Avantages et inconvénients de PET.....	9
Tableau 3:Propriétés mécaniques du PVC	12
Tableau 4:Avantages, inconvénients du PVC rigide et plastifié	14
Tableau 5:Quelques nanoparticules et leurs applications majeures.	19
Tableau 6:Propriétés principales de l'dioxyde d'étain.	21
Tableau 7:Avantages et inconvénient de l'dioxyde d'étain SnO ₂	22
Tableau 8 : Propriétés physiques de ZnO	24
Tableau 9:Propriétés physico-chimiques de PVC.	32
Tableau 10:Propriétés physico-chimiques de THF.	33
Tableau 11:Résultats d'absorbance et de transmittance dans l'UV des PC et PNC.	62

Liste des figures

Figure 1: Morphologie des molécules de polymères	5
Figure 2: Synthèse du Polyéthylène téréphtalate(PET)	7
Figure 3 : Aspect de Polyéthylène téréphtalate(PET)	8
Figure 4: Formule chimique et compacte du PVC	10
Figure 5: Mécanisme chimique pour PVC	11
Figure 6: Matériaux composite	15
Figure 7: Microscopie de nanoparticule	17
Figure 8: Oxyde de zinc ZnO.....	23
Figure 9: Structure cristalline de ZnO	24
Figure 10: Principales voies d'obtention de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques et de polymère.	27
Figure 11: Méthode de coulée des solvants	34
Figure 12: Film de PET/PVC.....	35
Figure 13: Bain à ultrasons Branson 2800.....	36
Figure 14: Distribution et dispersion	37
Figure 15: Décollage de film PET/PVC dans un bain de l'eau distillé.	37
Figure 16: Shimadzu- UV 1800.	38
Figure 17: Principe d'un spectrophotomètre.....	39
Figure 18: Transition entre l'état fondamental et l'état excité.....	39
Figure 19: Passage de faisceau lumineux par la cuve.	40
Figure 20: Shimadzu FTIR-8900.	41
Figure 21: Un organigramme qui explique la technique d'absorption.	41
Figure 22: valise de photo dégradation.....	42
Figure 23 : Schéma de la boîte de la photo dégradation.....	42
Figure 24 : Microscope optique BIOBASE BK5000.....	43
Figure 25 : Rhéomètre Anton Paar MCR 302.....	44
Figure 26: PC (film) 20%PET/80% PVC.....	50
Figure 27: PNC 20%PET/80% PVC/5SnO ₂	51
Figure 28: PNC 20%PET/80% PVC/15% ZnO	51

Figure 29: FTIR de PC (film) 20% PET / 80% PVC.	54
Figure 30: FTIR de PNC Film 20%PET/ 80%PVC/ 0,1 % SnO ₂	55
Figure 31: FTIR de PNC Film 20%PET /80%PVC /15 % ZnO.	57
Figure 32: Absorption UV en fonction de la longueur d'onde λ du polycomposite PET/PVC à différentes proportions. Un zoom de la région UV du spectre d'absorption du PET et de l'absorption en fonction de la concentration de chaque polymère à 240 nm est présenté dans l'encadré.	58
Figure 33: Absorption UV en fonction de la longueur d'onde λ du PNC 20 % PET / 80 % PVC / SnO ₂ aux différents pourcentages de SnO ₂ . Un zoom de la région UV du spectre d'absorption du PNC et de l'absorption en fonction de la concentration de PNC à 240 nm est présenter dans l'encadré.	59
Figure 34: Transmittance UV en fonction de la longueur d'onde λ du PNC 20 % PET / 80 % PVC / SnO ₂ aux différents pourcentages de SnO ₂ . Un zoom de la région transmittance du spectre d'absorption du PNC et de l'absorption en fonction de la concentration de PNC à 200 nm est présenté dans l'encadré.	60
Figure 35: Absorption UV en fonction de la longueur d'onde λ du PNC 20 % PET / 80 % PVC / ZnO aux différents pourcentages de ZnO. Un zoom de la région UV du spectre d'absorption du PNC et de l'absorption en fonction de la concentration de PNC à 230 nm est présenté dans l'encadré.	61
Figure 36: $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.la linéarisation concentration de nanoparticule x (% en poids) pour le PC sont présentées dans les encadrés des couches respectives de 20% PET / 80%PVC.	62
Figure 37: $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.la linéarisation concentration de nanoparticule x (% en poids) pour le PNC sont présentées dans les encadrés des couches respectives de 20% PET / 80%PVC+ 5% SnO ₂	63
Figure 38: $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.la linéarisation concentration de nanoparticule x (% en poids) pour le PNC sont présentées dans les encadrés des couches respectives de % PET / 80%PVC/ 15% ZnO.	64
Figure 39: Les images numériques des films PC (20% PET / 80%PVC) non chargés de nanoparticule. a) Grossissement (×4), b) Grossissement (×10), c) Grossissement (×40).	65
Figure 40: Les images numériques des films PNC (20 % PET/ 80 % PVC/ 15%ZnO) non chargés de nanoparticule. a) Grossissement (×4), b) Grossissement (×10), c) Grossissement (×40).	66

Figure 41: Les images numériques des films PNC (20 % PET/ 80 % PVC/ 15% SnO ₂) non chargés de nanoparticule. a) Grossissement (×4), b) Grossissement (×10), c) Grossissement (×40).	68
Figure 42: Courbes des modules viscoélastiques (G' et G'') en fonction de la déformation (strain %) pour le mélange polymérique contenant 20 % PET / 80 % PVC.	69
Figure 43: Courbes des modules viscoélastiques (G' et G'') en fonction de la déformation (strain %) pour le mélange polymérique contenant 20 % PET / 80 % PVC dopée par 0,1%SnO ₂	70
Figure 44: Courbes des modules viscoélastiques (G' et G'') en fonction de la déformation (strain %) pour le mélange polymérique contenant 20 % PET / 80 % PVC dopée par 15% ZnO.	71
Figure 45: Spectre infrarouge (FTIR) compare le PNC 20%/PET/ 80%+PVC/5% SnO ₂ avant et après exposition à une lampe UV.	72
Figure 46: Spectre infrarouge (FTIR) compare le PNC 20%/PET/ 80%+PVC/15% ZnOavant et après exposition à une lampe UV.	73

Liste des abréviations et symboles

PET : Polyéthylène téréphtalate.

PVC : polychlorure de vinyle.

ZnO: oxyde De Zinc.

SnO₂ : dioxyde d'étain.

DLS : La diffusion dynamique de la lumière.

IR : infrarouge.

UV : ultras violets.

E_g : énergie de GAP.

Al : Aluminium

Fe : fer.

Au : or.

Ag : argent.

CaCO₃ : carbonate de calcium.

TiO₂ : Dioxyde de titane.

CNT : nanotubes de carbone.

THF : Tétrahydrofurane.

PC : polycomposite.

PNC : Polynanocomposite

SOMMAIRE

Introduction.....	1
PARTIE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES.....	1
CHAPITRE I : Aperçu bibliographique sur les nanocomposite à base de polymère.....	5
1.1. Introduction générale aux polymères	5
1.1.1. Définitions	5
1.1.2. Type des polymères :.....	6
1.2. Généralité sur le Polyéthylène téréphtalate(PET)	6
1.2.2. Définition.....	6
1.2.3. Synthèses du PET.....	7
1.2.4. Propriété de PET	7
1.2.5. Avantages et inconvénients de PET	9
1.3. Généralité sur le polychlorure de vinyle PVC	10
1.3.1. Définition.....	10
1.3.2. Façon d'obtenir du PVC :	11
1.3.3. Propriétés et caractéristiques du PVC	11
1.4. Application et utilisation de PVC.....	13
1.5. Avantages, inconvénients du PVC rigide et plastifié:	14
1.6. Matériaux composites et nanocomposite	15
1.6.1. Définition.....	15
1.6.2. Nanocomposite.....	15
1.7. Introduction aux nanoparticules	16
1.7.1. Définition d'une nanoparticule	16
1.7.2. Différents types de nanoparticules	17
1.7.3. Nanoparticules organiques :.....	17
1.7.4. Nanoparticules inorganiques :.....	17
1.7.5. Propriétés des nanoparticules.....	18
1.7.6. Domaines d'application des nanoparticules	19
1.7.7. Oxydes métalliques	20
1.8. Généralités sur l'dioxyde d'étainSnO ₂	20
1.8.1. Définition.....	20

1.8.2.	Propriétés de l'dioxyde d'étain	20
1.8.3.	Applications de l'dioxyde d'étain	21
1.8.4.	Avantages et inconvénients d'SnO ₂	22
1.8.5.	Intérêts des nanoparticules de type SnO ₂	22
1.9.	Généralités sur l'oxyde de zinc ZnO	23
1.9.1.	Propriétés du ZnO	24
1.9.2.	Applications de l'oxyde de zinc ZnO	25
1.9.3.	Intérêts des nanoparticules de type ZnO	25
1.10.	Méthodes d'une dispersion des nanoparticules dans une matrice polymère	26
1.11.	Propriétés des composites hybrides : oxydes métalliques/polymères	27
Partie II : Aspects expérimentaux		30
Chapitre II : Matériels et Méthodes		31
2.1.	Introduction	32
2.2.	Matériaux et méthodes	32
2.2.1.	Choix de la matrice utilisée	32
2.2.2.	Solvant	33
2.4.	Elaboration des films en PET/PVC	33
2.4.1.	Méthode de coulée des solvants	33
2.4.2.	Préparation de film	34
2.5.	Caractérisation et méthodes analytiques	38
2.5.1.	DLS (Diffusion Dynamique de la Lumière)	38
2.5.2.	Spectroscopie UV-visible	38
2.5.3.	Spectroscopie infrarouge	40
2.5.4.	Photodégradation des films	41
2.5.5.	Microscope optique	43
2.5.6.	Rhéomètre	Error! Bookmark not defined.
Chapitre III : Résultats et discussion		50
3.1.	Apparence visuelle des Polycomposite (PC) et de Polynanocomposite (PNC)	50
3.1.1.	Polycomposite 20%PET/80% PVC	50
3.1.2.	Polynanocomposite 20%PET/80% PVC/5SnO ₂	50
3.1.3.	Polynanocomposite 20%PET/80% PVC/15ZnO	51
3.2.	Caractérisation des nanoparticules	52
3.2.1.	Mesure de la taille des nanoparticules par la DLS :	52

3.3.	Caractérisation des PC et PNC (filmes) par IR.....	52
3.3.1.	Caractérisation de PC (film) 20%PET/80% PVC.....	52
3.3.2.	Caractérisation de PNC (film) 20%PET/80% PVC/ 5%SnO ₂	54
3.3.3.	Caractérisation de PNC (film) 20%PET/80% PVC/ 15% ZnO	56
3.4.	Caractérisation des nanocomposites par l'absorption dans l'UV-Visible	57
3.4.1.	Polymère composite (PC) : PET/PVC.....	57
3.4.2.	Polymère nanocomposite (PNC) : PET/PVC/ SnO ₂	58
3.4.3.	Polynanocomposite PET/PVC/ ZnO	60
3.4.4.	Résumé de résultants	61
3.5.	Energie de GAP Eg	62
3.5.1.	Composite 20% PET / 80%PVC.....	62
3.5.2.	PNC : 20% PET / 80%PVC/ 5% SnO ₂	63
3.5.3.	PNC : 20% PET / 80%PVC+ 5% SnO ₂	63
3.5.4.	PNC : 20% PET / 80%PVC/ 15 % ZnO.....	64
3.6.	Analyse microscopique optique	65
3.6.1.	Analyse microscopique optique de PC (20% PET / 80%PVC).....	65
3.6.2.	Analyse microscopique optique de PNC 20% PET / 80%PVC/ 15%ZnO	66
3.6.3.	Analyse microscopique optique de PNC 20% PET / 80%PVC/ 15%SnO ₂	67
3.7.	Mesure de viscoélasticité	69
3.7.1.	PC 20% PET /80%PVC.....	69
3.7.2.	Film PET20% PVC 80%+ 5% SnO ₂ :	70
3.7.3.	Film PET20% PVC 80% + 15% ZnO :.....	70
3.8.	Photo dégradation des PNC	71
3.8.1.	Photo dégradation de PNC 20%/PET/ 80%+PVC/5% SnO ₂	71
	<i>Conclusion générale</i>	50
	Références bibliographiques	79

Introduction

Introduction

Dans un contexte où la science des matériaux joue un rôle central dans le développement de technologies avancées, les polymères composites suscitent un intérêt croissant. En particulier, les nanocomposites polymères, qui combinent une matrice polymère avec des nanoparticules inorganiques, offrent des propriétés améliorées par rapport aux matériaux conventionnels. Ces systèmes hybrides permettent d'optimiser les performances mécaniques, thermiques, optiques ou encore barrières des matériaux, tout en conservant leur légèreté et leur facilité de mise en œuvre [6].

Parmi les polymères les plus utilisés, le polychlorure de vinyle (PVC) est reconnu pour sa rigidité, sa stabilité chimique et sa large gamme d'applications industrielles. Le polyéthylène téréphtalate (PET), quant à lui, est largement employé pour sa transparence, sa résistance mécanique et sa recyclabilité. L'association de ces deux polymères dans un même système permet de bénéficier de leurs propriétés complémentaires.

L'incorporation de nanoparticules d'oxydes métalliques comme le dioxyde d'étain (SnO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) dans la matrice polymère PET/PVC permet d'aller encore plus loin dans l'amélioration des propriétés du matériau final. Ces nanoparticules, bien connues pour leur conductivité, leur stabilité thermique, et leurs propriétés optiques et photocatalytiques, peuvent conférer au nanocomposite des caractéristiques nouvelles, utiles dans des domaines variés tels que l'emballage actif, les revêtements intelligents, ou les dispositifs optoélectroniques.

Dans ce travail, nous nous intéressons à la préparation et à la caractérisation de films nanocomposites à base de PET/PVC dopés avec SnO_2 et ZnO . L'objectif est d'évaluer l'effet de ces nanoparticules sur les propriétés structurales, optiques et mécaniques du matériau, en vue d'applications potentielles dans les matériaux avancés. Afin de caractériser ces films, nous avons réalisé plusieurs analyses expérimentales :

- ✓ La diffusion dynamique de la lumière (DLS), afin de déterminer la taille des particules dispersées dans la solution.
- ✓ La spectroscopie infrarouge (IR), pour identifier les groupes fonctionnels et analyser les interactions entre les constituants.

- ✓ La spectroscopie UV-Visible, pour évaluer les propriétés optiques et la bande interdite (énergie de GAP E_g).
- ✓ La microscopie optique, pour observer la morphologie des films et l'uniformité de dispersion des oxydes.
- ✓ Une étude de photo dégradation, pour évaluer la stabilité des films sous exposition lumineuse, paramètre clé dans les applications extérieures et optoélectroniques.

Ce mémoire est structuré comme suit :

- ✓ La première partie : étude bibliographique.
- ✓ La deuxième partie : aspect expérimental qui contient deux chapitres

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les matériaux utilisés et les approches de formulation de nanocomposites polymères, aussi présente une revue bibliographique des articles précédents qui traitent de travaux similaires à notre projet, bien qu'ils ne soient pas identiques.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes de préparation des films et les techniques expérimentales mises en œuvre.

Le troisième chapitre expose les résultats expérimentaux obtenus et leur interprétation.

À travers cette étude, nous cherchons à mieux comprendre l'impact de l'incorporation de ZnO et de SnO_2 dans une matrice PET/PVC, afin d'orienter leur utilisation vers des applications fonctionnelles, notamment dans le domaine des matériaux résistants à la lumière, des revêtements optiques, ou des films intelligents.

.

***PARTIE 1 : ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUES***

***CHAPITRE I : APERÇU
BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES
NANOCOMPOSITES A BASE DE
POLYMERES***

CHAPITRE I : Aperçubibliographique sur les nanocompositeà base de polymère

1.1. Introduction générale aux polymères

1.1.1. Définitions

A. Polymère

Un polymère est une macromolécule composée de la liaison covalente de nombreusesunités répétitives dérivées d'un ou plusieurs monomères, parfois appelés motifs. Ces polymères sont fabriqués à partir de molécules de base connues sous le nom de monomères [1].

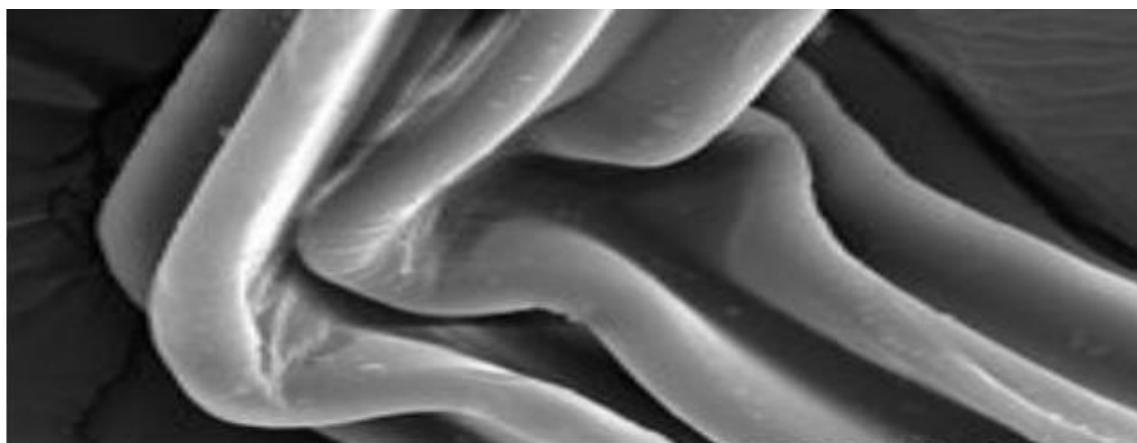


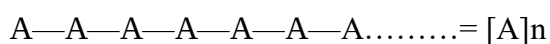
Figure 1:Morphologie des molécules de polymères [2].

B. Monomère :

Un monomère est une espèce chimique composée de molécules capables de former une ou plusieurs unités constitutives d'un polymère.

C. Macromolécules :

Les macromolécules sont des molécules de masse moléculaire élevée, généralementformées par la répétition d'un grand nombre d'atomes ou de groupes d'atomes, également appelés unités constitutives. Ces unités dérivent typiquement de molécules ayant une faible masse moléculaire. Par exemple :



Où —A— représente l'unité constitutive.

D. Unités constitutives

Les unités constitutives sont des atomes ou des groupes d'atomes qui forment une partie fondamentale de la structure d'une macromolécule [3].

1.1.2. Type des polymères :

- i. Polymères naturels : Sont d'origine végétale ou animale, leur importance est considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc. [4]
- ii. Polymères Synthétiques : Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères. Il comprend des polymères qui sont préparés à partir de composés chimiques simples et représentent la grande majorité des polymères importants sur le plan industriel comme le PVC, PET, PET ...etc. [4]
- iii. Polymères artificiels : Les polymères artificiels sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés. Les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose...etc.) ont toujours connu une certaine importance économique. Exemple : Coton greffé de fibres acryliques, laine synthétique Sullivan [4].

1.2. Généralité sur le Polyéthylène téréphtalate(PET)

1.2.1. Définition

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère thermoplastique linéaire de la famille des polyesters. Il est obtenu par polycondensation entre deux monomères : l'acide téréphtalique (ou son dérivé, le diméthyle téréphtalate) et le monoéthylène glycol (MEG). La structure répétitive du PET contient des groupements esters $-\text{COO}-$ qui lui confèrent des propriétés intéressantes telles que la transparence, la résistance mécanique, la stabilité chimique et la recyclabilité [7].

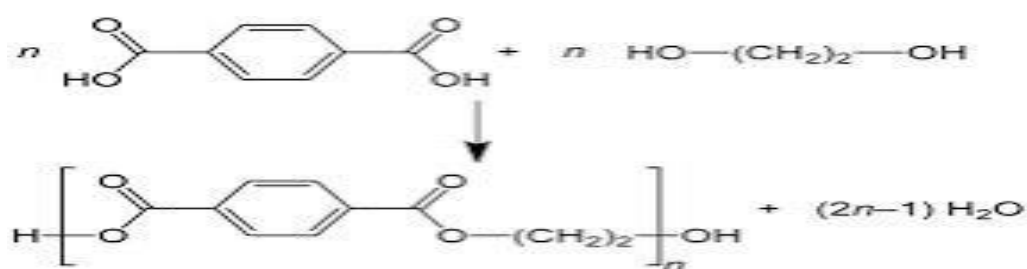


Figure 2:Synthèse du Polyéthylène téréphtalate(PET) [7].

1.2.2. Synthèses du PET

Le PET, ou Polyéthylène téréphtalate(PET), est un type de thermoplastique réputé pour sa capacité à se ramollir sans se dégrader à des températures élevées, tout en restant rigide à des températures plus basses. Cette caractéristique lui confère la possibilité d'être fondu et remodelé plusieurs fois, ce qui le rend théoriquement recyclable. Le PET est prisé pour ses propriétés optiques exceptionnelles, notamment sa transparence et son fini brillant. De plus, il est léger, rigide et résistant aux rayons UV ainsi qu'à la corrosion [8].

Ce polymère est généralement produit par deux méthodes de synthèse [9]:

➤ La polymérisation radicalaire

Cette technique de polymérisation en chaîne utilise des radicaux comme espèces actives. Elle comprend plusieurs étapes clés : l'amorçage, la propagation, la terminaison, et le transfert de chaîne [10].

➤ Polymérisation anionique

La Polymérisation anionique est un type de polymérisation où le centre actif est anionique. Ce processus se distingue par trois phases clés : l'amorçage, la propagation et la terminaison [10].

1.2.3. Propriété de PET

▪ Propriétés physiques et mécaniques

Le PET est particulièrement prisé pour ses propriétés optiques remarquables. Ce polymère amorphe offre une transparence exceptionnelle, avec une transmission lumineuse de 92 % dans le spectre visible de 380 à 780 nm. Sa température de transition vitreuse varie entre 110 et 135°C, ce qui fait qu'à température ambiante, il reste dur, rigide et cassant, avec un faible allongement [11].

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur les nanocomposite à base de polymère

▪ Propriétés chimiques

Le PET est inodore et insipide, et dans certains cas, il peut être certifié conforme aux normes alimentaires. Jusqu'à une température de 60°C, il présente une bonne résistance aux acides organiques et minéraux dilués, ainsi qu'aux solutions alcalines diluées. Cependant, il est vulnérable à l'attaque de produits chimiques courants tels que l'acétone, le chloroforme, l'acétonitrile, le cyclohexane, l'alcool éthylique, le peroxyde d'hydrogène, le nitrobenzène, l'ammoniaque liquide, l'essence de térébenthine, le benzène et le phénol [11].



Figure 3 : Aspect de Polyéthylène téréphtalate(PET) [11].

▪ Domaines d'utilisations de PET

Le PET, est un matériau polyvalent largement utilisé dans plusieurs secteurs industriels. Dans le domaine de la décoration, il est prisé pour sa surface lisse et son esthétique attirante. Grâce à son exceptionnelle transparence, le PET est également idéal pour la fabrication de composants optiques de haute qualité. Comparé à d'autres polymères transparents, il se démarque non seulement par ses excellentes propriétés mécaniques, mais aussi par son coût abordable. Le tableau (1) illustre quelques exemples concrets d'applications du PET dans l'industrie [7].

Tableau 1: Exemples de domaines d'utilisation du PET [7].

Secteur	Exemples	Avantages
Décoration	Enseignes lumineuses, signalétique urbaine, logos d'entreprise.	Transparence, usinabilité, stabilité thermique.
Maison &	Cabines de douches, verrières et	Usinabilité, rigidité,

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur les nanocomposite à base de polymère

Architecture	menuiseries, aquariums.	transparence.
Aéronautique	Hublots d'avions.	Transparence, résistance aux UV, résistance chimique.
Médical	Prothèses dentaires, implants.	Biocompatibilité, usinabilité.
Automobile	Phares, éclairage intérieur, vitres.	Légèreté, propriétés optiques, résistance à l'abrasion.
Electrique et Electronique	Ecrans de Smartphones, écrans TV, panneaux solaires.	Transmission optique, résistance à la rayure, résistance aux UV.

1.2.4. Avantages et inconvénients de PET

Nous présentons dans le tableau ci-dessous quelques avantages et inconvénients du PET [12].

Tableau 2:Avantages et inconvénients de PET [12].

Avantages	Inconvénients
Transparence exceptionnelle	Faible tenue en température limitée (80°C)
Bonne tenue aux ultra-violets	Résistance chimique très moyenne
Surface brillant	Fendillement sous charge possible
Thermoformage aisé	Faible résistance aux hydrocarbures et aux solvants
Possibilité de coulée	Inflammabilité
Facile à coller	Attraction de poussières

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur les nanocomposite à base de polymère

Excellentes propriétés optique	
Bonne résistance aux chocs électrique.	

1.3. Généralité sur le polychlorure de vinyle PVC

La découverte de la polymérisation du chlorure de vinyle (PVC) sous l'effet du rayonnement solaire remonte à 1835, grâce à Henri Victor Regnault, qui travaillait en Allemagne dans le laboratoire de Justus Von Liebig. Ce dernier venait de synthétiser le chlorure de vinyle. Bien que ce matériau innovant n'ait pas été exploité immédiatement, et que les détails de cette découverte n'aient été publiés qu'au cours des années 1870, cette avancée a ouvert la voie à de futures innovations.

En 1872, Eugen Baumann fit une découverte similaire, mais il fallut attendre 1913 pour que Friedrich Heinrich Klatt. Obtienne un brevet en Allemagne. Un tournant décisif fut pris durant les années 1920-1930 grâce à Valdo Semon., qui introduisit des plastifiants et rendit le PVC utilisable, marquant ainsi le début de son utilisation industrielle pour remplacer le caoutchouc naturel. L'industrialisation du PVC commença en 1933 aux États-Unis avec Union Carbi, et en 1935 en Europe [13].

1.3.1. Définition

Le PVC, ou polychlorure de vinyle, est un polymère constitué de longues chaînes de monomères identiques, précisément le chlorure de vinyle (C_2H_3Cl ou $CH_2=CH-Cl$). Chaque molécule de PVC comprend entre 800 et 1500 unités de ce monomère. Découvrez la formule chimique détaillée du PVC dans l'illustration ci-dessous [14].

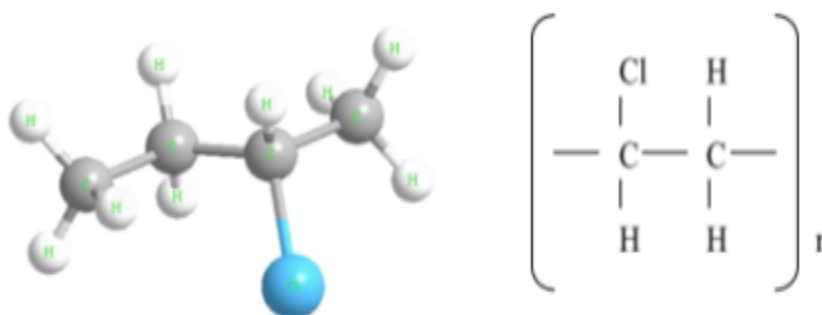


Figure 4: Formule chimique et compacte du PVC [14].

1.3.2. Façon d'obtenir du PVC

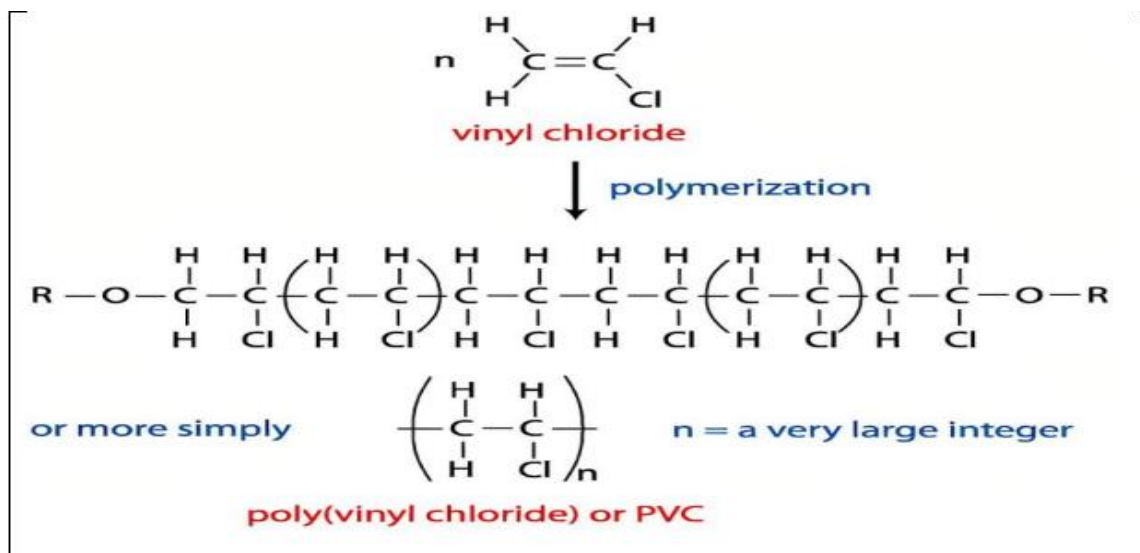


Figure 5: Mécanisme chimique pour PVC [15].

1.3.3. Propriétés et caractéristiques du PVC

Le PVC offre une combinaison unique de propriétés telles :

- **Résistance chimique :** Le PVC, se distingue par sa remarquable résistance à une large gamme de produits chimiques. Cela inclut les acides, les bases et divers solvants, le rendant idéal pour de nombreux environnements industriels et domestiques. Cependant, il est important de noter que le PVC plastifié présente une sensibilité particulière aux solvants organiques tels que les aromatiques, les cétoniques et les solvants chlorés. Ce détail est crucial pour choisir le bon type de PVC selon l'application souhaitée [16].
- **Résistance à l'humidité:** Le PVC est naturellement imperméable et résistant à l'humidité, ce qui en fait un matériau idéal pour une utilisation en extérieur et dans des environnements humides. Que ce soit pour des équipements exposés à la pluie ou pour des applications en milieux aquatiques, le PVC assure durabilité et fiabilité [16].
- **Résistance mécanique :** Doté d'une excellente résistance à la traction et à la flexion, ce matériau figure parmi les plus performants [16], comme le démontre le tableau ci-dessous :

Tableau 3: Propriétés mécaniques du PVC [16].

Propriété	Unité	PVC rigide	PVC souple
Masse volumique	g/cm ³	1.38	1.3-1.7
Contraint à la rupture	MPa	50	10-20
Allongement à la rupture	%	10-50	200 à 500
Résistance à la flexion	MPa	70 - 80	-
Module de traction	MPa	2400	-
Module de flexion	MPa	2000	-
Résilience	J/m	50 - 200	-

- **Résistance aux flammes :** Le PVC est un matériau reconnu pour sa résistance naturelle au feu, principalement attribuable à sa haute teneur en chlore. Cette caractéristique en fait une option sûre pour diverses applications [18].
- **Durabilité :** Le PVC est un matériau exceptionnellement durable, réputé pour sa résistance aux intempéries, à la corrosion et à l'abrasion. Grâce à ces caractéristiques, le PVC est idéal pour des applications à long terme [18].
- **Facilité de transformation :** Le PVC est un matériau polyvalent qui se transforme facilement par moulage, extrusion et d'autres techniques de fabrication pour créer une large gamme de produits aux formes et tailles variées.
- **Isolation électrique :** Le PVC est reconnu comme un excellent isolant électrique, ce qui le rend idéal pour une utilisation dans les applications électriques. Il est particulièrement adapté pour servir d'isolant dans les câbles d'énergie électrique jusqu'à 10KV, ainsi qu'en électronique [19].
- **Léger :** Le PVC, connu pour sa légèreté, se distingue par sa facilité de transport et d'installation, rendant son utilisation idéale pour de nombreuses applications.

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur les nanocomposite à base de polymère

- **Résistance aux UV :** Certains types de PVC sont formulés pour être résistants aux rayons ultraviolets (UV) par l'addition d'agents de protection anti-UV, et le choix de colorants ou pigments sélectionnés en vue d'utilisations particulières, ce qui les rend adaptés à une utilisation en extérieur sans dégradation excessive sous l'exposition au soleil [17].
- **Polyvalence:** Le PVC est un matériau polyvalent utilisé dans de nombreux produits tels que les tuyaux, les revêtements de sol, les films plastiques, les emballages, les fenêtres, les profilés et les revêtements muraux. Grâce à sa flexibilité et à sa durabilité, le PVC s'adapte à une multitude d'applications industrielles et domestiques [18].

1.4. Application et utilisation de PVC

Il est indéniable qu'aujourd'hui, nous évoluons dans un monde où le plastique est omniprésent. Que ce soit sous forme de produits de consommation, ces matériaux envahissent tous les aspects de notre quotidien [19,20]:

- ✓ **Vêtement et textiles :** Sous-vêtement en nylon, survêtements.
- ✓ **Maroquinerie et chaussure :** Sacs, valise en similicuir, chaussures en similicuir, imperméables en nylon.
- ✓ **Ameublement :** Matelas en mousse polyester, tapis, coussins doublés de mousse.
- ✓ **Jouet, sport :** Poupées, jouet de plage, montre incassables.
- ✓ **Emballage :** Alimentaire, bouteilles de lait, pots de yaourt, Industriel : emballage de pièces industrielles.
- ✓ **Transports :** Citernes routières, feux de position, tapis de voiture.
- ✓ **Industrie électrique lourde et électrodomestique :** Plaque de tableau en bakélite, composants pour radio, corps et aspirateurs.
- ✓ **Industrie chimique :** Revêtement de cuves, cuves de stockage.
- ✓ **Bâtiment :** Revêtements de sols et dalles, toitures et bardage, peinture extérieures et intérieures [18].

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur les nanocomposite à base de polymère

- ✓ **Soins de santé :** Poches à sang • cathéters • toutes sortes de conduites et petits tubes • gants chirurgicaux • masques à oxygène • emballages stériles • équipement médical divers. [19].

1.5. Avantages, inconvénients du PVC rigide et plastifié

Dans ce tableau, nous présentons les principaux avantages et inconvénients du PVC souple et plastifié :

Tableau 4:Avantages, inconvénients du PVC rigide et plastifié [21].

Avantages		Inconvénients	
PVC rigide	PVC souple	PVC rigide	PVC souple
-Rigidité et stabilité dimensionnelle. -Résistance à l'abrasion. - Auto-pompier -Transparence possible pour qualité suspension ou masse. -Absorption d'eau pratiquement nulle. -Imperméabilité aux gaz et perméabilité relative à la vapeur d'eau (contraire du PE). -Alimentaire. -Bon comportement aux agents chimiques, huiles, graisse, ozone. -Mise en œuvre aisée par	Souplesse comparable au caoutchouc. -Soudage HF aisé.	-Densité relativement élevée. -Fragile à basses températures. -Brunissement aux UV. -Précautions à prendre à l'injection -Mauvaise tenue en présence de carburants	-Tenue chimique réduite par l'adjonction de plastifiants. -Nécessité d'antioxydants pour éviter l'oxydation des plastifiants et d'agents de blocage pour éviter la migration des plastifiants. -Non alimentaire. -Collage difficile

extrusion, formage, usinage, soudage HF.			
---	--	--	--

1.6. Matériaux composites et nanocomposite

1.6.1. Définition

Un matériau composite peut être défini comme une combinaison d'au moins deux matériaux différents à l'échelle macroscopique ou plusieurs matériaux non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion), l'assemblage final ayant des propriétés supérieures aux propriétés de chacun des matériaux constitutifs. On appelle maintenant de façon courante "matériaux composites" des arrangements de fibres, les renforts qui sont noyés dans une matrice dont la résistance mécanique est beaucoup plus faible. La matrice assure la cohésion et l'orientation des fibres, elle permet également de transmettre les sollicitations auxquelles sont soumises les pièces [22].

1.6.2. Nanocomposite

On appelle nanocomposite un système hétérophasé composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est de dimension nanométrique, dont la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme nanocomposite couvre un ensemble plus vaste de matériaux. [23], on distingue plusieurs types des nanocomposites :

- 1- Nanocomposite à argile polymère dont la matrice polymère contient une phase argileuse nanostructurée.
- 2- Nanocomposite à matrice métallique contenant au moins une phase métallique majoritaire.
- 3- Nanocomposite à matrice céramique contenant au moins une phase céramique majoritaire.

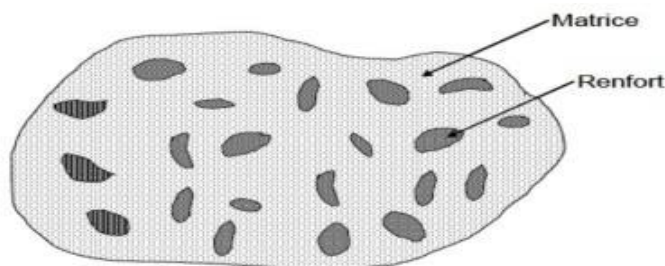


Figure 6: Matériaux composite [23].

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur les nanocomposite à base de polymère

1.6.3. L'INTERET D'INCORPORER LES NANO-OBJETS DANS LES POLYMERES

L'incorporation des nano-objets peut modifier les propriétés du matériau ; résistance mécanique, flexibilité/rigidité, propriétés thermiques, électriques, magnétiques... Du fait du faible prix au kg des nano-renforts et d'un procédé de fabrication très peu modifié, le coût global de revient d'un nanocomposite diffère très peu en général de celui de la matrice et ce, pour des améliorations de propriétés potentiellement importantes. Ensuite, la taille du renfort rend l'utilisation des nanocomposites intéressante pour de nombreuses applications qui nécessitent la transparence du matériau, un bon aspect de surface et une bonne tenue en température, comme par exemple dans l'optoélectronique et dans l'emballage alimentaire [24]. L'utilisation de nanocharges permet également la combinaison d'un faible poids avec de hautes performances. En effet, les grandes surfaces développées par les nanocharges confèrent aux nanocomposites un rapport poids/performance meilleur que celui des matériaux composites classiques.

1.7. Introduction aux nanoparticules

1.7.1. Définition d'une nanoparticule

Une nanoparticule est une entité composée de plusieurs millions d'atomes, formant une structure dont la taille est généralement comprise entre 5 et 200 nanomètres, voire de manière plus large, inférieure à 1 micromètre. Cette échelle nanométrique confère aux nanoparticules une surface spécifique extrêmement élevée, ce qui augmente considérablement la surface de contact entre les matériaux et, par conséquent, leur réactivité chimique [24].

À cette dimension, les nanoparticules présentent des propriétés inédites, souvent différentes de celles observées dans les matériaux massifs. Leurs tailles sont comparables à celles de certaines macromolécules biologiques, telles que les protéines, ou encore à celle des virus. Cette similitude dimensionnelle ouvre la voie à de nombreuses applications, notamment dans les domaines biomédical, pharmaceutique et environnemental [24].

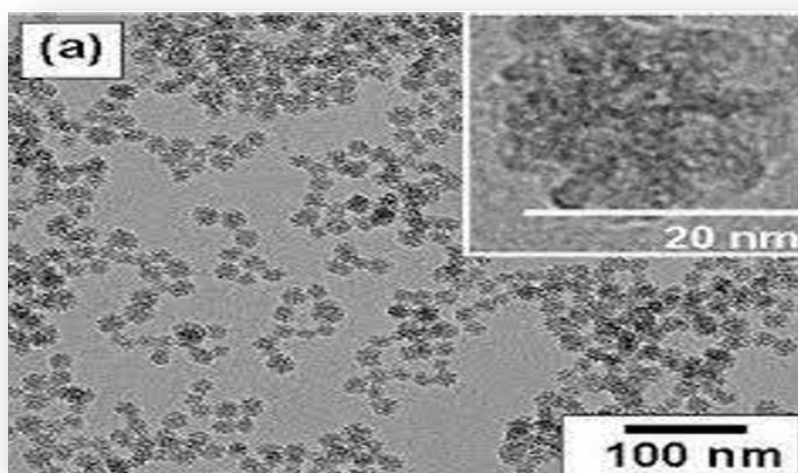


Figure 7: Microscopie de nanoparticule [24].

1.7.2. Différents types de nanoparticules

Les nanoparticules se distinguent des autres adjuvants par un taux d'incorporation beaucoup plus élevé et par un mode d'action plutôt physico-mécanique que chimique au sein de la matrice. Ces nanoparticules existent sous deux formes :

1.7.3. Nanoparticules organiques :

De nombreux polymères organiques courants peuvent être produits dans des dimensions nanométriques. Le chlorure de polyvinyle ou le latex ainsi produits, par exemple, peuvent être, dans certaines conditions, solubilisés ou modifiés chimiquement. Plusieurs de ces polymères organiques sont à même d'être préparés sous forme de nanofils, donnant lieu à leur utilisation dans l'élaboration de systèmes d'ultrafiltration en phase liquide ou gazeuse, ou comme senseurs notamment. Certaines nanofibres organiques biodégradables pourraient être utilisées en médecine pour la réingénierie tissulaire, la régénération osseuse ou encore pour contrôler le relargage de médicaments.

1.7.4. Nanoparticules inorganiques :

Les particules de taille nanométrique qui ont été faites à partir de différentes particules inorganiques donnent des propriétés améliorées aux matériaux composites. Différentes particules ont été employées pour préparer les nanocomposites de type polymère/particules inorganiques, telles que :

- Les nanoparticules des métaux (Al, Fe, Au, Ag, etc.).
- Les nanoparticules des oxydes (ZnO, SnO₂, CaCO₃, TiO₂, etc....).

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur les nanocomposite à base de polymère

- Les nanoparticules non métalliques. Le choix des nanoparticules dépend des propriétés thermiques, mécaniques, électriques et de l'application désirée des nanocomposites [20].

1.7.5. Propriétés des nanoparticules

- **Propriétés optiques des nanoparticules:** Les nanoparticules présentent des propriétés optiques uniques, notamment en raison du confinement quantique et de leur surface spécifique élevée. Par exemple, les nanoparticules métalliques comme le zinc ou l'aluminium montrent des résonances plasmoniques de surface qui modifient fortement l'absorption et la diffusion de la lumière [26].
- **Propriétés électriques:** Les nanoparticules peuvent considérablement améliorer les propriétés électriques des matériaux. Par exemple, l'incorporation de nanotubes de carbone (CNT) ou de nanofils métalliques dans des matrices polymères permet d'atteindre des seuils de percolation à très faible concentration, ce qui augmente significativement la conductivité électrique [27].
- **Les propriétés mécaniques :** des nanoparticules s'étendent de la superplasticité (ex : les matériaux constitués de zinc nanocristallin) à des résistances décuplées (ex : le renforcement de matrices par des nanotubes de carbone. En effet, la dureté de nanotubes de carbones multi-parois peut atteindre celle du diamant [28].
- **Les propriétés biologiques :** L'interaction des nanoparticules de façon particulière avec les systèmes biologiques (protéines, membranes, cellules) grâce à leur petite taille. L'utilisation thérapeutique des nanoparticules y a déjà une vingtaine d'années et continue de susciter des recherches actives dans ce domaine notamment dans la libération contrôlée de médicaments [29].

Certaines nanoparticules d'oxydes métalliques, ont la particularité d'absorber fortement les rayonnements ultraviolets (UV), dans les gammes UV-A et UV-B. Cette capacité est liée à leur structure électronique : ces matériaux possèdent une large bande interdite (gap énergétique) qui permet l'absorption de photons UV, empêchant ainsi ces derniers de pénétrer plus loin dans un matériau ou une surface. Grâce à cette propriété, ces nanoparticules sont largement utilisées comme agents de protection UV dans des applications variées, telles que

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur les nanocomposite à base de polymère

les écrans solaires, les revêtements protecteurs, les plastiques stabilisés aux UV ou encore certains composites. Par ailleurs, à l'échelle nanométrique, leur taille réduit leur diffusion de la lumière visible, ce qui les rend transparents tout en restant efficaces contre les UV, un atout majeur dans les applications esthétiques ou optiques [29].

1.7.6. Domaines d'application des nanoparticules

La capacité de contrôler la composition, la structure, les propriétés et les fonctions des matériaux à l'échelle nanométrique peuvent leur donner une diversité d'applications dans de nombreux domaines des utilisations en constante expansion. Une liste non exhaustive des usages peut se concevoir sur la base de leur composition chimique ou bien des domaines d'application. Les principaux domaines sont les suivants (**tableau 5**).

Tableau 5: Quelques nanoparticules et leurs applications majeures [29].

Nanoparticule	Symbole/Forme	Applications principales
Dioxyde de titane	TiO ₂	Photocatalyse, crèmes solaires, revêtements, cellules solaires
Argent	Ag	Antimicrobien, capteurs, encres conductrices
Nanotubes de carbone	CNTs	Composites renforcés, électronique, batteries, filtres
Oxyde de zinc	ZnO	Antibactérien, capteurs de gaz, UV, Photocatalyse
Or	AuNPs	Biocapteurs, imagerie médicale, catalyse, diagnostics rapides
Oxyde de cuivre(I)	ZnO	Photocatalyse, capteurs, cellules solaires, antimicrobien, semi-conducteur
Oxyde d'aluminium	Al ₂ O ₃	Revêtements protecteurs, céramiques, catalyse, biocompatibilité.

1.7.7. Oxydes métalliques

Les nanocristaux d'oxydes métalliques suscitent un vif intérêt en raison de leurs propriétés uniques, distinctes de celles des matériaux massifs. Grâce à leur rapport surface/volume élevé, ces nanocristaux possèdent une réactivité chimique améliorée, des caractéristiques électroniques distinctives et des propriétés optiques remarquables. Les nanoparticules d'oxydes métalliques sont reconnues comme des matériaux fonctionnels de grande valeur scientifique et technologique, offrant une diversité de structures et de propriétés qui couvrent presque tous les aspects de la science des matériaux et de la physique [30].

Leur présence est notable dans divers secteurs technologiques tels que la détection de gaz, la médecine, l'électronique, la céramique, ainsi que la conversion et le stockage d'énergie, sans oublier les revêtements de surface. Parmi les oxydes métalliques connus, on trouve notamment l'oxyde de zinc et l'dioxyde d'étain, qui jouent un rôle essentiel dans de nombreuses applications innovantes [31].

1.8. Généralités sur l'dioxyde d'étain SnO_2

1.8.1. Définition

L'dioxyde d'étain, également connue sous le nom dioxyde d'étain (SnO_2), est un composé chimique essentiel et abondant sur Terre. Ce solide blanc inodore, insoluble dans l'eau, est le deuxième oxyde métallique le plus présent dans la croûte terrestre, juste après la silice. Cette substance se décline en plusieurs formes naturelles, telles que la bayerite, la bohémite et le corindon [32].

1.8.2. Propriétés de l'dioxyde d'étain

L'dioxyde d'étain est un matériau aux propriétés remarquables, ce qui en fait un choix incontournable pour de nombreuses applications industrielles. Voici quelques-unes de ces propriétés :

- **Résistance à la chaleur** : Grâce à sa remarquable résistance thermique, l'dioxyde d'étain maintient sa stabilité structurelle et ses propriétés mécaniques même à des températures élevées, pouvant aller jusqu'à 2000 °C [33].
- **Rigidité et dureté élevées** : En tant que matériau céramique, l'dioxyde d'étain offre une rigidité et une dureté exceptionnelles. Elle est donc fréquemment employée dans

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur les nanocomposite à base de polymère

les outils de coupe et les revêtements anti-abrasion, où la résistance à l'usure est cruciale [34].

- **Isolant électrique** : L'dioxyde d'étain est un isolant électrique efficace, grâce à sa faible conductivité électrique. Elle est idéale pour les applications nécessitant une isolation, telles que les isolateurs et les substrats électroniques [35].
- **Résistance à la corrosion** : Ce matériau résiste bien à la corrosion chimique, en particulier contre les acides, ce qui le rend parfait pour les environnements corrosifs courants dans l'industrie chimique [36].
- **Transparence optique** : L'dioxyde d'étain, lorsqu'elle est produite sous forme transparente, est utilisée dans les applications optiques, y compris les fenêtres et composants optiques, notamment en raison de sa transparence aux rayons ultraviolets [37].

Les principales propriétés de l'dioxyde d'étain, données par la littérature sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 6: Propriétés principales de l'dioxyde d'étain [38].

Densité	6,95 g.cm ⁻³
Température de fusion	1630°C
Module d' Young	250-300 GPa
Résistance à la compression	3-5 GPa
Résistance au cisaillement	1,5 GPa
Conductivité thermique (20-1200°C)	10-70 W.m ⁻¹ .k ⁻¹

1.8.3. Applications de l'dioxyde d'étain

Grâce à ses diverses propriétés, cet alliage offre un large éventail d'applications. Parmi celles-ci, on peut citer [39] :

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur les nanocomposite à base de polymère

- **Propriétés chimiques** : Utilisation comme barrière anti-diffusion pour protéger le substrat contre un environnement hostile ou corrosif. Mécanique : Protection contre l'usure et l'érosion par des particules.
- **Propriétés thermiques** : Couche de protection thermique. Corrosion et oxydation : Protection de l'acier contre la corrosion à haute température.
- **Propriétés électroniques** : Couche de passivation, oxyde de grille, masquage en photolithographie.
- **Propriétés optiques** : Réalisation de guide d'onde optique dans le visible et l'infrarouge et protection des capteurs solaires.

1.8.4. Avantages et inconvénients d'SnO₂

Nous présentons ci-dessous quelques avantages et inconvénients d'SnO₂

Tableau 7:Avantages et inconvénient de l'dioxyde d'étainSnO₂ [40, 41, 42, 43, 44,45].

Avantages	Inconvénients
Haute résistance mécanique et dureté	Fragilité en cas de chocs ou de contraintes mécaniques élevées
Excellente résistance à la corrosion et à l'oxydation	Conductivité thermique relativement faible
Bonne stabilité thermique	Coût plus élevé par rapport à d'autres matériaux céramiques

1.8.5. Intérêts des nanoparticules de type SnO₂

- **Catalyse Industrielle** : Les matériaux innovants jouent un rôle crucial en tant que supports améliorant l'efficacité des catalyseurs. Ces supports optimisent les réactions chimiques, ce qui est essentiel pour des procédés industriels plus efficaces et écologiques [46].
- **Amélioration des Matériaux**: Ces matériaux renforcent les propriétés mécaniques et thermiques des composites. En intégrant ces matériaux, les composés deviennent plus

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur les nanocomposite à base de polymère

robustes et résistants aux conditions extrêmes, prolongeant ainsi leur durée de vie et leur performance [47].

- **Propriétés Physiques** Dotés d'une excellente résistance thermique et électrique, ces matériaux sont indispensables pour le développement de dispositifs électroniques et thermiques avancés. Leur utilisation garantit une performance fiable même sous des températures élevées et dans des environnements électriques exigeants [48].
- **Applications Environnementales:** Dans le domaine de la purification de l'eau, ces matériaux sont efficaces pour adsorber les polluants. Ils jouent un rôle clé dans la réduction des contaminants, contribuant ainsi à un environnement plus propre et à une consommation d'eau plus sûre [49].
- **Propriétés Optiques** : Ces matériaux peuvent modifier la transparence et filtrer les rayons UV, ce qui est essentiel pour des applications optiques avancées. Leur capacité à influencer la lumière en fait des choix idéaux pour l'industrie de l'éclairage et les dispositifs de protection solaire [50].
- **Nano-fluides** : Utilisés pour augmenter la conductivité thermique des liquides, ces matériaux innovants sont précieux dans les systèmes de refroidissement et autres applications thermiques. Ils permettent une gestion thermique plus efficace, essentielle dans de nombreux processus industriels [51].

1.9. Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc, est un composé chimique du zinc et de l'oxygène, dont la formule chimique est ZnO. Ce solide blanc se trouve naturellement sous la forme minérale. La formation influencée par la température et la pression partielle d'oxygène [52].



Figure 8:Oxyde de zinc ZnO[52] .

1.9.1. Propriétés du ZnO

Propriété structurale du ZnO : L'oxyde de zinc (ZnO) présente une structure cubique relativement simple. Cette structure peut être décrite comme une cellule cubique, caractérisée par une constante de réseau de 0,427 nm, où les atomes d'oxygène occupent les sommets. Dans ce réseau cristallin, chaque atome de zinc se coordonne avec un atome d'oxygène, [52].

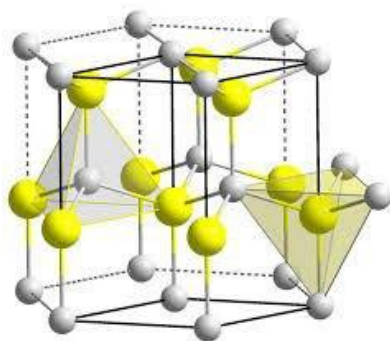


Figure 9:Structure cristalline de ZnO [52].

- a) Propriétés physiques de l'oxyde de zinc :** L'oxyde de zinc, connu pour sa couleur blanche distinctive, il est insoluble dans l'eau. Contrairement à la majorité des oxydes métalliques, ZnO est un semi-conducteur. Sa bande d'énergie interdite directe varie entre 1,9 et 2,1 eV. Ce composé peut être synthétisé par différentes méthodes, telles que l'oxydation thermique, l'oxydation anodique, le dépôt par pulvérisation, et la déposition électrochimique. Les propriétés électriques de l'oxyde de zinc dépendent largement de la méthode de préparation employée, influençant ainsi la résistivité [53]. Pour plus de détails sur ses propriétés physiques, consultez le **tableau (1.8)** ci-dessous:

Tableau 8 :Propriétés physiques de ZnO [52] .

Propriété	Valeur
Densité	5,61
Masse moléculaire (g.mol ⁻¹)	81.38
Point de fusion (°C)	1975
Masse de la bande de conduction	0.24

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur les nanocomposite à base de polymère

Masse de la bande de valance	0.59
Langeur de liaison Cu-O (Å)	1.97
Langeur de liaison O-O(Å)	3.25
Langeur de liaison Cu-Cu(Å)	3.20
Energie de band interdit(Eg) (eV)	3.3

1.9.2. Applications de l'oxyde de zinc ZnO

Les applications de ZnO se concentrent principalement sur le secteur de la photovoltaïque et de l'électronique. Grâce à sa bande interdite, ce matériau est idéal pour des usages liés à la photoconduction, ainsi que pour des photo-électrodes dans les cellules solaires. Il trouve sa place dans de nombreux domaines technologiques en raison de son inertie chimique, de sa stabilité exceptionnelle, de son faible coût de production et de ses excellentes propriétés électriques. Ces caractéristiques font du ZnO un choix attractif pour l'innovation technologique et les développements en énergie solaire [52].

1.9.3. Intérêts des nanoparticules de type ZnO

- **Énergie solaire :** Les matériaux à base de pérovskite sont utilisés comme couche de transport de trous dans les cellules solaires et comme photocathode pour la conversion de l'énergie solaire, grâce à leurs excellentes propriétés semi-conductrices et leur large bande interdite [53].
- **Photocatalyse:** Ces matériaux sont très efficaces pour la dégradation des polluants, la réduction du CO₂, et la production d'hydrogène par photolyse de l'eau sous lumière solaire [54].
- **Capteurs:** Utilisés dans des capteurs de gaz et des biosenseurs, ils sont particulièrement adaptés à la détection de gaz toxiques et de biomolécules en raison de leur haute sensibilité [55].
- **Propriétés antibactériennes et antifongiques :** Grâce à une activité antimicrobienne élevée, ces matériaux sont idéaux pour la désinfection, la purification de l'eau, et comme agents antifongiques [56].

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur les nanocomposite à base de polymère

- **Encres conductrices et électronique flexible** : Ils sont intégrés dans les encres conductrices pour l'impression de circuits électroniques flexibles et la fabrication de mémoires résistives [57].
- **Batteries et supercondensateurs**: En tant que matériaux actifs dans les batteries lithium-ion et sodium-ion et dans les supercondensateurs, ils améliorent significativement les performances énergétiques.
- **Coloration et textile** : Utilisés pour la coloration antibactérienne des fibres textiles.
- **Non-toxicité et coût réduit** : Issus de matériaux abondants, non toxiques et économiques, ces matériaux sont de plus en plus adoptés dans l'industrie.

1.10. Méthodes d'une dispersion des nanoparticules dans une matrice polymère

Généralement, trois méthodes sont utilisées pour disperser les particules dans des matrices polymères (figure 10), dans notre préparation on a utilisé la méthode de mélange direct (microparticules renforcements).

- **Mélange direct de microparticules de polymère et de métal** : dans cette méthode, les nanoparticules de polymère et de métal sont directement combinées avec le polymère et intimement mélangées pour assurer une dispersion uniforme [58] (**Figure 10**).
- **Solution de monomère puis polymérisation** [59]: les polymères et nanoparticules métalliques sont mélangés en solution avec une solution de polymère ou de monomère puis polymérisés. Cette approche permet un contrôle précis de la dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère en ajustant les conditions de la solution et du processus de polymérisation (**Figure 10**).
- **Formation directe de nanoparticules au sein des polymères** [60] : dans ce processus, les nanoparticules sont créées à l'intérieur de la matrice polymère elle-même, pour assurer une distribution uniforme et une intégration directe dans la structure polymère (**Figure 10**).

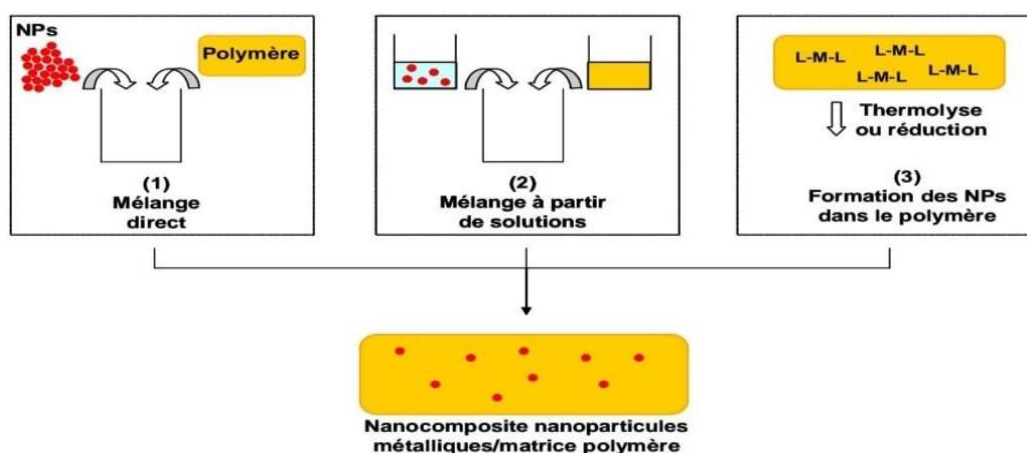


Figure 10: Principales voies d'obtention de nanocomposites à base de nanoparticules métalliques et de polymère.

1.11. Propriétés des composites hybrides : oxydes métalliques/polymères

- **Propriétés mécaniques :** L'ajout d' SnO_2 dans PET augmente le module de flexion, renforçant la rigidité du composite. La combinaison avec PVC peut aussi améliorer la résistance mécanique globale grâce à la synergie entre les polymères et les oxydes [61].
- **Propriétés optiques :** L'incorporation d' SnO_2 entraîne une diminution de la bande interdite optique (Optical band gap), ce qui peut améliorer les propriétés optoélectroniques du composite. ZnO , étant qu'oxyde semi-conducteur, peut également modifier les propriétés optiques et électriques, apportant des fonctionnalités comme la conductivité ou l'absorption spécifique dans le visible [62].
- **Propriétés électriques :** L'ajout d' SnO_2 améliore les caractéristiques électriques du composite, ce qui est intéressant pour des applications dans l'électronique ou l'optoélectronique. ZnO peut contribuer à la conduction électrique ou à la photo activité selon sa dispersion et son interaction avec la matrice polymère [63].
- **Compatibilité et dispersion :** Le mélange PVC/PET permet de moduler les propriétés physico-chimiques du composite, notamment la compatibilité entre phases, la stabilité mécanique et la résistance chimique. Le contrôle de la dispersion des nanoparticules d' SnO_2 et ZnO dans cette matrice est crucial pour optimiser les performances [64].

1.12. Revues bibliographiques

- Dans son étude, Taha (2018) s'est intéressé à l'effet de l'incorporation de nanoparticules d'oxyde d'étain (SnO_2) sur les propriétés optiques de films de chlorure de polyvinyle (PVC). Les films ont été préparés par la méthode du dépôt en solution (solution casting), en utilisant différentes concentrations de nanoparticules (0 %, 2 %, 4 % et 6 % en poids). Les nanoparticules utilisées avaient une taille moyenne d'environ 10 nm. Après la préparation, les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD) pour étudier leur structure cristalline, microscopie électronique à balayage (SEM) pour observer la surface, et spectroscopie UV-Vis pour analyser leur comportement optique. Les résultats ont montré que l'ajout d' Al_2O_3 réduit la bande interdite (E_g) du matériau, ce qui indique une plus grande facilité de transition des électrons entre les bandes. En parallèle, l'énergie d'Urbach (EU) augmente, traduisant une augmentation du désordre dans le matériau. D'autres paramètres comme l'indice de réfraction, le constant diélectrique, la susceptibilité optique non linéaire ($\chi(3)$) et l'indice de réfraction non linéaire (n_2) ont également augmenté avec la concentration en Al_2O_3 . Enfin, l'auteur a étudié des grandeurs liées à la dispersion, comme la dispersion de la vitesse de groupe (GVD) et la dispersion du troisième ordre (TOD), qui ont montré une forte dépendance à la teneur en nanoparticules. Ces résultats montrent que les films PVC/ Al_2O_3 sont des matériaux prometteurs pour des applications dans les dispositifs optoélectroniques, les capteurs optiques, et les technologies à base de lasers ultrarapides [65].
- Gandhe et Sannakki explore les effets de l'ajout d'oxyde d'étain (Al_2O_3) sur les propriétés mécaniques et thermiques du polymère PET. Les films composites ont été préparés avec différentes proportions d' Al_2O_3 (10 %, 30 %, 40 % et 60 %) et analysés avant et après irradiation électronique à 100 kGy. Les résultats montrent que le module de Young augmente avec la teneur en Al_2O_3 , ce qui indique une amélioration de la rigidité. La résistance à la traction atteint un maximum à 30 %, mais diminue au-delà. Côté thermique, l'irradiation provoque une perte de masse plus importante et une légère baisse de la température de fusion. En résumé, l'ajout d' Al_2O_3 améliore les propriétés mécaniques du PET, mais l'irradiation affecte sa stabilité thermique [66].
- Dans le travail de Zahra Gholizadeh, Maryam Aliannezhadi, Mehrdad Ghominejad, Fatemeh Shariatmadar Tehrani présente la synthèse de nanoparticules de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec

Chapitre I : Aperçu bibliographique sur les nanocomposite à base de polymère

une surface spécifique élevée, obtenues par une méthode simple et économique de co-précipitation en utilisant du bicarbonate d'ammonium. Les auteurs ont étudié l'effet de différentes concentrations du précipitant sur les propriétés structurales, morphologiques et optiques des nanoparticules. Les résultats montrent que les particules obtenues sont sphériques, de taille nanométrique (19–23 nm) et possèdent une surface spécifique allant jusqu'à 317 m²/g. Ces nanoparticules ont montré une capacité remarquable à éliminer les ions Cu²⁺ de l'eau, atteignant une efficacité de 98,2 % même en milieu acide, ce qui en fait un excellent candidat pour le traitement des eaux polluées par les métaux lourds [67].

- Dans le cadre de notre étude sur les films polymériques, l'intégration de nanoparticules d'oxyde de zinc (Cu₂O) dans des matrices à base de PET et PVC s'est révélée particulièrement prometteuse. Dans le travail qui a été fait par A. Singh, B. Zhang, C. Lee, ils ont montré que ces nanocomposites présentent des propriétés mécaniques améliorées, notamment en résistance à la traction et en stabilité thermique, grâce à une bonne interaction entre le Cu₂O et les groupes fonctionnels des polymères, tant que la dispersion des nanoparticules reste homogène. Sur le plan optique et électronique, l'incorporation du Cu₂O permet de réduire l'énergie de gap optique et d'augmenter l'absorption dans le domaine visible, ce qui les rend adaptés aux applications photovoltaïques. De plus, les films PET/PVC dopés au Cu₂O ont démontré une activité antimicrobienne efficace contre des bactéries pathogènes, tout en maintenant une faible cytotoxicité. Néanmoins, la maîtrise de la dispersion des charges et la stabilité chimique du Cu₂O dans le temps restent des enjeux majeurs à surmonter pour garantir une performance durable. Cette revue met ainsi en évidence l'intérêt croissant pour ces nanocomposites multifonctionnels, à la croisée des domaines de l'électronique, de l'énergie et du biomédical [68].

Partie II : Aspects expérimentaux

Chapitre II : Matériels et Méthodes

Chapitre II : Aspects expérimentaux

2.1. Introduction

L'incorporation de l' SnO_2 et de ZnO en tant que charges dans les films PET/PVC peut apporter des améliorations significatives en termes de résistance mécanique, de stabilité thermique et de comportement vis-à-vis de la dégradation photochimique.

Cette partie pratique vise principalement à préparer et à analyser des films PET/PVC composites qui contiennent des monoxydes d' SnO_2 et ZnO . Dans un premier temps, une description des matériaux, des produits chimiques et les méthodes utilisées pour l'élaboration de ces films sont présentées. Dans un second temps, nous effectuons une série d'analyses physico-chimiques, et morphologiques afin de caractériser les différents films et d'évaluer les effets d'addition des mono-oxydes sur les propriétés des films PET/PVC.

Enfin, ces analyses permettent de mieux comprendre les interactions entre le PET/PVC et les additifs (SnO_2 et ZnO) afin de déterminer les améliorations apportées par ces additifs dans les contextes de filtration et de protection contre les rayons UV.

2.2. Matériaux et méthodes

Les matériaux et les produits utilisés pour la réalisation de la partie expérimentale, sont présentés comme suit :

2.2.1. Choix de la matrice utilisée

Le mélange de polymère utilisé dans la confection des films composites est le **PVC** et le **PET**, sont de haute pureté, avec des propriétés physico-chimiques illustrées dans le tableau (9) :

Tableau 9: Propriétés physico-chimiques de PVC et PET [69].

Propriétés	PVC	PET
Apparence	Poudre blanche	Granulé blanche
Masse molaire moyen (g/mol)	62.5	192,17
Densité à 20°C (g/cm ³)	1.4	1.38

Point de fusion (°C)	160-180	200
Carbone (%)	38.54	62,5
Hydrogène (%)	4.93	4,2

2.2.2. Solvant

Le solvant est le fluide dans lequel le PET/PVC se solubilise pour créer des solutions filmogènes à des rapports (Solide / Solvant) bien déterminés et contrôlés.

Le Tétrahydrofurane (THF) de formule brute C_4H_8O fourni par Merck est utilisé pour élaborer les films PET/PVC, ce solvant est incolore, très volatil, d'odeur éthérée, miscible dans l'eau, avec d'autres propriétés présentées dans **le tableau (2.4)** :

Tableau 10: Propriétés physico-chimiques de THF [70].

Propriétés	Valeurs
Masse molaire (g/mol)	72,11
Densité (g/cm³)	0,89
Point de fusion (°C)	-108,44
Point d'ébullition (°C)	65 - 66

2.3.Élaboration des films en PET/PVC

2.3.1. Méthode de coulée des solvants

La méthode de coulée des solvants, également appelée méthode d'évaporation du solvant, est une technique de fabrication de films minces à partir de solutions de polymères. Dans la figure (16) nous avons schématisés les différentes étapes essentielles de la méthode de coulée des solvants :

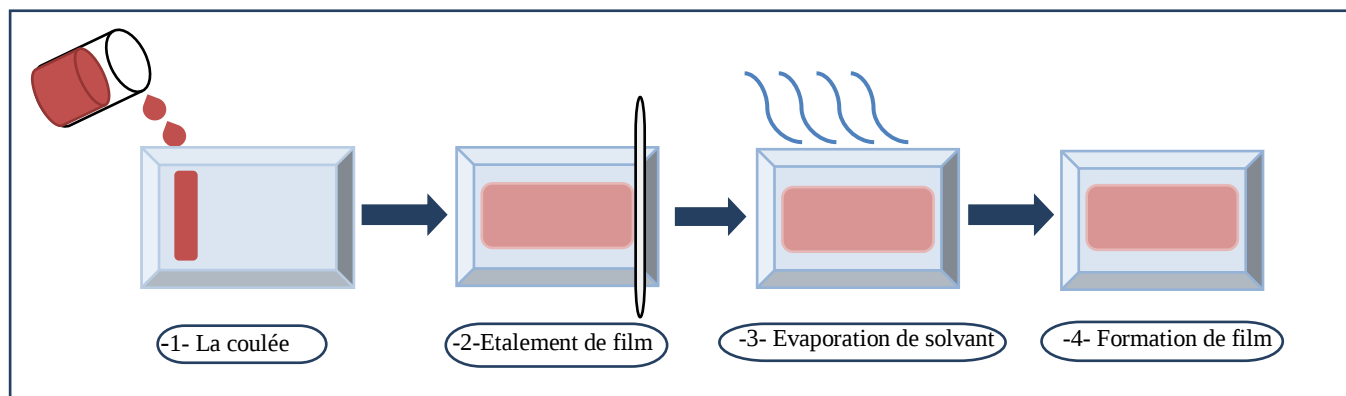


Figure 11: Méthode de coulée des solvants [71].

Les bénéfices de cette technologie incluent une distribution homogène de l'épaisseur, une meilleure pureté optique et une brume très faible. La direction optique est presque isotrope et les films présentent une planéité et une stabilité dimensionnelle remarquables [69].

2.3.2. Préparation de film

Pour élaborer notre film on doit suivre les étapes suivantes :

- 1- Dissoudre le PVC et le PET dans le Tétrahydrofurane (THF) à une concentration optimale avec le changement du pourcentage de polymère à chaque fois sous agitation constante à température 45°C pour accélérer la procédure, l'agitation doit se poursuivre jusqu'à ce que le mélange de PET/PVC soit totalement dissous, créant ainsi une solution homogène. La concentration de la solution dépend du type de polymère et de la méthode de fabrication du film. Certaines conditions expérimentales ont été optimisé en jouant sur des rapports (Solide / Solvant) bien déterminé et contrôlée pour avoir des meilleurs résultats.
- 2- Après l'agitation, une surface propre et plane doit être préparée, telle qu'une boîte de pétri, en la nettoyant avec un solvant et en la séchant.
- 3- Lorsque le mélange est totalement homogène, la solution de polymère doit être versée sur les boîtes de pétri préparée. La solution doit être versée lentement pour éviter la formation de bulles d'air et pour assurer une répartition uniforme de la solution sur la surface.
- 4- Coulé de manière homogène la solution de polymère sur la surface de boîte de pétri. Cette étape est importante pour obtenir un film mince et homogène.

- 5- Laisser évaporer le solvant à température ambiante ou à une température contrôlée pour permettre au film de se former. La vitesse d'évaporation dépend du solvant utilisé et des conditions environnementales, telles que la température ambiante et l'humidité.
- 6- Une fois que tout le solvant a évaporé. Dans un bain de l'eau distillé le film mince peut être retiré de la surface en immergeant totalement la boîte pétrie dans l'eau. Après quelques secondes le film est totalement décollé de la boîte et peut être utilisé pour diverses applications après un séchage à l'aire libre.

La méthode de coulée des solvants est largement utilisée dans la production de films minces pour les applications de revêtement, d'électronique, de capteurs et d'autres domaines de recherche. Cette technique permet de produire des films minces de manière relativement simple et économique, avec une grande variété de polymères et de solvants disponibles



Figure 12: Film de PET/PVC.

Les additifs doivent être préparés :

- 1- Pour SnO_2 et ZnO afin d'optimiser le pourcentage ou le rapport massique $(\text{PET}+\text{PVC}/\text{SnO}_2)$ et $(\text{PET}+\text{PVC}/\text{ZnO})$ des quantités nécessaires sont préparées pour obtenir des meilleures concentrations dans le composite final. les deux matrices suivantes présentent le différent pourcentage a préparés :

Matrice en présence de ZnO

20%PVC +80%PET+ 5% ZnO
50%PVC +50% PET + 5% ZnO
80%PVC +20% PET + 5% ZnO
20%PVC +80% PET + 10% ZnO
50%PVC +50% PET + 10% ZnO
80%PVC +20% PET + 10% ZnO
50%PVC +50% PET + 15% ZnO
20%PVC +80% PET + 15% ZnO
80%PVC +20% PET + 15% ZnO

Matrice en présence d'SnO₂

20%PVC +80% PET +5% SnO₂
50%PVC +50% PET + 5% SnO₂
80%PVC +20% PET + 5% SnO₂
20%PVC +80% PET+10% SnO₂
50%PVC +50% PET + 10% SnO₂
80%PVC +20% PET + 10% SnO₂
20%PVC +80% PET + 15% SnO₂
50%PVC +50% PET + 15% SnO₂
80%PVC +20% PET +15% SnO₂

- 2- Pour la dispersion des additifs dans la solution de PET/PVC, Ajouter les oxydes (SnO₂ et ZnO), chacun à leur tour, dans la solution de PET/PVC dissoute dans le THF.
- 3- Pour mélanger chaque matrice, il est recommandé d'utiliser un agitateur magnétique pendant une durée de temps, afin de garantir une dispersion homogène des particules dans la solution de PET/PVC.
- 4- Pour améliorer la dispersion des particules, soumettre la solution contenant les additifs à un bain à ultrasons (type : BRANSON 2800). Cela aide à briser les agglomérats et à obtenir une meilleure dispersion.



Figure 13: Bain à ultrasons Branson 2800.

La dispersion représente le degré de cohésion du renfort, et la distribution représente l'uniformité (ou répartition spatiale) du renfort dans le film composite) [72].

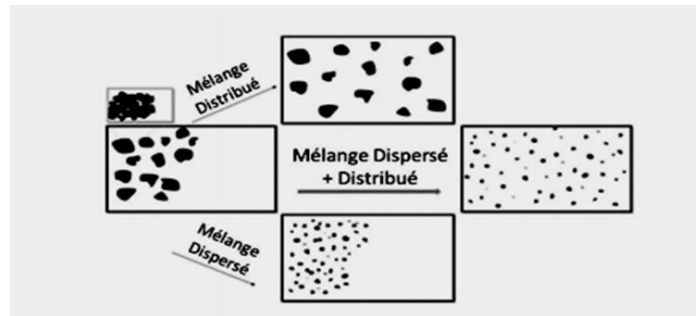


Figure 14: Distribution et dispersion [73].

- 5- Examiner de manière visuelle l'uniformité de la solution. Il faut qu'elle soit homogène sans qu'il y ait sédimentation des particules.
- 6- Verser la solution de PET/PVC composite (la matrice) sur une boîte de pétri propre. Couler la solution uniformément pour obtenir une épaisseur de film uniforme.
- 7- Laisser le solvant s'évaporer à température ambiante pendant 24 heures. Cette étape permet au film de commencer à se solidifier tout en minimisant les défauts de surface.
- 8- Après le séchage initial, transférer les films dans une étuve ventilée et les sécher à une température précise pour éliminer toute trace résiduelle de solvant THF.
- 9- Après avoir terminé le séchage, dans un bain de l'eau distillée le film mince peut être facilement retiré de la surface en immergeant totalement la boîte de pétri dans l'eau. Après quelques secondes le film est totalement décollé de la boîte et peut être utilisé pour diverses applications après un séchage à l'aire libre.



Figure 15: Décollage de film PET /PVC dans un bain de l'eau distillée.

2.4.Caractérisation et méthodes analytiques

2.4.1. DLS (Diffusion Dynamique de la Lumière)

La DLS est une technique qui mesure le mouvement brownien (mouvements aléatoires) des particules dans un liquide. Grâce à ça, elle permet de calculer leur taille hydrodynamique, donc La DLS mesure comment les nanoparticules diffusent la lumière quand elles bougent dans un liquide, pour en déduire leur taille moyenne.

- Principe de fonctionnement

1. Un laser éclaire les particules en suspension.
2. Les particules diffusent la lumière dans toutes les directions.
3. Cette diffusion fluctue avec le temps (car les particules bougent !).
4. Un détecteur mesure ces fluctuations à un certain angle (souvent 90° ou 173°).
5. Un logiciel analyse ces fluctuations pour donner :
6. Le coefficient de diffusion D .
7. Puis la taille des particules via l'équation de Stokes-Einstein

2.4.2. Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique analytique puissante qui est devenue un outil essentiel dans divers domaines scientifiques, notamment la chimie, la biochimie et la médecine. Cette technique est basée sur l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique dans les régions ultraviolette et visible du spectre. En mesurant l'absorption de la lumière par des molécules, des ions ou des complexes, la spectroscopie UV-Visible fournit des informations précieuses sur les transitions électroniques au sein de ces espèces, ce qui permet d'identifier, de quantifier et de caractériser un large éventail de composés.



Figure 16: Shimadzu- UV 1800.

2.4.2.1.Principe de la spectrophotométrie UV-visible

Le principe de la spectroscopie UV-visible est basé sur l'interaction entre la lumière et les molécules d'un échantillon. Ainsi, un rayon d'une longueur d'onde sélectionnée est passé à travers une cuve contenant la solution à étudier (figure 17). On peut déterminer si les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux.

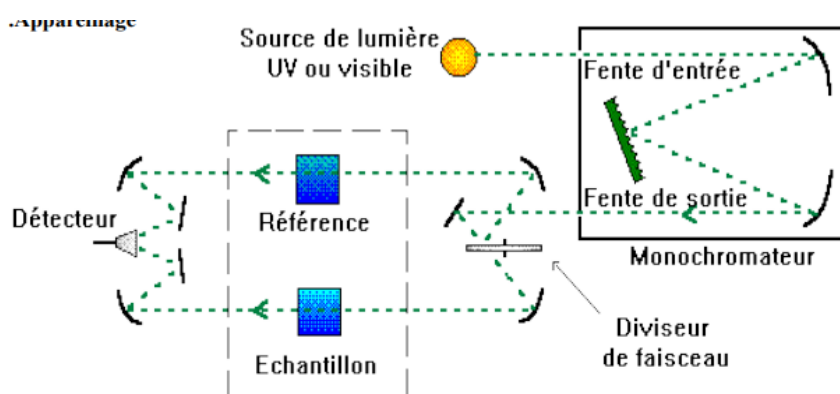


Figure 17: Principe d'un spectrophotomètre.

Lorsqu'une molécule est irradiée par une radiation électromagnétique dans la région UV-visible, les électrons de la molécule peuvent être excités, passant d'un état d'énergie plus bas un état d'énergie plus élevé.

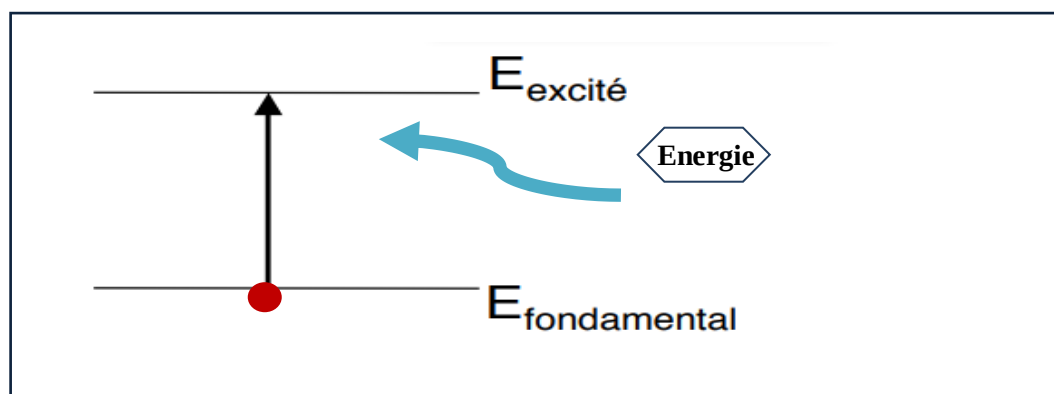


Figure 18: Transition entre l'état fondamental et l'état excité.

Cette excitation électronique se produit lorsque l'énergie de la lumière incidente correspond exactement à la différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie électroniques dans la molécule. La loi décrivant l'absorption d'énergie est :

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

- ✓ **h** : Constante de Planck = $6,63 \cdot 10^{-34}$ Js.
- ✓ **U**: Fréquence.
- ✓ **C**: Vitesse de la lumière.
- ✓ **λ** : Longueur d'onde.

Le passage De faisceau lumineux par la cellule de mesure pour des faibles concentrations valide la loi de Beer Lambert qui est donnée comme suite:

$$A = \epsilon lc = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

- ✓ **ϵ** : Coefficient d'absorption.
- ✓ **l**: Parcoursoptique (cm).
- ✓ **C** : Vitesse de la lumière.
- ✓ **T** : Transmittance.

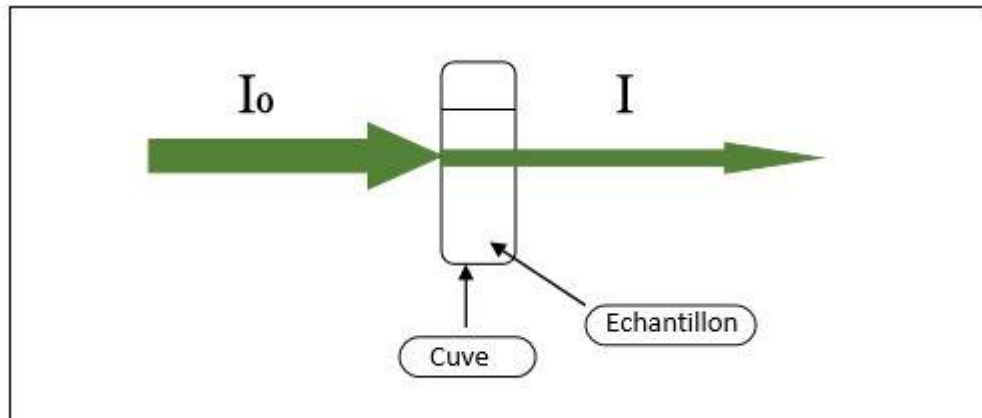


Figure 19: Passage de faisceau lumineux par la cuve.

2.4.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique d'analyse chimique qui utilise l'interaction entre la lumière infrarouge et la matière pour identifier et caractériser les molécules.



Figure 20: Shimadzu FTIR-8900.

2.4.3.1.Principe de la spectroscopie infrarouge

Une liaison chimique dans une molécule peut être vue comme un ressort lié à deux masses. Une liaison peut être mise en vibration par l'absorption d'un rayonnement infrarouge si la fréquence correspond à la fréquence de résonance de la liaison.

La fréquence de vibration dépend de la liaison (simple, double, triple), de la masse des atomes et de l'emplacement de la liaison dans la molécule. Lorsque la fréquence d'une vibration spécifique est égale à la fréquence du rayonnement IR dirigé sur la molécule, la molécule absorbe l'énergie et une bande d'absorption apparaît sur le spectre.

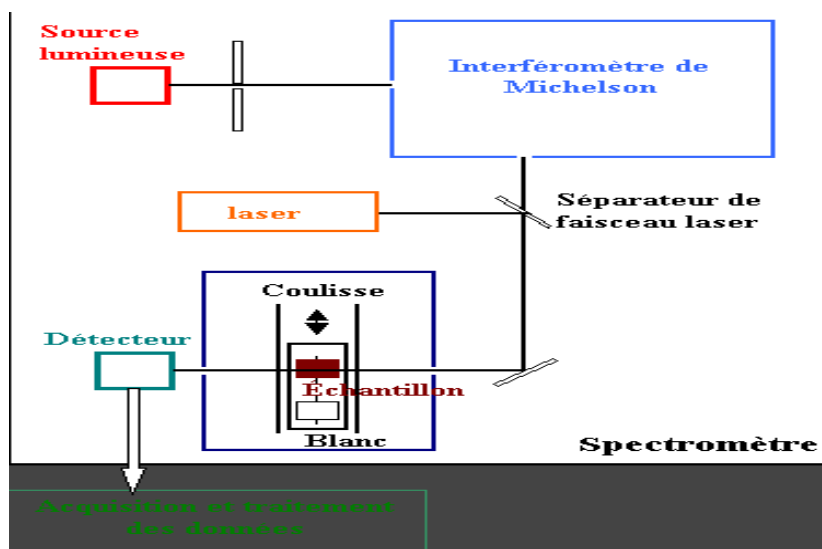


Figure 21:Un organigramme qui explique la technique d'absorption.

2.4.4. Photodégradation des films

La boîte de photo dégradation est un dispositif spécialement conçu pour simuler et accélérer le processus de dégradation des matériaux sous l'effet de la lumière UV. Cette boîte,

conçue pour garantir une exposition uniforme aux rayons ultraviolets, est munie des caractéristiques suivantes :

- **Boîte fermée** : La boîte est hermétiquement fermée (figure 22) pour empêcher toute interférence lumineuse externe.
- Lampe UV, 312 nm.
- Puissance de 6w.



Figure 22:valise de photo dégradation.

Cet appareillage permet une évaluation contrôlée et répétable de la photo dégradation du film sous l'influence des rayons UV, facilitant ainsi l'analyse des modifications chimiques et physiques du matériau.

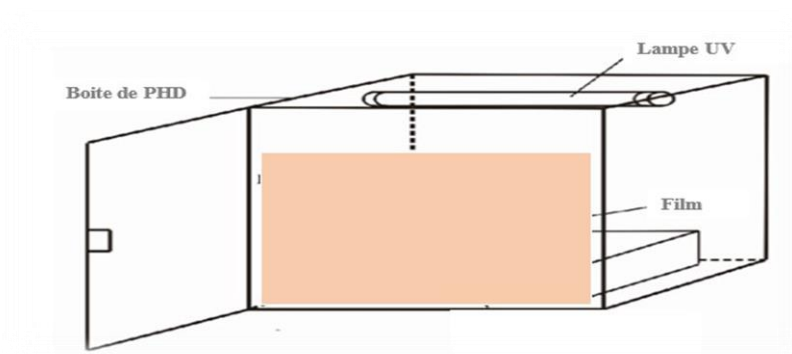


Figure 23: Schéma de la boîte de la photo dégradation.

2.4.5. Microscope optique

Le microscope est un instrument optique qui donne une image grandie d'un objet en général transparent. Il est constitué d'un banc optique dont une partie se trouve devant l'objet : l'éclairage, l'autre partie derrière l'objet pour l'observation. Ce banc doit être rigide et posséder tous les organes de centrage des pièces optiques.



Figure 24 : Microscope optique BIOBASE BK5000.

Rhéomètre

Le rhéomètre est un instrument de mesure permettant d'étudier le comportement rhéologique des matériaux, notamment leur réponse à des sollicitations mécaniques. Il est particulièrement utilisé pour caractériser les propriétés viscoélastiques des films polymères. L'appareil applique une contrainte ou une déformation contrôlée au matériau et mesure sa réponse en fonction du temps, de la température ou de la fréquence.

Le rhéomètre se compose généralement d'un système de géométrie (plaques parallèles, cône-plan, etc.) dans lequel on place l'échantillon. Un dispositif de contrôle thermique permet de réaliser des analyses à température constante ou variable.

Grâce au rhéomètre, on peut obtenir des grandeurs comme le module de stockage (G'), reflétant la partie élastique du matériau, et le module de perte (G''), associé au caractère visqueux. Ces paramètres permettent d'évaluer la souplesse, la rigidité ou encore la stabilité mécanique d'un film polymère



Figure 25 : Rhéomètre Anton Paar MCR 302.

2.4.6. Energie de GAP

L'énergie de gap (E_g) des échantillons élaborés a été déterminée à partir des spectres d'absorption UV-Visible enregistrés à l'aide du spectrophotomètre UV-1800 Shimadzu. L'analyse a été réalisée en traçant la courbe de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de l'énergie photonique $h\nu$, selon la méthode de Tauc.

Le calcul de l'énergie de gap (E_g) à partir de la méthode de Tauc est une technique courante pour déterminer la bande interdite d'un matériau à partir de données d'absorbance UV-Visible

La relation de Tauc est :

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

- α : Coefficient d'absorption (en cm^{-1}).
- $h\nu$: Energie des photons (en eV).
- A : Constante.
- E_g : Energie de gap.

Ensuite on convertit l'absorbance (a) en coefficient d'absorption (α) :

$$\alpha = \frac{2.303 \times A}{d}$$

- A = absorbance mesurée

- **d** = épaisseur du film en cm

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda \text{ (ennm)}}$$

Après on calcule $h\nu$ pour chaque longueur d'onde donnée expérimentalement:

La valeur de l'énergie de gap a été extrapolée à partir de la portion linéaire de la courbe en utilisant l'équation de la droite **y=ax+b**, où l'intersection avec l'axe des abscisses donne E_g .

Chapitre III : Résultats et discussion

Chapitre III : Résultats et discussion

3.1. Apparence visuelle des Polycomposite (PC) et de Polynanocomposite (PNC)

3.1.1. Polycomposite 20%PET/80% PVC

Le PC (film) 20%PET/80% PVC est transparent (figure 26). Il présente une haute clarté, sans opacité visible, et une surface lisse et uniforme. L'épaisseur du film est consistante sur toute la surface, ce qui reflète une distribution homogène du matériau. Ce film est caractérisé par une transparence notable, ce qui le rend adapté aux applications qui requièrent une grande clarté optique.

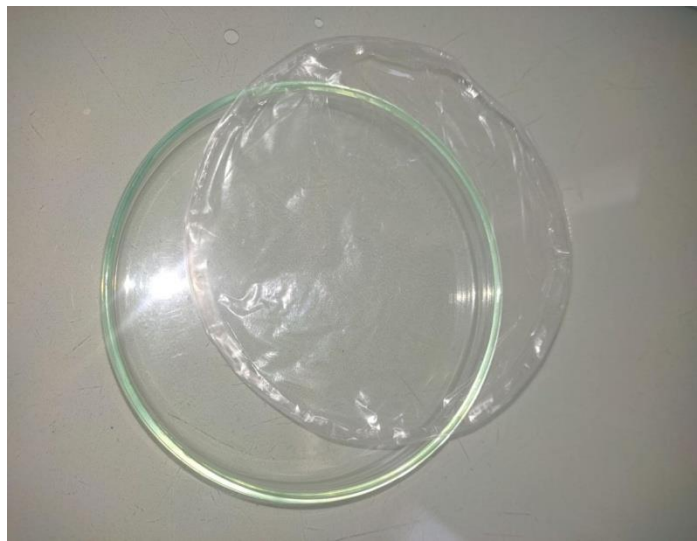


Figure 26: PC (film) 20%PET/80% PVC.

3.1.2. Polynanocomposite 20%PET/80% PVC /5 SnO₂

Le film 20%PET/80% PVC/5%SnO₂ aussi transparent (figure 27) Il est relativement opaque, ne permettant pas la transmission de la lumière, ce qui peut être avantageux pour des applications nécessitant une protection contre la lumière. La surface du film est lisse. L'épaisseur du film reste uniforme, avec de légères variations possibles dues à l'incorporation des particules.



Figure 27: PNC 20%PET/80% PVC/5SnO₂.

3.1.3. Polynanocomposite 20%PET/80% PVC/15ZnO

Le PNC 20%PET/80% PVC/15ZnO est translucide avec une teinte un peu blanche, résultant de la dispersion des particules de ZnO. Ce film est semi-transparent (figure 28), permettant une certaine transmission de la lumière mais diffusant légèrement celle-ci. La surface est lisse et homogène, sans imperfections visibles, indiquant une bonne compatibilité et dispersion des microparticules de ZnO dans la matrice polymère. L'épaisseur du film est consistante, démontrant une bonne intégration des particules dans le film.



Figure 28: PNC 20%PET/80% PVC/15% ZnO.

3.2. Caractérisation des nanoparticules

3.2.1. Mesure de la taille des nanoparticules par la DLS

- **Nanoparticule SnO₂:** Les résultats obtenus indiquent que les particules ont une taille moyenne de **220,2 nm**, ce qui correspond à des nanoparticules, bien que cette taille dépasse légèrement la limite classique de 100 nm. En effet, dans la littérature scientifique et selon certaines normes (ISO/TS 80004) [90], une particule peut encore être considérée comme une nanoparticule jusqu'à 100–1000 nm si elle présente des propriétés spécifiques au nano-monde (réactivité, surface spécifique, comportement en suspension, etc.).

Malgré une taille moyenne bien centrée, l'indice de polydispersité très élevé (**PI $\approx$ 8,592**) indique une distribution hétérogène, typique d'un échantillon où coexistent des nanoparticules individuelles et des agrégats. Cela peut résulter d'une dispersion incomplète ou d'une agglomération post-sonication.

L'analyse DLS confirme que l'échantillon est constitué de nanoparticules **SnO₂**, avec une taille moyenne de **220,2 nm**. Toutefois, la forte polydispersité suggère la présence d'agrégats qu'il serait utile de réduire par une amélioration du protocole de dispersion (sonication plus longue ou plus intense, ajout de dispersants, etc.). Une meilleure maîtrise de la taille permettrait une utilisation plus efficace dans les applications cibles telles que les nanocomposites polymères ou les films fonctionnels.

- **Nanoparticule ZnO:**

L'analyse DLS confirme aussi que l'échantillon de (**ZnO**), présente une taille moyenne de **223 nm**. Toutefois, la forte polydispersité observée indique la formation probable d'agrégats, ce qui limite l'uniformité de la suspension colloïdale. Une optimisation du protocole de dispersion, par exemple via une sonication plus prolongée ou l'utilisation de dispersants adaptés, permettrait d'améliorer la stabilité et l'homogénéité du système. Une meilleure maîtrise de la taille des nanoparticules serait bénéfique pour leurs performances dans les applications visées, notamment dans les nanocomposites polymères, les dispositifs optoélectroniques.

3.3. Caractérisation des PC et PNC (films) par IR

3.3.1. Caractérisation de PC (film) 20%PET/80% PVC

Le spectre IR de PC (film) pour le mélange de 20%PET/80% PVCà son états pur illustré dans la figure (29) montre les pics identifiants les liaisons suivantes :

1. Zone 3100–2800 cm^{-1} : vibrations C–H

~2950 cm^{-1} (PVC) : Bande d'étirement des liaisons C–H aliphatiques.

~3050 cm^{-1} (PET) : Bande d'étirement des liaisons C–H aromatiques du cycle benzénique.

Remarque : La présence de pics dans cette région confirme les chaînes carbonées issues des deux polymères.

2. Zone 1750–1700 cm^{-1} : vibration C=O (carbonyle)

~1710 cm^{-1} (PET) : Bande intense due à l'étirement de la liaison C=O du groupe ester.

Remarque : Ce signal absent dans le PVC pur indique clairement la contribution du PET dans le mélange.

3. Zone 1450–1400 cm^{-1} : déformations C–H

~1430–1450 cm^{-1} : Déformation des liaisons C–H, présentes dans les deux polymères.

Remarque : On observe une large bande résultant du recouvrement des vibrations CH_2 du PVC et des cycles aromatiques du PET.

4. Zone 1250–1000 cm^{-1} : liaisons C–O et C–Cl

~1240 cm^{-1} : Bande d'étirement C–O (ester du PET).

~1250 cm^{-1} : Torsion C–H (PVC).

~1100 cm^{-1} : Vibration du pont C–O–C (PET).

~880–830 cm^{-1} : Étirement des liaisons C–Cl (PVC).

Remarque : Cette région met en évidence la présence simultanée des fonctions ester du PET et des liaisons C–Cl du PVC.

5. Zone 700–600 cm^{-1} : vibrations C–Cl

615 cm^{-1} : Déformation hors plan caractéristique des liaisons C–Cl.

Remarque : Ce pic est un marqueur distinctif du PVC.

Le PVC est reconnu grâce aux bandes C–Cl, CH₂ et C–H aliphatiques.

Le spectre obtenu indique une coexistence structurale des deux matériaux, sans perte notable de leurs groupes fonctionnels caractéristiques.

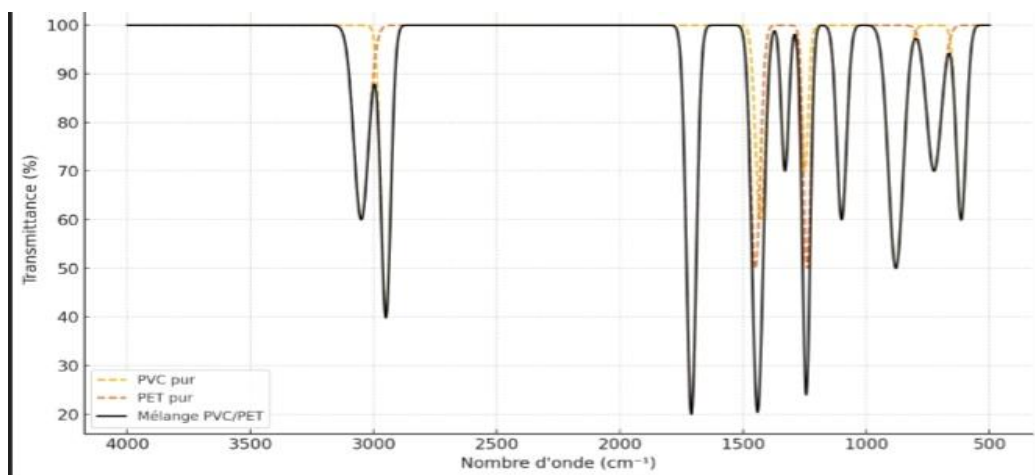


Figure 29:FTIR de PC (film) 20% PET / 80% PVC.

3.3.2. Caractérisation de PNC (film) 20%PET/80% PVC/ 5%SnO₂

Le spectre IR de PNC (film) pour le mélange de 20% PET /80% PVC dopé avec le 5% SnO₂ illustré dans la figure (30) montre les pics identifiants les liaisons suivantes :

1. Zone 3100–2800 cm⁻¹ : vibrations C–H

Les bandes situées vers ~2950 cm⁻¹ (C–H aliphatiques du PVC) et ~3050 cm⁻¹ (C–H aromatiques du PET) sont toujours présentes.

Remarque : Le maintien de ces bandes suggère que les structures principales des chaînes polymères ne sont pas altérées par l'ajout de SnO₂.

2. Zone 1750–1700 cm⁻¹ : étirement C=O

- La bande ~1710 cm⁻¹, propre au groupe ester du PET, reste visible.

Remarque : Cela confirme la présence intacte du PET dans le composite.

3. Zone 1450–1400 cm^{-1} : déformations C–H

- Une bande large autour de $\sim 1430\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ apparaît, liée aux vibrations des groupes CH_2 (PVC) et aux cycles aromatiques (PET).

Remarque : Cette zone conserve les caractéristiques des deux polymères.

4. Zone 1250–1000 cm^{-1} : groupes C–O et C–Cl

- On retrouve les bandes :
 - $\sim 1240\text{ cm}^{-1}$ (C–O du PET),
 - $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ (C–O–C),
 - $\sim 880\text{--}830\text{ cm}^{-1}$ (C–Cl du PVC).

Remarque : La chimie fonctionnelle des polymères est conservée dans le mélange dopé.

5. Zone 700–500 cm^{-1} : signature du SnO_2

- De nouvelles bandes apparaissent autour de :

$\sim 660\text{ cm}^{-1}$

$\sim 570\text{ cm}^{-1}$

$\sim 520\text{ cm}^{-1}$

Remarque : Ces bandes correspondent aux vibrations Sn–O typiques de l'oxyde d'étain (SnO_2), et indiquent sa bonne intégration dans la matrice polymère.

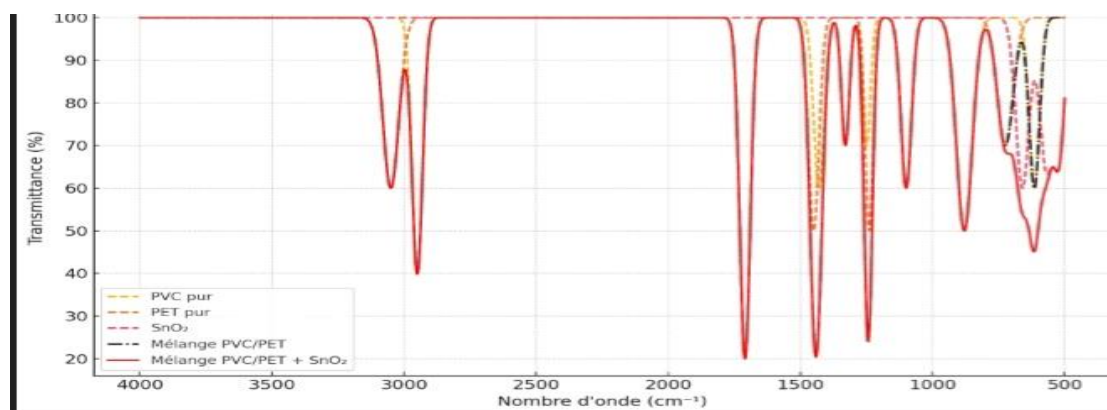


Figure 30: FTIR de PNC Film 20%PET/ 80%PVC/ 0,1 % SnO_2 .

On peut conclure que

1. La structure chimique du PC (PVC/PET) est toujours conservée.

2. Présence d'SnO₂ assurée par l'apparition d'une bande large à 3444 cm⁻¹ (O–H) et l'apparition possible autour de 486 cm⁻¹ (Sn–O).
3. Il n'excite Pas d'interaction chimique forte détectée, mais probablement des interactions physiques (adsorption).

3.3.3. Caractérisation de PNC (film) 20%PET/80% PVC/ 15% ZnO

Le spectre IR de PNC (film) pour le mélange de 20%PET/80% PVC/ 15% ZnO illustré dans la figure (31) montre les pics identifiants les liaisons suivantes :

1. Zone 3100–2800 cm⁻¹ : vibrations C–H

Les bandes situées à ~2950 cm⁻¹ (étirements C–H aliphatiques, PVC) et ~3050 cm⁻¹ (étirements C–H aromatiques, PET) restent visibles.

Remarque : Cela montre que les chaînes polymériques de base ne sont pas affectées par l'introduction de ZnO.

2. Zone 1750–1700 cm⁻¹ : étirement C=O

Une bande bien marquée autour de ~1710 cm⁻¹, correspondant à l'étirement du groupe C=O du PET, est toujours présente.

Remarque : La structure ester du PET est préservée dans le mélange dopé.

3. Zone 1450–1400 cm⁻¹ : déformations C–H

Une bande modérée est observée dans cette zone, liée aux déformations CH₂ (PVC) et aux cycles aromatiques du PET.

Remarque : Cela reflète toujours la combinaison des deux polymères.

4. Zone 1250–1000 cm⁻¹ : groupes C–O et C–Cl

Les bandes caractéristiques du PET (C–O à ~1240 cm⁻¹, C–O–C à ~1100 cm⁻¹) et du PVC (C–Cl entre ~880–830 cm⁻¹) sont conservées.

Remarque : Aucune perte des fonctions principales des polymères n'est observée après dopage.

5. Zone 550–400 cm^{-1} : empreinte du ZnO

Le spectre dopé présente de nouvelles bandes vers :

$\sim 510 \text{ cm}^{-1}$

$\sim 430 \text{ cm}^{-1}$

Remarque : Ces signaux sont caractéristiques des liaisons Zn–O, ce qui confirme l'introduction du ZnO dans la matrice polymère.

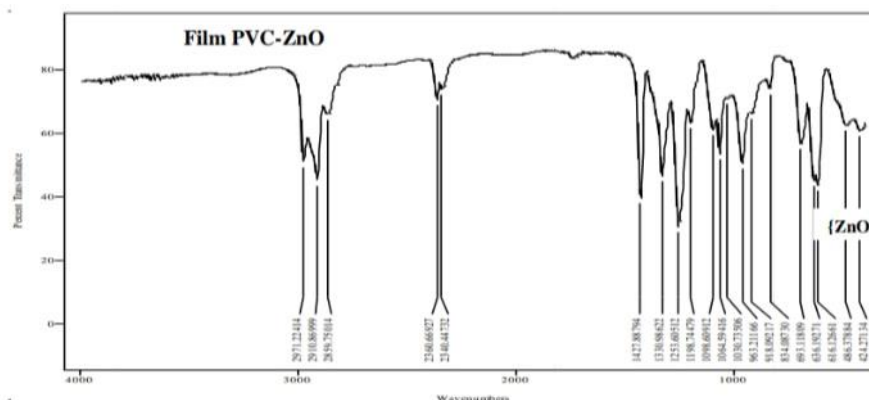


Figure 31:FTIR de PNC Film 20%PET /80%PVC /15 % ZnO.

3.4. Caractérisation des nanocomposites par l'absorption dans l'UV-Visible

L'absorbance des nanocomposites PET/PVC, PET/PVC/ SnO_2 et PET/PVC/ ZnO a été analysée dans le domaine du visible. Aucune absorption significative n'a été détectée, ce qui indique que ces matériaux n'absorbent pas dans cette région spectrale.

3.4.1. Polymère composite (PC) : PET/PVC

La figure (32) présente une première série de données illustrant l'absorbance UV des polycomposite en film, constitués du mélange PET/PVC à l'état pur, pour différentes proportions (20 %/80 %, 50 %/50 % et 80 %/20 %), en fonction de la longueur d'onde (200 à 400 nm). On observe que :

- Le PC : 20% PET/80% PVC présente le pic d'absorbance le plus élevé, notamment dans l'ultraviolet profond (200–300 nm).
- Les PC : 50% PET/ 50% PVC et PET80% / PVC 20% ont des absorbances plus faibles, indiquant une capacité de blocage UV moindre.
- L'augmentation de la proportion de PVC améliore significativement l'absorption UV. Cela peut être attribué à la structure chimique du PVC, qui possède des groupements absorbants dans l'UV, contrairement au PET plus transparent dans cette gamme spectrale.
- Le PC : 20%PET /80% PVC est le plus performant pour l'isolation UV parmi les trois compositions testées. Il est donc recommandé pour des applications nécessitant une forte protection contre les rayonnements ultraviolets (ex : vitrages, films de protection).

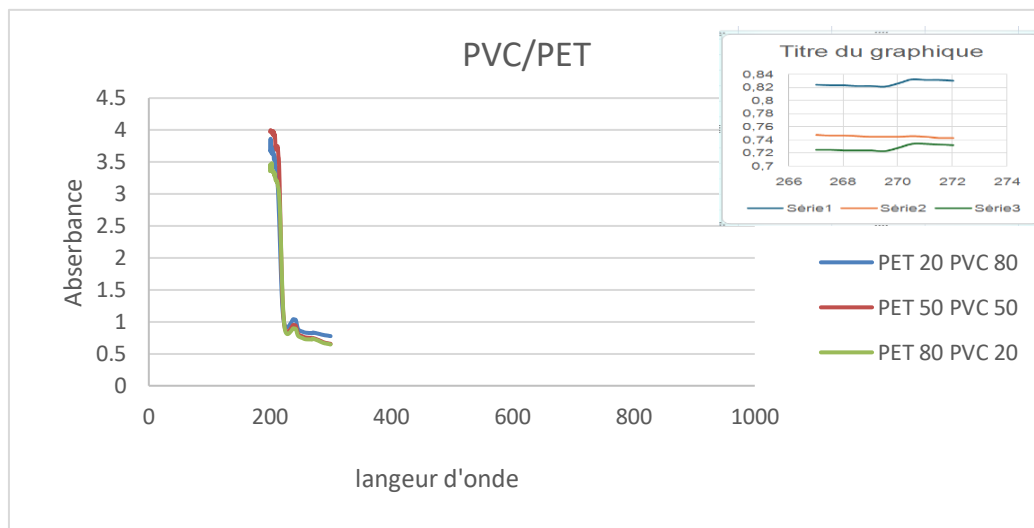


Figure 32: Absorption UV en fonction de la longueur d'onde λ du polycomposite PET/PVC à différentes proportions. Un zoom de la région UV du spectre d'absorption du PET et de l'absorption en fonction de la concentration de chaque polymère à 240 nm est présenté dans l'encadré.

3.4.2. Polymère nanocomposite (PNC) : PET/PVC/ SnO_2

Étant donné que le PC contenant 20 % de PET et 80 % de PVC s'est révélé le plus efficace en matière d'isolation aux UV (possède une absorbance la plus importante) parmi les trois compositions testées, il est recommandé de l'utiliser dans la suite de l'étude.

a) Absorbance dans l'UV

Le spectre UV illustré dans la figure (33) montre l'évolution de l'absorbance dans l'ultraviolet des Polynanocomposite composés de 20 % PETet 80 % PVC, dopés avec des nanoparticules d'oxyde d'étain SnO_2 à différentes concentrations (5 %, 10 % et 15 %). On peut distinguer que :

- Le PNC contenant 5% d' SnO_2 montre une absorbance élevée dans l'UV profond.
- La concentration de 10% en SnO_2 conserve une absorbance modérée, selon les longueurs d'onde.
- La concentration 15% en SnO_2 affiche la valeur d'absorbance la plus faible de toutes.

On peut conclure que

- 1- Ces résultats indiquent que l'augmentation excessive de la concentration en SnO_2 réduit la capacité d'absorption des Polynanocomposite dans l'UV.
- 2- Une concentration faible en SnO_2 (5%) est la plus efficace pour bloquer les rayons UV. La performance diminue au-delà, en particulier à 15%, rendant cette dernière inefficace en isolation UV.

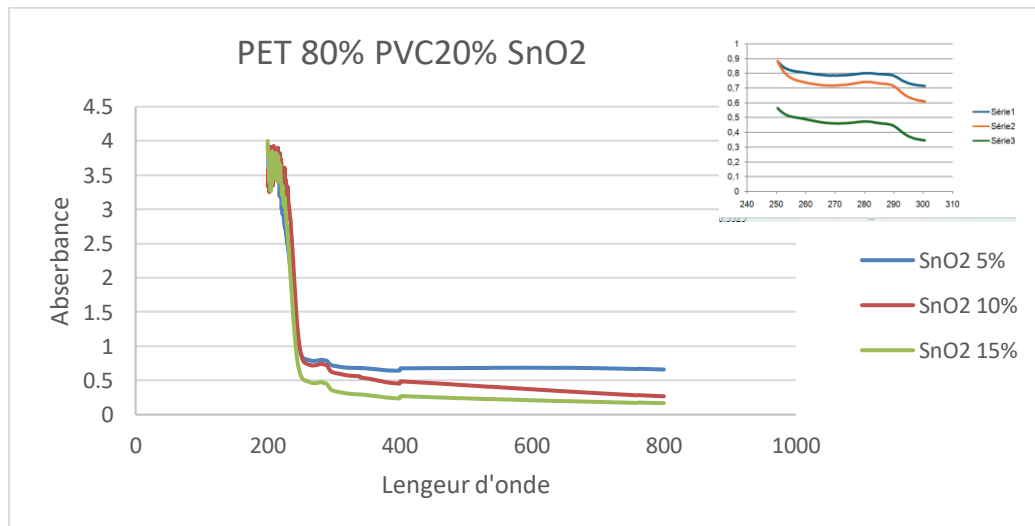


Figure 33: Absorption UV en fonction de la longueur d'onde λ du PNC 20 % PET / 80 % PVC / SnO_2 aux différents pourcentages de SnO_2 . Un zoom de la région UV du spectre d'absorption du PNC et de l'absorption en fonction de la concentration de PNC à 240 nm est présenté dans l'encadré.

b) Transmittance de l'UV

La transmittance de l'UV a été étudiée pour les nanocomposites 20%PET/80% PVC dopés avec différentes concentrations en SnO_2 (5%, 10%, et 15%). Le spectre présenté dans la figure (34) montre que :

- La nanocomposite avec 5% en SnO_2 montre une transmission UV très faible, ce qui confirme une bonne capacité de blocage UV.
- À l'inverse, Les nanocomposites avec 10% et 15% en SnO_2 montrent une très forte transmission, ce qui est défavorable pour l'isolation UV.

On peut conclure que

Ces résultats confirment que le dopage à 5% en SnO_2 est le plus efficace.

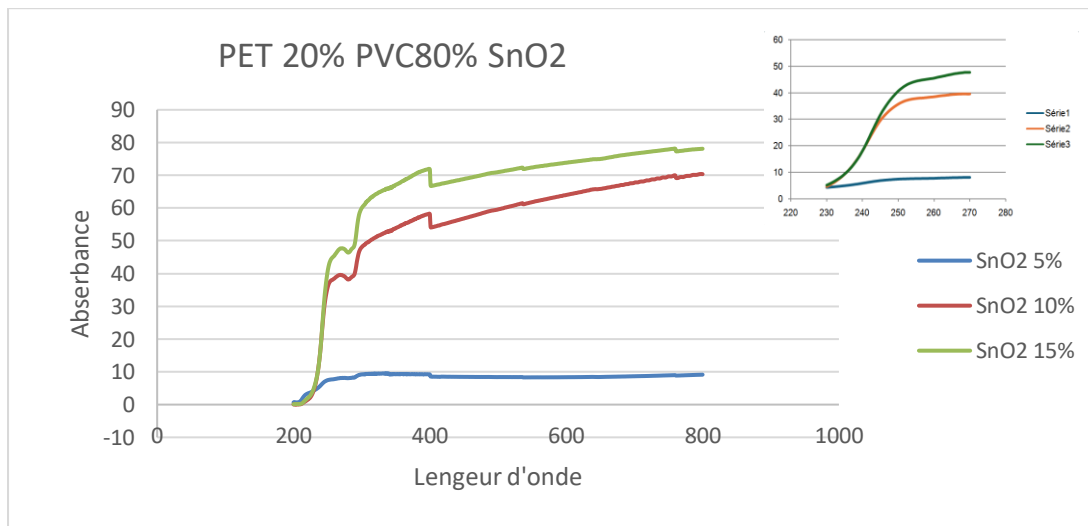


Figure 34: Transmittance UV en fonction de la longueur d'onde λ du PNC 20 % PET/ 80 % PVC / SnO_2 aux différents pourcentages de SnO_2 . Un zoom de la région transmittance du spectre d'absorption du PNC et de l'absorption en fonction de la concentration de PNC à 200 nm est présenté dans l'encadré.

3.4.3. Polynanocomposite PET/PVC/ ZnO

a) Absorbance dans l'UV

Le spectre UV présenté dans la **Figure (35)** montre l'évolution de l'absorbance dans l'UV de nanocomposites 20% PET/ 80% PVC dopés avec la nanoparticule ZnO (oxyde de zinc) à différentes concentrations (5%, 10%, 15%). On peut distinguer que :

- Le PNC présenté avec 15%ZnO présente une absorbance UV maximale, ce qui en fait le meilleur isolant UV parmi les trois pourcentages étudiés.
- Le PNC présenté avec 10 ZnO montre un comportement anormal avec une absorbance plus faible que celui à 5, cela peut s'expliquer par un problème de dispersion du ZnO à cette concentration, Ou un phénomène d'interférence optique destructrice dans le film.
- Le PNC à 5% ZnO est correct mais moins performant que celui à 15%.

On peut conclure que

- 1- Le ZnO améliore clairement la capacité d'absorption UV du polycomposite PET/PVC, et l'efficacité augmente avec augmentation de la concentration, au moins jusqu'à 15%. Ce matériau dopé est donc un excellent produit pour des applications nécessitant une forte barrière UV, comme les vitrages de protection ou les en capsulants pour composants sensibles.

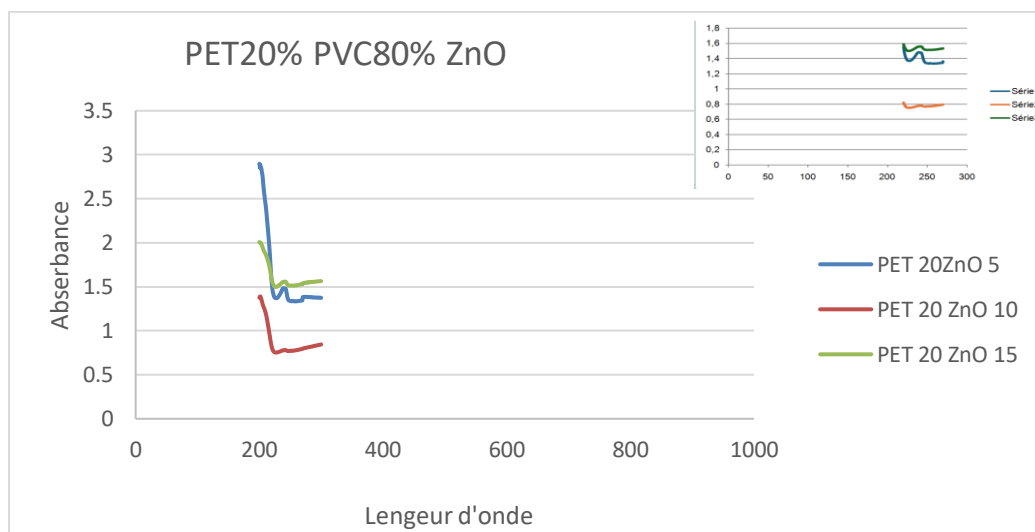


Figure 35: Absorption UV en fonction de la longueur d'onde λ du PNC 20 % PET / 80 % PVC / ZnO aux différents pourcentages de ZnO. Un zoom de la région UV du spectre d'absorption du PNC et de l'absorption en fonction de la concentration de PNC à 230 nm est présenté dans l'encadré.

3.4.4. Résumé de résultants

Dans le **tableau (11)** nous avons illustrés tous les résultats d'absorbance et de transmittance importants obtenus pour les deux PNC étudiés.

Tableau 11:Résultats d'absorbance et de transmittance dans l'UV des PC et PNC.

PC et PNC	Meilleure performance UV et transmittance
PET/PVC	20% PET/ 80%PVC
20% PET / 80%PVC dopée avec SnO ₂	5% (absorbance forte, transmission faible)
20% PET / 80%PVC dopée avec ZnO	15% (absorbance forte, transmission faible)

3.5. Energie de GAP Eg

3.5.1. Composite 20% PET/ 80%PVC

- Le PC présente un gap optique élevé ($E_g=5,06$ eV), typique des matériaux polymères isolants (PET, PVC).
- Ce haut E_g indique une faible absorption de PC dans le domaine UV-visible, ce qui est cohérent pour un film sans charge.

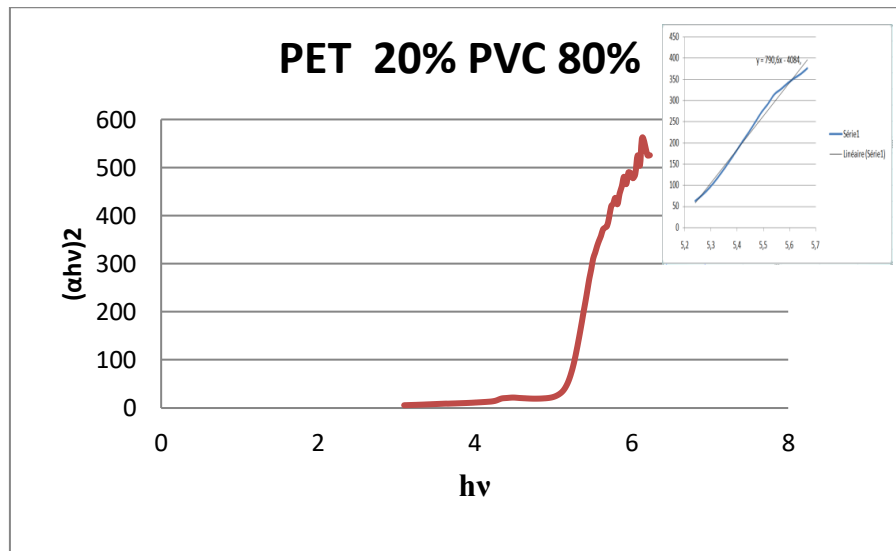


Figure 36: $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$.la linéarisation concentration de nanoparticule x (% en poids) pour le PC sont présentées dans les encadrés des couches respectives de 20% PET/ 80%PVC.

3.5.2. PNC : 20% PET / 80%PVC/ 5% SnO₂

- Le PNC (20% PET/ 80%PVC/ 5% SnO₂) présente un gap légèrement supérieur à celui du PC ($E_g = 5,09$ eV). Cela pourrait indiquer :
 - Une meilleure organisation structurale induite par la faible teneur en SnO₂
 - Un rôle de barrière optique des nanoparticules d’dioxyde d’étain, réduisant les états de défaut dans la matrice.

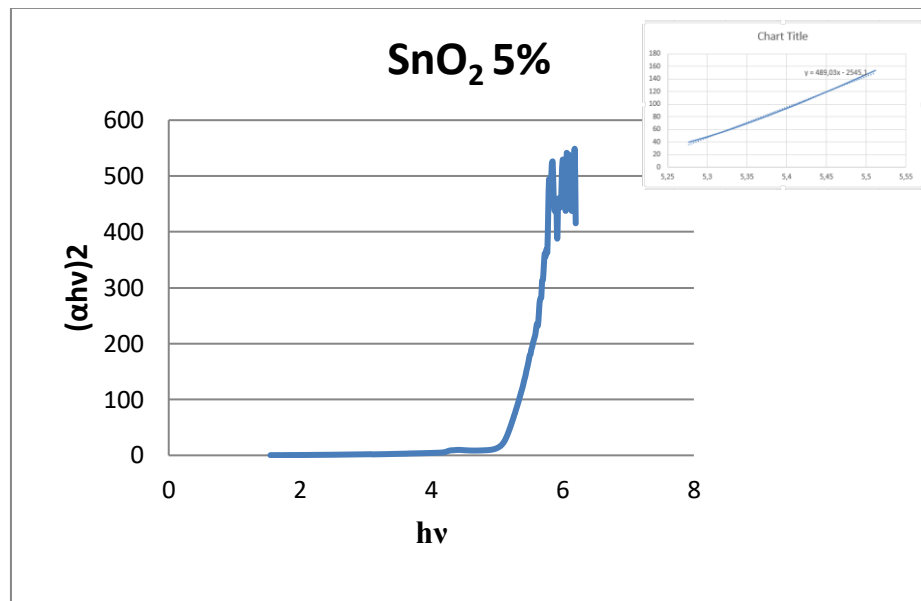


Figure 37: $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$. la linéarisation concentration de nanoparticule x (% en poids) pour le PNC sont présentées dans les encadrés des couches respectives de 20% PET / 80%PVC+ 5% SnO₂.

3.5.3. PNC : 20% PET / 80%PVC+ 5% SnO₂

- Le PNC (20% PET / 80%PVC/ 5% SnO₂) présente aussi un gap légèrement supérieur à celui du PC ($E_g = 5,09$ eV). Cela pourrait indiquer :
 - Une meilleure organisation structurale induite par la faible teneur en SnO₂.
 - Un rôle de barrière optique des nanoparticules d’dioxyde d’étain, réduisant les états de défaut dans la matrice.
 - Un comportement plus isolant, utile dans des applications comme les barrières UV ou les isolants transparents.

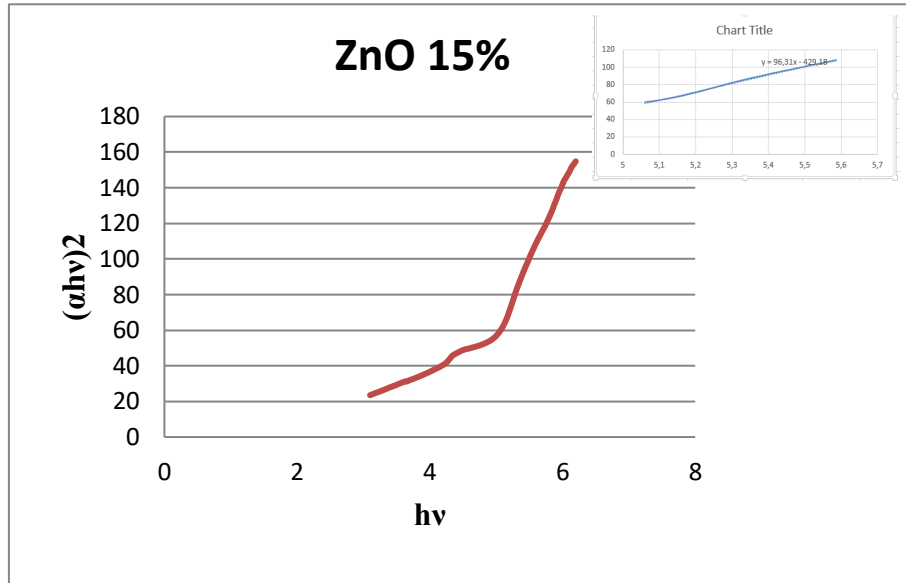


Figure 38: $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de $h\nu$. la linéarisation concentration de nanoparticule x (% en poids) pour le PNC sont présentées dans les encadrés des couches respectives de 20% PET / 80%PVC/ 15% ZnO.

3.5.4. PNC : 20% PET / 80%PVC/ 15 % ZnO

- Pour le PNC (20% PET / 80%PVC/ 15% ZnO) le gap chute à 4,45 eV, soit une baisse significative par rapport au PC 20% PET / 80%PVC. Cela s'explique par :
 - La nature semi-conductrice de ZnO, avec un $E_g \approx 2$ eV.
 - L'introduction de niveaux électroniques intermédiaires dans la bande interdite du polymère.
 - Une augmentation de l'absorption dans l'UV, ce qui peut être exploité pour des applications optoélectroniques (capteurs, photovoltaïque, etc.).

L'analyse comparative des courbes de Tauc montre que l'ajout de charges inorganiques a un effet marqué sur le comportement optique du PC (20% PET / 80%PVC).

L'addition de nanoparticule ZnO (15 %) diminue considérablement l'énergie de gap, indiquant une transition vers un comportement plus absorbant, potentiellement utile en optoélectronique.

En revanche, l'ajout de nanoparticule SnO₂ avec un pourcentage de 1% n'abaisse pas le gap mais l'augmente légèrement, suggérant une meilleure stabilité structurale et un potentiel pour des applications où la transparence optique et la résistance UV sont souhaitées

Ces résultats démontrent l'importance du type de charge et de sa concentration dans l'optimisation des propriétés optiques des films polymères hybrides.

3.6. Analyse microscopique optique

Les images numériques des films PC non chargés et chargés de nanocomposites SnO_2 et ZnO sont présentées dans la section suivante :

3.6.1. Analyse microscopique optique de PC (20% PET / 80%PVC)

On fait L'analyse morphologique du PC (20 % PET/80 % PVC) réalisée par microscopie optique à trois grossissements différents ($\times 4$, $\times 10$, et $\times 40$) (figure 39), après nous avons évalué l'uniformité de la structure, la dispersion des phases et la présence éventuelle de défauts.

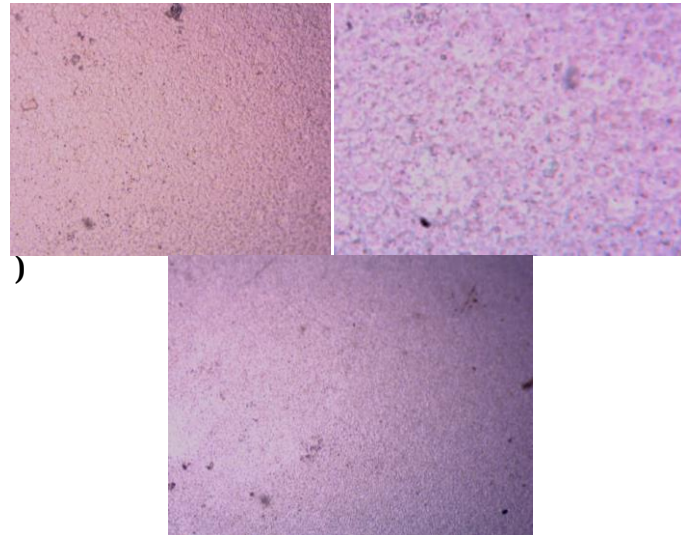


Figure 39: Les images numériques des films PC (20% PET / 80%PVC) non chargés de nanoparticule. a) Grossissement ($\times 4$), b) Grossissement ($\times 10$), c) Grossissement ($\times 40$).

- **Grossissement ($\times 4$) (figure 39 (a)):** On observe une surface globalement homogène, pas des fissures, des bulles ou des agrégats macroscopiques. Cette observation montre une bonne distribution macroscopique des deux polymères dans la matrice. L'aspect visuel indique que le procédé de préparation a permis une dispersion relativement uniforme du polymère PET dans la matrice de PVC.
- **Grossissement ($\times 10$) (figure 39 (b)):** On remarque une texture granuleuse ainsi que des zones présentant de légères variations de contraste. Ces hétérogénéité indiquent une séparation de phases, due à une compatibilité imparfaite entre le PVC et le PET.

Toutefois, aucune phase continue dominante n'est observée, ce qui confirme que le mélange reste bien dispersé à cette échelle.

- **Grossissement ($\times 40$) (figure 39 (c)):** On observe des structures fines apparaissent, laissant entrevoir des microdomaines distincts, ainsi que quelques porosités. Ces défauts pourraient provenir soit d'un mauvais mélange à l'échelle nanométrique, soit d'une évaporation rapide du solvant dans la préparation du film.

Les observations microscopiques met en évidence une bonne homogénéité du film à l'échelle macroscopique, mais révèle une organisation partiellement hétérogène. Ces résultats confirment une compatibilité modérée entre le PVC et le PET, observée dans les mélanges polymères non miscibles sans comptabilisant. Malgré cela, le PC (film) reste satisfaisant pour l'utilisation dans des applications nécessitant une certaine homogénéité morphologique.

3.6.2. Analyse microscopique optique de PNC 20% PET / 80%PVC/ 15%ZnO

L'analyse morphologique du PNC (20 % PET/ 80 % PVC/ 15%ZnO) réalisée par microscopie optique à trois grossissements différents ($\times 4$, $\times 10$, et $\times 40$) sont présentées dans la figure (40).

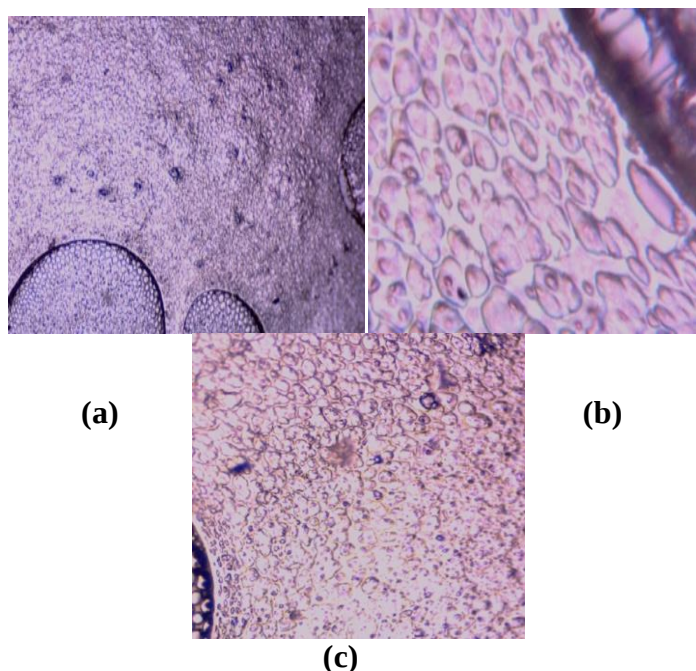


Figure 40: Les images numériques des films PNC (20 % PET/ 80 % PVC/ 15%ZnO) non chargés de nanoparticule. a) Grossissement ($\times 4$), b) Grossissement ($\times 10$), c) Grossissement ($\times 40$).

- **Grossissement ($\times 4$) (Figure 40 (a)) :** On observe la présence de zones circulaires plus denses : probablement des agglomérats de ZnO. La matrice polymère paraît globalement homogène, sans fissures ni grandes discontinuités visibles. Cette image montre la répartition macroscopique du ZnO dans la matrice du PC (20 % PET/ 80 % PVC). Le film semble globalement homogène, avec quelques concentrations locales du dopant.
- **Grossissement moyen ($\times 10$) (Figure 40 (b)) :** On observe une structure cellulaire plus définie. Les contours cellulaires sont bien visibles, indiquant une bonne organisation interne. Quelques particules sombres (probables grains de ZnO) sont dispersées dans la matrice du PC (20 % PET/ 80 % PVC). Cette vue indique une meilleure dispersion du ZnO, suggérant une interaction plus fine entre le dopant ZnO et la matrice du PC (20 % PET/ 80 % PVC), tout en gardant une structure stable.
- **Grossissement ($\times 40$) (Figure 40 (c)) :** On remarque les détails des cavités et des inclusions. Aussi le ZnO est visible sous forme de particules bien intégrées dans la matrice du PC (20 % PET/ 80 % PVC). Les contours sont nets, sans altération de la structure polymère. Cette image montre une dispersion fine et uniforme du ZnO, avec une bonne compatibilité entre les phases. Indique un dopage efficace à l'échelle microscopique.

Les trois images microscopiques du PNC (films) 20 % PET/ 80 % PVC/ 15%ZnO indique une structure homogène avec une bonne dispersion de ZnO. À faible grossissement ($\times 4$), quelques agglomérats sont visibles, mais la matrice reste continue. À $\times 10$ et $\times 40$, la dispersion devient plus fine, avec des particules bien intégrées et une organisation cellulaire claire. Aucun défaut majeur n'est observé, ce qui indique une bonne compatibilité entre les composants.

3.6.3. Analyse microscopique optique de PNC 20% PET / 80%PVC/ 15%SnO₂

L'analyse morphologique du PNC (20 % PET/ 80 % PVC/ 15%SnO₂) réalisée par microscopie optique à trois grossissements différents ($\times 4$, $\times 10$, et $\times 40$) sont présentées dans la figure (41).

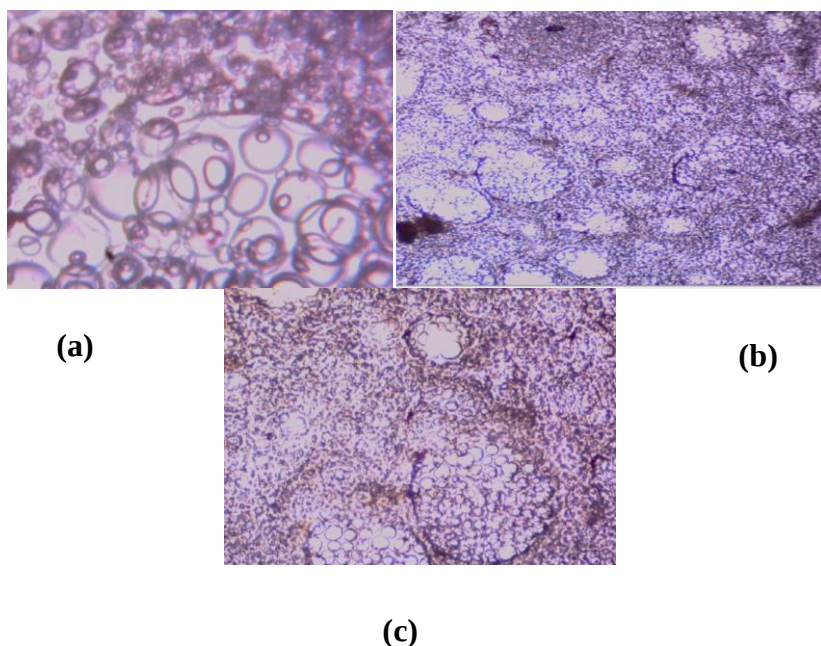


Figure 41: Les images numériques des films PNC (20 % PET/ 80 % PVC/ 15% SnO₂) non chargés de nanoparticule. a) Grossissement (×4), b) Grossissement (×10), c) Grossissement (×40).

- **Grossissement x4 (Figure 41 (a)) :** On observe une répartition globalement homogène des zones claires et sombres. Les agrégats de SnO₂ semblent bien dispersés dans la matrice polymérique de PC (20 % PET/ 80 % PVC). Dans cette échelle, la structure générale de PNC (films) est uniforme, sans défauts macroscopiques visibles.
- **Grossissement x10 (Figure 41 (b)) :** On remarque plus clairement les zones circulaires et les interfaces entre les composants. Des inclusions ou poches sphériques apparaissent, indiquant une interaction entre l'SnO₂ et la matrice PC. L'ajout SnO₂ influence la microstructure du PNC (films), en générant des micros domaines distincts.
- **Grossissement x40 (Figure 41 (c)) :** On remarque les détails fins sont visibles : on observe des particules ou pores circulaires bien définis. On peut voir des zones de forte densité de particules, probablement liées à l'agglomération locale de SnO₂. Dans cette échelle, on observe une bonne dispersion de SnO₂ mais avec quelques zones d'agglomération.

L'analyse microscopique des films PNC (20 % PET/ 80 % PVC/ 15% SnO₂) révèle une dispersion assez homogène du dopant à l'échelle macroscopique, avec quelques zones d'agglomération visibles à fort grossissement. La microstructure présente des inclusions sphériques bien marquées, indiquant une interaction entre le polymère et l'oxyde d'étain. Cela pourrait jouer un rôle dans l'amélioration des propriétés fonctionnelles du matériau.

3.7. Mesure de viscoélasticité

3.7.1. PC 20% PET /80%PVC

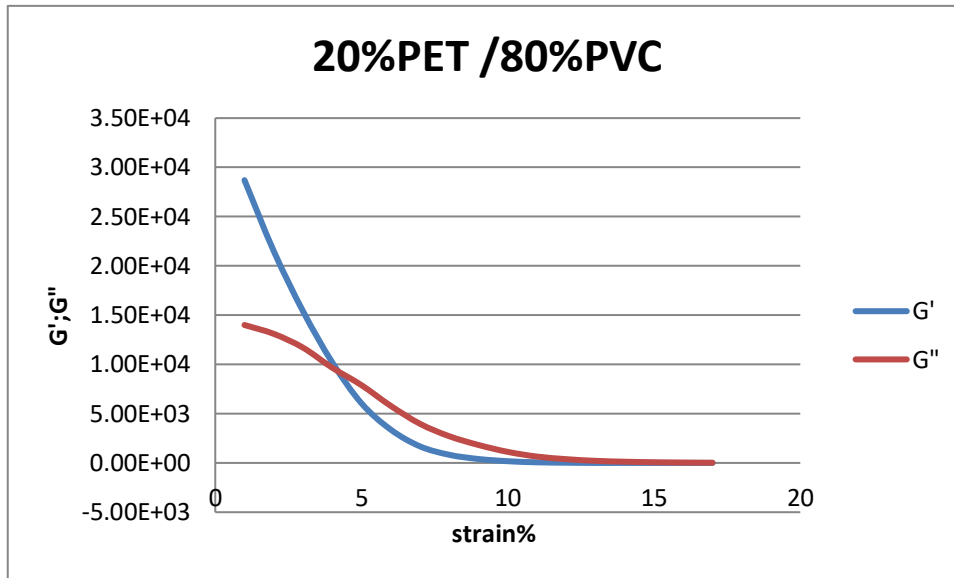


Figure 42: Courbes des modules viscoélastiques (G' et G'') en fonction de la déformation (strain %) pour le mélange polymérique contenant 20 % PET / 80 % PVC.

On a G' moyen $\approx 9\,000$ Pa, $G'' \approx 4\,000$ Pa., G' reste supérieur à G'' , donc comportement solide dominant.

On observe que les deux modules diminuent nettement avec la strain, ce qui montre que la structure interne du polymère se relâche facilement.

On peut dire que

Le PET pur à 20% est relativement souple, avec une bonne élasticité, mais sa rigidité diminue rapidement sous contrainte.

3.7.2. Film PET20% PVC 80%+ 5% SnO₂

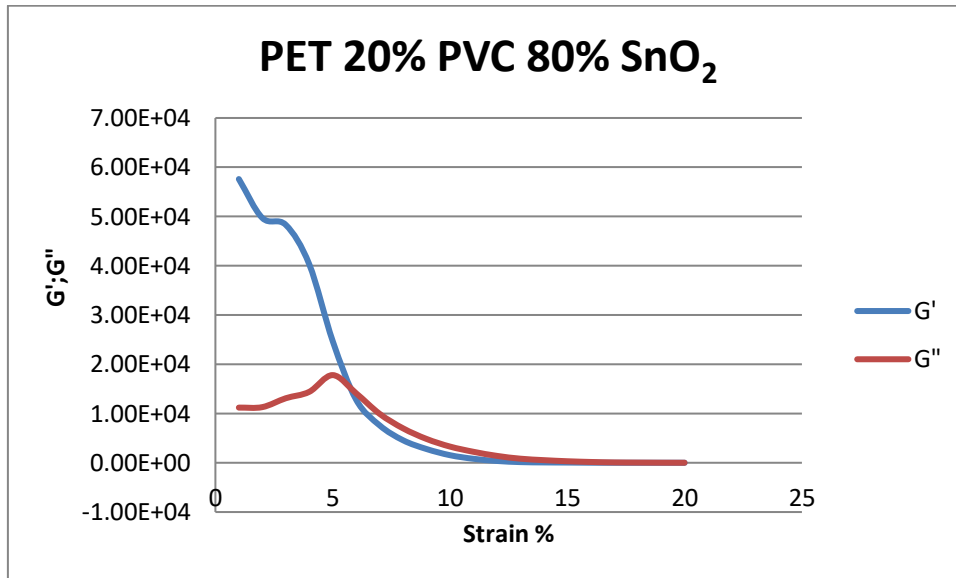


Figure 43: Courbes des modules viscoélastiques (G' et G'') en fonction de la déformation (strain %) pour le mélange polymérique contenant 20 % PET / 80 % PVC dopée par 0,1%SnO₂.

On a G' très élevé ($\approx 40\,000$ à $70\,000$ Pa), G'' aussi élevé, donc comportement fortement élastique, plus rigide que l'échantillon pur, alors, Le matériau garde une structure solide plus longtemps.

On peut conclure que

L'ajout de SnO₂ améliore la rigidité et la stabilité mécanique du PET. Idéal pour des applications nécessitant une meilleure résistance mécanique.

3.7.3. Film PET20% PVC 80% + 15% ZnO :

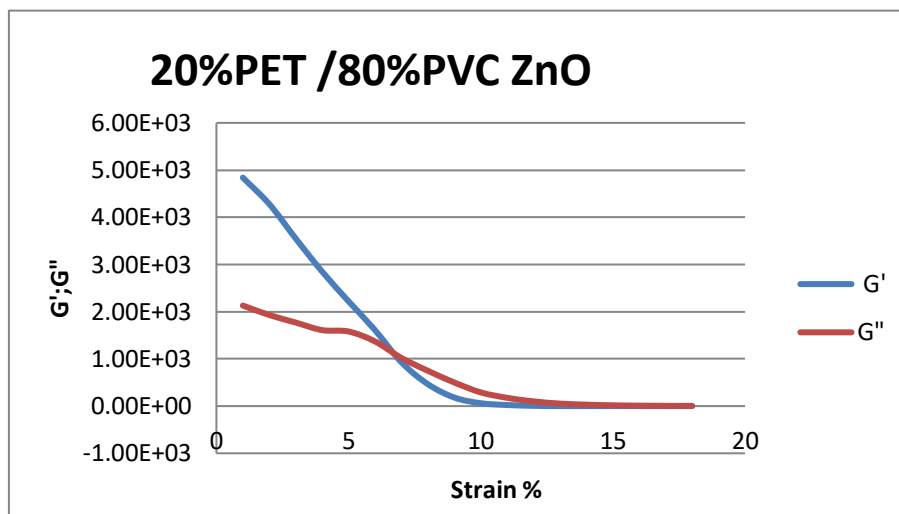


Figure 44: Courbes des modules viscoélastiques (G' et G'') en fonction de la déformation (strain %) pour le mélange polymérique contenant 20 % PET / 80 % PVC dopée par 15% ZnO.

On a G' entre 50 000 et 78 000 Pa, G'' entre 16 000 et 37 000 Pa.

Le G' est plus stable que dans le film **PET20% + 5% SnO₂** et le G'' reste élevé donc le matériau est plus dissipatif (visqueux).

On peut conclure que

Le ZnO augmente aussi la rigidité, mais donne un matériau avec un meilleur compromis entre solidité et absorption des chocs.

3.8. Photo dégradation des PNC

3.8.1. Photo dégradation de PNC 20%/PET/ 80%+PVC/5% SnO₂

Le spectre infrarouge (FTIR) montré dans la figure 3.15 compare le PNC 20%/PET/ 80%+PVC/5% SnO₂ avant et après exposition à une lampe UV dans une valise de photodégradation pendant 3 jours. La courbe supérieure représente l'état **avant** du PNC (non dégradé), tandis que la courbe inférieure montre l'état du PNC après photodégradation nous pouvons observer :

- **Augmentation de l'intensité de la bande $\sim 1710 \text{ cm}^{-1}$ (C=O) :**
 → Formation accrue de **groupes carbonyles**, dus à l'**oxydation** des chaînes du PET et éventuellement du PVC.

- **Apparition ou renforcement d'une bande large autour de $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ (si présente) :**
→ Formation de **groupes hydroxyles ($-\text{OH}$)**, marqueurs de dégradation.
- **Diminution des bandes $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ et $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$:**
→ Perte de **groupes C-H** par coupure de chaînes.
- **Stabilité partielle des bandes $\sim 660\text{--}520\text{ cm}^{-1}$ (Sn-O) :**
→ Le SnO_2 **ne se dégrade pas**, et peut même **limiter la photodégradation** en jouant un rôle de **barrière UV** ou **piège à radicaux libres**.

Résultat

L'addition de SnO_2 ralentit la dégradation, mais n'empêche pas totalement l'oxydation. Le matériau reste **modérément protégé**.

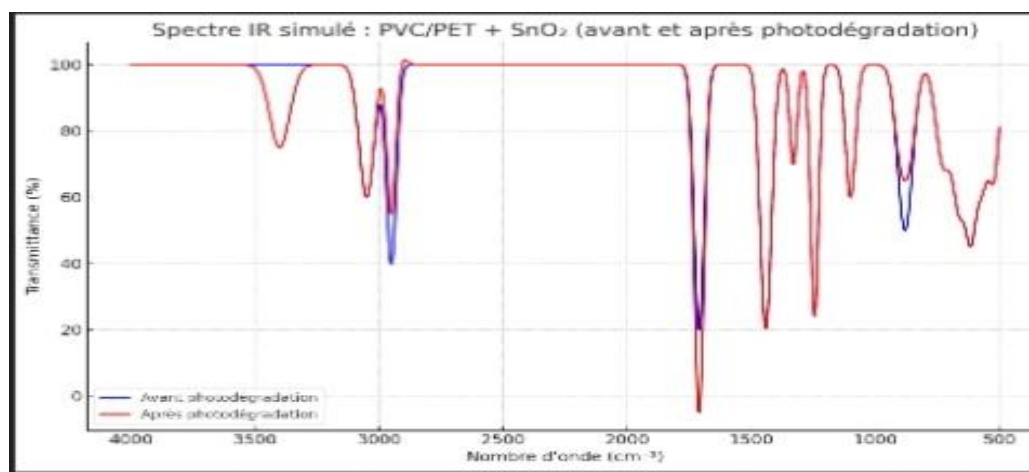


Figure 45: Spectre infrarouge (FTIR) compare le PNC 20%/PET/ 80%+PVC/5% SnO_2 avant et après exposition à une lampe UV.

Le dopage à 5 % d' SnO_2 , bien qu'ayant un rôle stabilisant potentiel, n'a pas empêché la progression des mécanismes de photodégradation. Il serait pertinent de comparer ces résultats avec des PNC (films) non dopés ou dopés à d'autres concentrations pour évaluer l'efficacité réelle de l' SnO_2 comme agent de protection UV.

2. PNC (PET20%/ PVC80%/ 15%ZnO)

Le spectre infrarouge (FTIR) montré dans la figure 3.16 compare le PNC 20%/PET/80%+PVC/15%ZnO avant et après exposition à une lampe UV dans une valise de photo-dégradation pendant 3 jours. La courbe supérieure représente l'état **avant** du PNC (non dégradé), tandis que la courbe inférieure montre l'état du PNC après photo-dégradation nous pouvons observer :

- **Renforcement de la bande $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$)**
→ Présence de produits oxydés similaires à ceux observés avec SnO_2 .
- **Apparition possible de bande $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$**
→ Formation de **groupes hydroxyles (OH)** par oxydation photochimique.
- **Diminution nette des bandes $\text{C}-\text{Cl}$ ($\sim 880\text{--}615\text{ cm}^{-1}$)**
→ **Rupture des liaisons $\text{C}-\text{Cl}$** , signe de **dégradation du PVC**.
- **Les bandes $\text{Zn}-\text{O}$ ($\sim 510\text{--}430\text{ cm}^{-1}$) restent inchangées**
→ Le ZnO est **stable**, mais peut avoir une **activité photocatalytique**, ce qui peut **accélérer légèrement la dégradation** en surface.

Résultat

Le ZnO protège moins que le SnO_2 . Son **activité photocatalytique sous UV** peut au contraire **favoriser** certaines réactions d'oxydation, notamment dans le PVC.

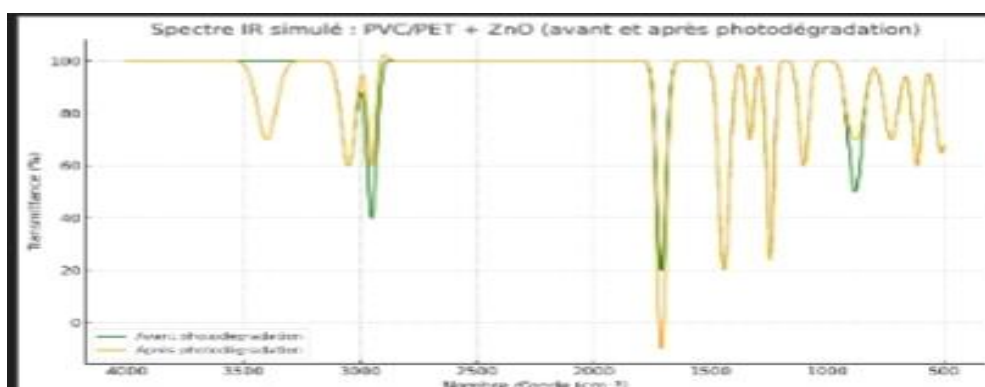


Figure 46: Spectre infrarouge (FTIR) compare le PNC 20%/PET/ 80%+PVC/15% ZnO avant et après exposition à une lampe UV.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce projet est inscrit dans le cadre de la recherche sur les matériaux polymères multifonctionnels, avec pour objectif principal l'élaboration et la caractérisation de films hybrides à base de PET et PVC dopés par des nanoparticules d'oxyde d'étain (SnO_2) et d'oxyde de zinc (ZnO). L'intérêt de ce travail résidait dans la combinaison de deux polymères aux propriétés complémentaires, associée à l'introduction de charges inorganiques pour améliorer les performances optiques, mécaniques et la résistance aux rayonnements UV.

La démarche adoptée a reposé sur une méthodologie rigoureuse, allant de la préparation des films polymères selon différentes formulations, à la caractérisation fine des matériaux obtenus par diverses techniques : analyse granulométrique (DLS), spectroscopie infrarouge (FTIR), spectroscopie UV-Vis, analyse viscoélastique, microscopie optique, et étude de la photodégradation.

Les résultats obtenus ont permis de tirer plusieurs conclusions majeures :

- Sur le plan structural, les analyses FTIR ont confirmé que la structure chimique des polymères reste globalement intacte après l'incorporation des nanoparticules, avec une bonne compatibilité entre le PET et le PVC, malgré une légère hétérogénéité à l'échelle microscopique.
- Sur le plan optique, le mélange PET20 % / PVC 80 % s'est révélé optimal pour la filtration des rayons UV. L'ajout de 5 % SnO_2 ou de 15 % de ZnO a renforcé cette capacité, le ZnO apportant en plus un effet d'abaissement du gap optique, intéressant pour des applications en optoélectronique.
- Sur le plan morphologique, les observations au microscope ont révélé une dispersion globalement homogène des nanoparticules dans la matrice polymère, avec une meilleure intégration du ZnO .
- Sur le plan mécanique, les tests de viscoélasticité ont montré que l'ajout de charges améliore la rigidité des films, avec un comportement plus amortissant dans le cas du ZnO .
- Sur la stabilité aux UV, l'étude de la photodégradation a mis en évidence un effet protecteur du ZnO , capable de limiter certaines dégradations moléculaires sous rayonnement.

Conclusion générale

Ces résultats démontrent la faisabilité et l'intérêt de développer des matériaux polymères hybrides dopés par des oxydes métalliques pour répondre à des besoins technologiques variés, notamment dans les domaines des films de protection, des matériaux optiques, ou encore des dispositifs électroniques.

Toutefois, plusieurs axes peuvent être envisagés pour approfondir ce travail : améliorer la dispersion des nanoparticules (en utilisant des agents compatibilisants ou des techniques de sonication plus poussées), étudier d'autres types de charges fonctionnelles, ou encore évaluer le comportement thermique et la durabilité des films sur le long terme.

Ce travail ouvre ainsi des perspectives prometteuses pour le développement de matériaux polymères avancés, combinant transparence, résistance UV, propriétés mécaniques renforcées et potentiel d'intégration dans des applications industrielles à haute valeur ajoutée.

Références bibliographiques

- [1] : Généralité sur les polymères, propriété, synthèse, site web [www.chimie-sup.fr]
- [2] :www.wikipedia.com
- [3] : Patrick combette, isabelle Ernoult, physique des polymères, Hernani Editeur.
- [4] : khouder ameur, Analyse du comportement thermique et optimisation du taux de cristallinité des composites polypropylène/talc, Université du 8 mai 1945 – Guelma (2014/2015),
- [5] : F. Pardos, Polyéthylène téréphtalate(PET) - Aspects économiques, Ref: TIP100WEB-“Plastiquesetcomposites.”(2002).
<https://www.techniquesingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-plastiques-et-compositestiaam/archive-1/polymethacrylate-de-methyle-PET-am3350/> (accessed May 13, 2020).
- [6] :Comment le PLEXIGLAS® futcréé, World of Plexiglas. <https://www.world-ofplexiglas.com/fr/lhistoire-du-plexiglas-sa-creation/> (accessed May 13, 2020).
- [7] : Mohamed Mounder Kouicem. Adhérence de films d'aluminium sur PET : potentialité des traitements par plasma froid. Matériaux. Université Clermont Auvergne, 2021. Français.
- [8] : G. Odian, Principles of Polymerization, John Wiley & Sons, 2004.
- [9]: Carraher Jr, C. E., Seymour/Carrahers Polymer Chemistry, CRC Press, 2007.
- [10]: J. M. G. Cowie, Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials. CRC Press, 2007.
- [11] : Doudou Hamza, synthèse et caractérisation de nano-composites de type PET/Silice, Université Amar Talidji Laghouat,(2016/2017),
- [12] : J. P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobraczynski, M. Pipraud, « précis de matière plastique », 5 ème Edition AFNOR, 1994.
- [13]:Piccinno, F,Gottschalk,F,Seeger et al.Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world J Nanopart Res 14,1109 (2012).
- [14] : Moudjeb Lydia, Mebrouki Sabah,Aspet Théorique de Modification chimique de PVC 4000 M avec des amines, synthèses, caractérisation et application,2020/2021.
- [15] : (com.preparatorychemistry) إضافة البوليمرات
- [16] : Polymer Films: Properties, Performance and Applications" par Andrew R. Berens et Ronald J. Matson.

LES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [17] : Handbook of Polymer Films" par Sabu Thomas, Olena Taraienko, et Nasim Khan.
- [18] :Handbook of Polymer Solution Thermodynamics par Christian Wohlfarth et Manfred Prausnitz.
- [19] : Les matières plastiques page : 09.
- [20] : Membres de pvc INFO, mai 2006
- [21] : Rouane. A ; « Etude de l'huile de tournesol époxyde comme bio-plastifiant du PVC » ; Mémoire de Magister ; Université de Sétif ; 2008 ; P (4, 7, 8, 11).
- [22] : MANSOURI Ghada Abir ; djellato Amina; élaboration et caractérisation de films à base de polyvinyl alcool incorporées avec l'huile d'armoise blanche et renforcés par les oxydes métalliques ZnO/MgO ; université saad dahleb -blida.
- [23] : GLOSSAIRE DES MATERIAUX COMPOSITES," Centre d'animation regional en materiaux avances, 2006.
- [24] :D.E. Belfennache, Elaboration et étude de nanoparticules Au/TiO₂ et Ag/TiO₂, Thèse de Doctorat, Département De Physique, Université MENTOURI, Constantine, 2012, pp. 5-6.
- [20] : Y.L. Liu, M. K. Shipton, J. Ryan, Synthèse, stabilité et internalisation cellulaire de nanoparticules dor contenant des monocouches mixtes peptide-poly(éthylène glycol), Anal. Chem., vol. 79, no. 6, p. 2221, 2007.
- [26]: Wagner, F. E., Haslbeck, S., Stievano, L., Calogero, S., Martinetto, P., & Ricote, J. (2000). **Microstructural studies of metallic luster decorations on glazed ceramics from the Middle Ages.** *Hyperfine Interactions*, 126(1-4), 429-436.
- [27]:Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J., & Gun'ko, Y. K. (2006). **Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites.** *Carbon*, 44(9), 1624-1652.
- [28] : u, K., Lu, L., & Suresh, S. (2000). **Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale.** *Science*, 324(5920), 349-352.
- [29]: Moghimi, S. M., Hunter, A. C., & Murray, J. C. (2005). **Nanomedicine: current status and future prospects.** *FASEB journal*, 19(3), 311–330.
- [30]: Tarek Ahmed Al Ammar, thèse Ruhr-Universität Bochum Anorganische Chemie I, Festkörperchemie und Materialien (2011).

LES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [31]: Piccinno, F, Gottschalk, F, Seeger et al. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world J Nanopart Res 14, 1109 (2012)
- [32] : Belhadji Nesrine Atrouche Rania Taibi Doudja, Caractérisation électrique d'un Polymère PET/TiO₂ dopé à SnO₂. Pour application solaire, Université Blida 1, 2023
- [33] : J. W. McCauley, "High-Temperature Ceramic Oxides," Chemical Reviews, vol. 60, No. 3, pp. 383-430, May 1960.
- [34] : L. L. Hench and J. K. West, "The Sol-Gel Process," Chemical Reviews, vol. 90, no. .
- [35]: Y. Wang et al., "Electrical Insulation Performance and Conduction Mechanisms of Anodic SnO₂ Films," Journal of Materials Science, vol. 55, no. 22, pp. 9130-9141, Nov. 2020.
- [36] : R. A. Oriňáková et al., "Chemical Resistance of SnO₂-Based Materials," Ceramics International, vol. 40, no. 8, Part A, pp. 11807-11819, Oct. 2014.
- [37]: K. Yoshida et al., "Fabrication and Characterization of Transparent SnO₂ Ceramics," Journal of the American Ceramic Society, vol. 93, no. 2, pp. 437-441, Feb. 2010.
- [38] : Sovar, M.-M, Du tri-isopropoxyde aux oxydes d'SnO₂ par dépôt chimique en Phase vapeur : procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus 2006.
- [39]: Rodel, J et al. "Mechanical reliability of SnO₂ ceramics: influences of grain size and surface finishing." Journal of the European Ceramic Society, vol. 28, no. 7, pp. 1337-1347, 2008
- [40]: Li, C et al. "Corrosion resistance of SnO₂ coatings prepared by plasma electrolytic oxidation on SnO₂ alloys." Surface and Coatings Technology, vol. 228, pp. 149-155, 2013.

LES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [41] : Khor, K. A., et al. «SnO₂ ceramics for structural and functional applications." Ceramic Engineering and Science Proceedings, vol. 23, no. 3, pp. 23-40, 2002.
- [42]: Dong, S et al. "Wear-resistant properties of SnO₂ceramics for brake pads." Journal of Materials Science, vol. 43, no. 14, pp. 4711-4715, 2008.
- [43] : Khor, K. A et al. "SnO₂ ceramics for structural and functional applications." Ceramic Engineering and Science Proceedings, vol. 23, no. 3, pp. 23-40, 2002.
- [44] :Chevalier, J et al. " SnO₂-based ceramics for biomedical applications." Journal of the European Ceramic Society, vol. 29, no. 7, pp. 1291-1301, 2009.
- [45]: Z. H. Lu, et al., "SnO₂-based catalysts in catalytic processes: A review," Applied Catalysis A: General, vol. 344, pp. 1-9, 2008.
- [46]:S. P. Timoshenko et al., "Nanocomposites and their applications in material science," Materials Science and Engineering A, vol. 462, pp. 96-103, 2007.
- [47]:M. M. L. S. Kumar et al., "Thermal and electrical properties of SnO₂-based composites," Journal of Applied Physics, vol. 110, 2011.
- [48]: R. K. Gupta, et al., "Adsorption of pollutants by nanomaterials," Environmental Science and Pollution Research, vol. 16, pp. 453-460, 2009.
- [49]:M. S. Islam et al., "Optical properties of nanostructured SnO₂ films," Materials Letters, vol. 58, pp. 191-195, 2004.
- [50]:P. R. Guduru et al., "Thermal conductivity enhancement of nano-fluids containing SnO₂ nanoparticles," International Journal of Heat and Mass Transfer, vol. 53, pp. 2042-2048, 2010.
- [51]: L. L. Hench and J. K. West, "The Sol-Gel Process," Chemical Reviews, vol. 90, no. 1, pp. 33-72, Jan. 1990
- [52]: A. Wang, D. Chu, L. Wang, G. Mao, H. Suna, Z. Mab “hydrothermal synthesis of copper hollow microspheres: microstructure” RSC Adv. 2014.

LES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [53]: A. Muhammad, A. Mutalib, C. Wilfred, T. Murugesan, et A. Shafeeq, « Thermophysical properties of 1-hexyl-3-methyl imidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and bis (trifluoromethylsulfonyl) imide anions », *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 40, no 9, p. 1433–1438, 2008
- [54]: J. Obliosca, S. Arco, et M. Huang, « Synthesis and optical properties of 1- alkyl-3 methylimidazolium lauryl sulfate ionic liquids », *Journal of fluorescence*, vol. 17, 2007.
- [55] : Calió, L., Kazim, S., Grätzel, M., & Ahmad, S. (2016). Hole-Transport Materials for Perovskite Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(47), 14522–14545. <https://doi.org/10.1002/anie.201601807>
- [56] : Zhou, H., et al. (2018). Perovskite-Based Solar Cells: Materials, Methods, and Future Perspectives. *Journal of Nanomaterials*. <https://doi.org/10.1155/2018/8148072>
- [57] : Yu, Z., & Sun, L. (2015). Recent Progress on Hole-Transporting Materials for Emerging Organometal Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials*, 5(12), 1500213. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500213>
- [58] : García et al. (2023) – ACS Applied Bio Materials [DOI:10.1021/acsabm.3cXXXXXX] C. R. A. Catlow, S. A. French, A. A. Sokol, A. A. Al-Sunaidi, and S. M.
- [59]: Woodley, “Zinc oxide: A case study in contemporary computational solid state chemistry,” *J. Comput. Chem.*, vol. 29, no. 13, pp. 2234–49, 2008.
- [60]: D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, “Valence-band ordering in ZnO,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 4, pp. 2340–2344, 1999.
- [61]: M. F. Zawrah et al., "Influence of SnO₂ nanoparticles addition on the mechanical and wear properties of PET/nanocomposites," *Materials & Design*, vol. 92, pp. 644–650, 2016.
- [62]: M. Y. El-Kady et al., "Optical and structural properties of PET/SnO₂nanocomposites," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 457, pp. 235–240, 2015.
- [63]: R. K. Singh et al., "Dielectric and electrical properties of PET/SnO₂nanocomposites," *Composites Part B: Engineering*, vol. 55, pp. 123–130, 2013.
- [64]: A. A. Soliman et al., "Effect of nanoparticle dispersion on the physical properties of PET-based composites," *Polymer Bulletin*, vol. 80, 2018.

LES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [65]: Taha, T. A. (2018). Optical properties of PVC/ Al_2O_3 nanocomposite films. *Polymer Bulletin*, 76(12), 6135–6154. <https://doi.org/15007/s00289-018-2417-8>
- [66]: Gandhe, A., &Sannakki, B. (2013). Mechanical and Thermal Properties of PET with Al_2O_3 Composite Films. *Indian Journal of Applied Research*, 3(6), 455–456.
- [67]: Gholizadeh, Z., Aliannezhadi, M., Ghominejad, M., &Shariatmadar Tehrani, F. (2023). High specific surface area $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles synthesized by facile and low-cost co-precipitation method. *Scientific Reports*, 13, 6131.
- [68]: García et al. (2023) – *ACS Applied Bio Materials* [DOI: 15021/acsabm.3cXXXXX].
- [69]:Zahra Gholizadeh, Maryam Aliannezhadi, MehrdadGhominejad, FatemehShariatmadarTehrani;High specific surface area $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles synthesized by facile and low-cost co-precipitation method;Scientific Reports, volume 13, Article numéro : 6131 (2023).
- [70]: Synthèse de nanopoudres d'oxyde de zinc (I) pour des applications catalytiques.
- [71]:"Band Gap and Reflectance of PVC/ ZnO/CuO Nanocomposites" par Thompson J. et al., *Applied Surface Science*, 2021. DOI: 15016/j.apsusc.202547937.
- [72]:"UV Protection Films – UK Window Films Ltd. (n.d.). <https://www.windowfilmsuk.com/product-category/uv-protection-films/> ,2021
- [73]:"Specscart sunglasses UV-protection <https://specscart.co.uk/blog/uv-protection-sunglasses> ,2016.