

**République Algérienne Démocratique et Populaire**

---

**Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche scientifique**

**Université SAAD DAHLAB De Blida**

**Faculté Des Sciences**

**Département De Chimie**



## **MEMOIRE**

De fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Chimie Appliquée

THEME :

---

### **Contribution à l'étude de l'effet du graphite sur les propriétés physico-chimiques d'un mélange de polymères immiscibles PMMA/PSU**

---

Présenté par :

**MOKHTARI Asma et KRELFALLAH Yasmine**

**Mémoire soutenu le devant les membres du jury**

|                   |                  |                   |                    |
|-------------------|------------------|-------------------|--------------------|
| <b>M. KARS</b>    | <b>Président</b> | <b>Professeur</b> | <b>Univ.Blida1</b> |
| <b>A. OURADI</b>  | <b>Examineur</b> | <b>MCA</b>        | <b>Univ.Blida1</b> |
| <b>S. HAMMANI</b> | <b>Encadreur</b> | <b>Professeur</b> | <b>Univ.Blida1</b> |

Blida, le 30/06/2025

# Remerciement

Avant toute chose, nous rendons grâce à Allah, Le Tout-Puissant, Le Miséricordieux, pour nous avoir accordé la force, la patience et la persévérance nécessaires à l'accomplissement de ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre promoteur, Monsieur Salim Hammani, pour son encadrement rigoureux, ses conseils avisés, sa disponibilité et son soutien tout au long de cette étude. Ses orientations ont été déterminantes dans la réalisation de ce mémoire.

Nous adressons également nos sincères remerciements aux membres du jury, pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'évaluer ce travail, ainsi que pour l'intérêt et l'attention qu'ils y ont portés.

Nos remerciements chaleureux vont à toute l'équipe du laboratoire LMMPC, pour l'environnement de travail enrichissant et l'aide précieuse qui nous a été apportée. Une pensée particulière à Mme Haddad, Mme Boudjemaa, Mlle Abir et Mlle Meriem, ingénieures de laboratoire de Pv5 et Pv22, pour leur disponibilité, leur assistance technique et leur bienveillance.

Nous n'oublions pas de remercier l'ensemble de nos enseignants, depuis l'école primaire jusqu'à l'université, qui ont contribué, chacun à leur manière, à notre formation et à notre parcours.

À toutes et à tous, nous adressons un grand merci du fond du cœur.

# Dédicace

À mes parents, **Mokhtari Abdelaziz** et **Tareb Akila** ces deux âmes extraordinaires qui sont à l'origine de  
tout ce que je suis.

Aucun mot ne pourrait véritablement contenir l'amour que je vous porte, ni la reconnaissance immense  
que je ressens en pensant à tout ce que vous avez accompli pour moi.

Merci pour vos nuits blanches, vos inquiétudes silencieuses, vos prières dans l'ombre. Merci pour vos  
sacrifices, parfois invisibles mais toujours profonds. Merci d'avoir cru en moi, même lorsque moi je  
doutais. Vous avez été mes racines et mes ailes. Vous m'avez appris à rêver haut tout en gardant les pieds  
sur terre.

Si aujourd'hui je dédie ce mémoire, c'est avant tout à vous. Parce que chaque page, chaque ligne, chaque  
mot porte l'empreinte de votre amour. Vous avez semé, guidé, porté, et aujourd'hui je récolte — grâce à  
vous.

À mes frères **Anis, Abdelmoumen, Walid**, et à ma chère sœur **Lina Laymouna**, merci pour votre  
complicité, vos encouragements, votre humour et votre présence. Grandir à vos côtés est un cadeau  
inestimable.

À ma grande mère et mes tantes **Oum Elkheir, Yasmina, Aïcha**, et à mon oncle **Hocine**, merci pour votre  
affection sincère et votre soutien familial si précieux.

À toute ma famille, proche ou éloignée, merci de faire partie de mon histoire.

À mes amies **Fatima, Salsabil, Yasmine, Houda, Alya** vous êtes des lumières dans ma vie. Merci pour votre  
présence dans les moments de joie comme dans ceux de doute. Votre amitié est un trésor.

**ASMA**

# Dédicace

À mon père bien-aimé, **Krelfallah Ben Youssef**, modèle de sagesse, d'abnégation et de courage, dont les prières silencieuses ont accompagné chacun de mes pas qu'Allah vous protège, vous élève en honneur et vous accorde le meilleur dans cette vie et dans l'éternité.

À ma chère mère, **BenSaid Karima**, source de douceur, d'amour inconditionnel et de sacrifices discrets.  
Que Dieu vous comble de Sa miséricorde et vous accorde Longue vie et santé.

À mes frères, **Abdelrazak et Abdelrrahim**, et à mes sœurs, **Amel** et ma précieuse **Salsabil**, qui ne cesse d'égayer mes journées par sa présence constante.

À notre petite perle, la bénédiction toute récente de notre famille, **Assil**, qui a illuminé nos cœurs d'une joie nouvelle.

À ma précieuse grand-mère, que Dieu te protège et prolonge ta vie.

À ma chère tante **Ben Said Amel**, merci pour ton amour, ton soutien et ta tendresse infinie.

Et à l'âme pure de mes grands-parents disparus, que Dieu leur accorde Sa miséricorde. Ce diplôme est aussi le fruit de leur amour et de leur bienveillance.

À mes amies sincères et loyales : **Salsabil, Yasmine, Khadidja, Imene, Asma, souad**, pour leur soutien, leurs invocations et leur précieuse amitié.

Yasmine

## Résumé :

Ce projet de recherche vise à développer un nouveau matériau nanocomposite à base de matrice polymérique dopé par une charge inorganique. Le composite étudié est constitué d'un mélange de polymères immiscibles PMMA/PSU chargé avec différents teneurs en graphite. Ce travail vise principalement à étudier l'influence de l'introduction de graphite sur les propriétés physicochimiques de ces composés, en particulier les propriétés rhéologiques, optiques, mécaniques et structurales. Les résultats obtenus indiquent que l'incorporation du graphite améliore significativement les performances du système polymérique PMMA/PSU sans altérer la nature chimique des polymères, ce qui met en évidence le potentiel de ces composites pour des applications technologiques avancées.

## Abstract:

This research project aims to develop a new nanocomposite material based on a polymer matrix reinforced with an inorganic filler. The studied composite consists of an immiscible polymer blend of PMMA/PSU loaded with various amounts of graphite. The main objective is to investigate the effect of graphite incorporation on the physicochemical properties of these materials, particularly their rheological, optical, mechanical, and structural properties. The obtained results show that the addition of graphite significantly enhances the performance of the PMMA/PSU system without altering the chemical nature of the polymers, highlighting the potential of these composites for advanced technological applications.

## ملخص:

يهدف هذا المشروع البحثي إلى تطوير مادة نانوية مركبة جديدة تعتمد على مصفوفة بوليميرية مدعّمة بحشوة غير عضوية. يتكون المركب المدروس من مزيج من بوليميرات غير متجانسة PMMA/PSU محمّلة بنسب مختلفة من الغرافيت. يهدف هذا العمل بشكل أساسي إلى دراسة تأثير إدماج الغرافيت على الخواص الفيزيائية والكيميائية لهذه المركبات، لاسيما الخصائص الريولوجية، والبصرية، والميكانيكية، والبنوية. تشير النتائج المتحصّلة عليها إلى أن إضافة الغرافيت تحسن بشكل ملحوظ أداء نظام PMMA/PSU دون التأثير على الطبيعة الكيميائية للبوليميرات، مما يبرز الإمكانيات الكبيرة لهذه المركبات في التطبيقات التكنولوجية المتقدمة.

# Table des Matières

Résumé

Liste des figures

Liste des Tableaux

Liste d'abréviations

Introduction générale

## *Chapitre I : Partie théorique*

|               |   |          |
|---------------|---|----------|
| <b>I.1.</b>   | <b>Introduction</b>   | <b>3</b> |
| <b>I.2.</b>   | <b>Définition des polymères</b>                             | <b>3</b> |
| <b>I.3.</b>   | <b>Les polymères amorphes</b>                               | <b>3</b> |
| <b>I.4.</b>   | <b>Les polymères en solution</b>                            | <b>3</b> |
| <b>I.5.</b>   | <b>Mélange des polymères</b>                                | <b>4</b> |
| <b>I.5.1</b>  | <b>Définition des mélanges de polymères</b>                 | <b>4</b> |
| <b>I.5.2.</b> | <b>Classe des mélanges de polymères</b>                     | <b>4</b> |
| <b>I.5.3.</b> | <b>Propriétés et performances des mélanges de polymères</b> | <b>5</b> |
| <b>I.6.</b>   | <b>Méthode de préparation (sol-gel)</b>                     | <b>5</b> |
| <b>I.6.1.</b> | <b>Les avantages de la méthode sol-gel</b>                  | <b>7</b> |
| <b>I.7.</b>   | <b>Etude approfondie du PMMA et du PSU</b>                  | <b>7</b> |
| <b>I.7.1.</b> | <b>Polyméthacrylate de méthyle (PMMA)</b>                   | <b>7</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>I.7.1.1. Propriétés du PMMA</b>  | <b>7</b>  |
| <b>I.7.2. Polysulfone (PSU)</b>   | <b>9</b>  |
| <b>I.7.2.1. Propriétés du PSU</b>   | <b>10</b> |
| <b>I.8. Nanocomposite</b>   | <b>11</b> |
| <b>I.8.1. Définition</b>  | <b>11</b> |
| <b>I.8.2. Les nanocomposites à matrices polymère</b>                      | <b>12</b> |
| <b>I.8.3. Propriétés attendues des nanocomposites à base de polymères</b> | <b>12</b> |
| <b>I.8.4. Constituants des nanocomposites</b>                             | <b>13</b> |
| <b>I.9. Graphites</b>   | <b>14</b> |
| <b>I.9.1. Graphite hexagonal</b>  | <b>15</b> |
| <b>I.9.2. Graphite rhomboédrique</b>                                      | <b>16</b> |
| <b>I.9.3. Graphite poly cristallin</b>                                    | <b>17</b> |
| <b>I.10. Théorie de percolation électrique</b>                            | <b>17</b> |
| <b>I.11. Gap optique</b>  | <b>19</b> |
| <b>I.12. La rhéologie</b>   | <b>19</b> |
| <b>I.12.1. Définition et objectif</b>                                     | <b>19</b> |
| <b>I.12.2. Définitions des grandeurs rhéologiques dynamiques</b>          | <b>19</b> |

|  |   |           |
|--|---|-----------|
| <b>I.13.</b>                                   | <b>Conclusion</b>   | <b>20</b> |
| <b>Chapitre II : Partie expérimentale</b>      |   |           |
| <b>II.1.</b>                                   | <b>Introduction</b>   | <b>22</b> |
| <b>II.2.</b>                                   | <b>Protocol expérimental</b>  | <b>23</b> |
| <b>II.2.1.</b>                                 | <b>Produits utilisés</b>  | <b>24</b> |
| <b>II.2.2.</b>                                 | <b>Préparation des films</b>  | <b>24</b> |
| <b>II.2.3.</b>                                 | <b>Préparation des échantillons pour étudier la rhéologie</b>       | <b>26</b> |
| <b>II.3.</b>                                   | <b>Les techniques de caractérisation</b>                            | <b>28</b> |
| <b>II.3.1.</b>                                 | <b>La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)</b>   | <b>28</b> |
| <b>II.3.2.</b>                                 | <b>UV-visible spectrophotométrie</b>                                | <b>28</b> |
| <b>II.3.3.</b>                                 | <b>Microscope trinoculaire à quatre objectifs métallographiques</b> | <b>29</b> |
| <b>II.3.4.</b>                                 | <b>Le micromètre numérique</b>                                      | <b>30</b> |
| <b>II.3.5.</b>                                 | <b>La diffraction des rayons X</b>                                  | <b>30</b> |
| <b>II.3.6.</b>                                 | <b>Sanication</b>   | <b>31</b> |
| <b>II.3.7.</b>                                 | <b>Rhéomètre rotatif type cône-plan</b>                             | <b>32</b> |
| <b>Chapitre III : Résultats et discussions</b> |   |           |
| <b>III.1.</b>                                  | <b>Introduction</b>   | <b>35</b> |

|                 |   |           |
|-----------------|---|-----------|
| <b>III.2.</b>   | <b>Caractérisation par rayon X des composites</b>   | <b>35</b> |
| <b>III.3.1.</b> | <b>Calcul de la taille des cristallites</b>         | <b>36</b> |
| <b>III.3.</b>   | <b>Caractérisation par FTIR des composites</b>      | <b>37</b> |
| <b>III.4.</b>   | <b>Rhéologie des composites</b>                     | <b>39</b> |
| <b>III.5.</b>   | <b>Propriétés optiques des composites</b>           | <b>44</b> |
| <b>III.5.1.</b> | <b>Propriétés optiques du graphite</b>              | <b>44</b> |
| <b>III.5.2.</b> | <b>Transmittance des composites PMMA/PSU/G</b>      | <b>44</b> |
| <b>III.5.3.</b> | <b>Absorbance des composites PMMA/PSU/G</b>         | <b>46</b> |
| <b>III.5.4.</b> | <b>Gap optique direct des composites PMMA/PSU/G</b> | <b>47</b> |
| <b>III.6.</b>   | <b>La morphologie des composites PMMA/PSU/G</b>     | <b>49</b> |
| <b>III.7.</b>   | <b>Conclusion générale</b>                          | <b>55</b> |

## Liste des figures

|             |   |    |
|-------------|---|----|
| Figure 1-1  | : schéma générale du procédé sol-gel  | 6  |
| Figure1-2   | Structures chimiques du PMMA et de son monomère MMA                                     | 7  |
| Figure 1-3  | Mode cristallin du PMMA   | 8  |
| Figure 1-4  | Structure du polymère polysulfone   | 10 |
| Figure 1-5  | Structure d'un nanocomposite  | 11 |
| Figure 1-6  | Structure en feuillets du graphite  | 14 |
| Figure1-7   | Schéma du cristal hexagonal de graphite   | 16 |
| Figure 1-8  | Schéma du cristal rhomboédrique de graphite   | 16 |
| Figure 1-9  | Schéma du principe de seuil de percolation  | 18 |
| Figure 2-1  | Préparation des solutions polymères PMMA/PSU  | 24 |
| Figure 2-2  | Agitation et chauffage du mélange PMMA/PSU  | 24 |
| Figure 2-3  | Procédure de traitement du graphite en vue de son introduction dans la matrice polymère | 25 |
| Figure 2-4  | Formation des films composites PMMA/PSU/graphite  | 25 |
| Figure 2-5  | Conservation des films préparés   | 25 |
| Figure 2-6  | Etapas de préparation des échantillons PMMA/PSU/Graphite pour l'analyse rhéologique     | 26 |
| Figure 2-7  | Spectrophotometer UV-Vis SHIMADZU 1900i   | 29 |
| Figure 2-8  | Microscope métallographique type: trimoculaire quatre objectifs DM750M de LEICA         | 29 |
| Figure 2-9  | Micromètre numérique  | 30 |
| Figure 2-10 | Diffractomètre de rayon X Rigaku Smart ab   | 31 |
| Figure 2-11 | Bain à ultra-sons   | 32 |
| Figure 2-12 | Rhéomètre rationnel Anton Paar MCR 302 et son bain thermostaté Julabo F25               | 33 |

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| Figure 3-1  | Diffractogrammes DRX de PMMA/PSU, Graphite, PMMA/PSU/5%G                               | 35 |
| Figure 3-2  | Spectres infra rouges de PSU pur, PMMA pur, PMMA/PSU                                   | 38 |
| Figure 3-3  | Spectres infrarouges PSU/PMMA, PMMA/PSU/1%,3%,5%,7%,10%G                               | 39 |
| Figure 3-4  | la variation de module de stockage en fonction de la fréquence                         | 40 |
| Figure 3-5  | la variation de module de perte en fonction de la fréquence                            | 40 |
| Figure 3-6  | la variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence                      | 41 |
| Figure 3-7  | la variation de l'angle de Perte $\tan(\delta)$ en fonction de la fréquence            | 43 |
| Figure 3-8  | Propriétés optiques du graphite : (a) transmittance, (b) absorbance et (c) gap optique | 44 |
| Figure 3-9  | Spectres de transmittance de différents films composites                               | 45 |
| Figure 3-10 | Spectres d'absorbance des films composites et polymères purs                           | 46 |
| Figure 3-11 | Gap optique direct des matériaux PMMA/PSU/G  | 48 |
| Figure 3-12 | Morphologie de la distribution de PSU  | 49 |
| Figure 3-13 | Morphologie de la distribution de graphite (1%)  | 50 |
| Figure 3-14 | Morphologie de la distribution de graphite (3%)  | 50 |
| Figure 3-15 | Morphologie de la distribution de graphite (5%)  | 50 |
| Figure 3-16 | Morphologie de la distribution de graphite (7%)  | 51 |
| Figure 3-17 | Morphologie de la distribution de graphite 10%   | 52 |
| Figure 3-18 | Histogrammes distribution des diamètres PSU avant et après l'ajout de graphite         | 54 |

### Liste des Tableaux

|           |  |    |
|-----------|--|----|
| Tableau 1 | Propriétés physiques de PMMA   | 8  |
| Tableau 2 | Propriétés chimiques de PMMA   | 9  |
| Tableau 3 | Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères  | 13 |
| Tableau 4 | Caractéristiques physico-chimiques du graphite                         | 15 |
| Tableau 5 | Produits chimiques utilisés et ses propriétés                          | 23 |
| Tableau 6 | Condition expérimentales affichées sur le rhéomètre Anton Paar MCR 302 | 33 |
| Tableau 7 | Les propriétés viscoélastiques du PMMA/PSU en fonction du pourcentage  | 43 |
| Tableau 8 | Les valeurs obtenues de gap optique des différents films               | 47 |

## Liste d'abréviations

**PMMA** : Polyméthacrylate de méthyle

**PSU** : Polysulfone

**MMA** : Méthacrylate de méthyle

**NPs** : Nanoparticules

**PVC** : Polyvinyle Chlorure

**MMT** : Montmorillonite

**UV** : ultra-violet

**C** : Celsius

**mm** : millimètre

**DRX** : diffraction des rayons X

**SEM** : scanning electron microscopy

**FTIR** : Fourier transform infrared spectroscopy

**IR** : infra-rouge

® : Marque déposée.

**g** : gramme

**cm<sup>3</sup>** : centimètre cube

**MPa** : Méga Pascal

**ml** : millilitre

**Min** : minute

**a.u** : unités arbitraires

**3D** : trois dimensions

**Hz** : hertz

**Pa** : pascal

**Pa.s** : pascal-seconde

**Nm** : nanomètre

## Introduction générale

Les nanocomposites semi-conducteurs, par leur capacité à combiner les avantages des polymères et des nanomatériaux, révolutionnent de nombreux secteurs en offrant des solutions innovantes et performantes[1]. Les nanocomposites polymères conducteurs ouvrent de nouvelles perspectives dans des domaines aussi variés que l'électronique organique, l'énergie solaire et les dispositifs intelligents[2]. Le dopage de nanocomposite est une approche prometteuse pour le développement de matériaux semi-conducteurs aux propriétés améliorées [3].

Les matériaux polymères ont connu une évolution significative ces dernières années, avec des applications industrielles de plus en plus variées [4]. Les mélanges de polymères ont émergé comme un domaine crucial dans la science et la technologie des polymères, offrant des matériaux rentables avec des propriétés adaptées à diverses applications[5]. La combinaison et l'optimisation des propriétés des polymères sont cruciales pour le développement de matériaux avancés[6].

Le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA), également connu sous le nom d'acrylique ou de plexiglas, est un thermoplastique polyvalent avec une clarté optique exceptionnelle et une résistance aux UV [7]. Malgré ses avantages, le PMMA présente faible résistance aux chocs [8].

Le polysulfone (PSU) est un thermoplastique haute performance avec des propriétés exceptionnelles. Il présente une excellente stabilité thermique[9]. avec des bonne résistance chimique et mécanique [10]. Le but principal de mélanger le (PMMA) avec le (PSU) est d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques du PMMA.

Le graphite est un élément prometteur dans le développement de mélanges, comme le montrent plusieurs études [11]. Les nano poudres de graphite sont des particules de carbone cristallines bien moins nocives que les nano poudres métalliques. De plus, Il n'endommage pas la peau. Il ne présente aucun risque d'intoxication aiguë par contact ou inhalation[12], il présentent une conductivité électrique élevée[13].et une excellente conductivité thermique, ce qui les rend précieuses pour diverses applications [13].

Ce travail vise à évaluer l'effet du graphite sur les propriétés physico-chimiques d'un mélange polymère immiscible PMMA/PSU. Pour cela, des échantillons ont été préparés et caractérisés à l'aide de différentes techniques, notamment l'analyse rhéologique, la microscopie optique, la spectroscopie UV-Vis, la DRX et la FTIR. L'objectif est d'étudier l'impact du graphite sur les propriétés optiques, morphologiques, structurales et chimiques du système.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres. Le premier présente les aspects théoriques liés aux polymères aux mélanges polymériques immiscibles et au rôle du graphite dans les composites et au graphite. Le deuxième décrit les étapes de préparation des échantillons et les techniques utilisées. Le troisième est consacré à l'analyse et la discussion des résultats expérimentaux.



**Chapitre I**  
**Partie Théorique**



## **I.1. Introduction :**

Ce chapitre est dédié à la présentation des définitions concernant les mélanges et les composites à base de polymère, ainsi que les avantages et les inconvénients que représentent chaque matériau rentrant dans cette étude.

## **I.2. Définition des polymères :**

Le terme « polymère » tire son origine du mot grec (**polus**) qui signifie « plusieurs membres ». Les polymères sont de très grosses molécules, ou macromolécules, constituées de nombreuses molécules plus petites reliées entre elles. Ces unités plus petites sont appelées monomères [14, 15].

## **I.3. Les polymères amorphes :**

La majorité des polymères possèdent des structures non cristallines, dites amorphes, où les chaînes polymériques s'entrelacent de manière désordonnée. Cet enchevêtrement, associé aux liaisons secondaires dipolaires entre les chaînes, contribue à la robustesse des polymères amorphes [16].

## **I.4. Les polymères en solution :**

Les polymères présentent des comportements de solubilité divers selon le solvant. Dans un bon solvant, un polymère peut se dissoudre complètement, même à des concentrations élevées, ce qui donne une solution claire et homogène. Cette haute solubilité découle d'une diminution significative de l'énergie libre du système lors de la solvation. En revanche, un non-solvant, lorsqu'il est mélangé avec le polymère induire la précipitation du polymère en raison d'une augmentation de l'énergie libre du système [17].

## **I.5. Mélange de polymère :**

### **I.5.1. Définition des mélanges de polymères :**

Un mélange de polymères consiste en l'association de plusieurs polymères pour former un matériau aux propriétés physiques distinctes. Cette technique a suscité un intérêt considérable en tant que méthode simple et économique pour développer des matériaux polymères adaptés à diverses applications commerciales. En choisissant judicieusement les polymères composants, il est possible de manipuler les propriétés des mélanges en fonction de leur utilisation finale [18].

### **I.5.2. Classe des mélanges de polymères :**

On peut généralement classer les mélanges de polymères en trois catégories[19] :

- **Mélanges de polymères non miscibles ou hétérogènes** : sont caractérisés par l'absence de miscibilité entre les polymères constituants. Ils forment ainsi des phases séparées, chacune ayant ses propres propriétés thermiques, notamment sa température de transition vitreuse.
- **Mélanges de polymères compatibles** : Bien qu'immiscibles, ces mélanges montrent des propriétés physiques macroscopiquement uniformes grâce à des interactions suffisamment fortes entre les polymères.
- **Mélanges de polymères miscibles** : Composés de polymères ayant des structures chimiques similaires, ces mélanges ont une structure à phase unique et une seule température de transition vitreuse.

### **I.5.3. Propriétés et Performances des Mélanges de Polymères :**

Les mélanges de polymères offrent une grande flexibilité en termes de propriétés, les rendant incontournables dans l'industrie. Leur étude approfondie est essentielle pour optimiser leur utilisation dans des applications spécifiques[20].

- Propriétés mécaniques : Les mélanges de polymères offrent souvent des caractéristiques mécaniques supérieures, améliorant la résistance à la traction, la dureté et l'élasticité, influencées par la taille des particules et les conditions de traitement.
- Interaction de phase : Les performances des mélanges dépendent des interactions entre les polymères, pouvant entraîner un mélange homogène ou des structures multicouches, impactant la résistance chimique et la durabilité.
- Propriétés thermiques : Ces mélanges présentent des comportements thermiques variés, avec des températures de transition vitreuse qui peuvent affecter les performances thermiques des matériaux.
- Flammabilité : La formulation des mélanges influence leur résistance au feu, avec la possibilité d'intégrer des additifs pour diminuer la combustibilité.

### **I.6. Méthode de préparation (méthode sol-gel) :**

La méthode sol-gel est sans doute la technique la plus versatile employée pour la production de matériaux à l'échelle nanométrique, et son utilisation est répandue depuis le milieu du XIXe siècle[21].

Le processus sol-gel représente une approche chimique humide singulière pour la fabrication de matériaux avancés dans différents domaines de recherche. Ce procédé aisé, hautement pur, économique et à température modérée marie astucieusement la régulation méticuleuse de la composition et de la microstructure à l'échelle moléculaire avec la possibilité de modeler le matériau en masse, en poudre, en fibre, en film mince ou en monolithe. On peut traiter des matériaux inorganiques, organiques ou hybrides[22].

La technique sol-gel consiste en une succession de procédures visant à transformer un sol (une suspension colloïdale) en gel, et finalement, en substance solide. Les étapes importantes incluent (la figure1) [23].

- 1. Mise en place du sol :** On suspend des poudres colloïdales dans un solvant, souvent de l'eau, soit en utilisant une méthode mécanique, soit en hydrolysant des précurseurs d'alkoxydes.
- 2. Gélification :** Le sol se transforme en gel lorsque les particules colloïdales s'unissent pour créer un réseau interliant, processus influencé par des éléments tels que le pH et la concentration.
- 3. Vieillessement :** Le gel est soumis à un vieillissement afin de consolider son réseau, qui se stabilise grâce à une polymérisation additionnelle.
- 4. Séchage :** Le retrait du solvant contenu dans le gel se fait par séchage, ce qui peut être effectué dans des conditions ambiantes ou via un séchage supercritique afin d'éviter tout effondrement de la structure.
- 5. Densification :** Le gel séché peut être traité par un chauffage afin d'augmenter sa densité et ses caractéristiques mécaniques, ce qui aboutit à la fabrication de matériaux finis solides tels que des céramiques, du verre ou des formes hybrides.

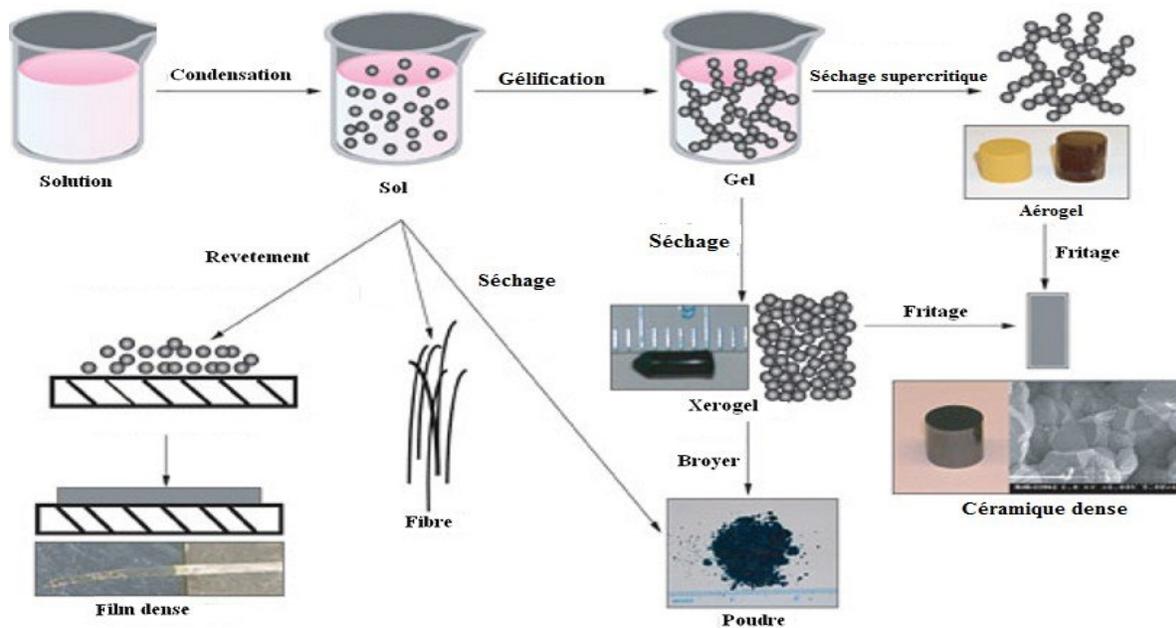


Figure I-1 : Schéma générale du procédé sol-gel.

### I.6.1. Les Avantages Méthode sol-gel :

- ✓ La technique sol-gel représente une approche économique et multifonctionnelle pour la production de nanoparticules et de matériaux composites, particulièrement des oxydes métalliques[24].
- ✓ Elle présente des avantages comme des températures de réaction réduites, une grande pureté, une uniformité et un contrôle sur la composition chimique.
- ✓ La méthode sol-gel offre un contrôle minutieux des mécanismes de réaction à l'échelle moléculaire, ce qui permet la fabrication de nanoparticules aux morphologies clairement définies[25].
- ✓ Cette technique est souvent mise en œuvre dans une variété d'applications, y compris les systèmes de distribution de médicaments les appareils optiques et électroniques, les bio senseurs ainsi que les couches de surface [26, 27] .

## I.7. Etude approfondie du PMMA et du PSU :

### I.7.1. Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) :

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est un thermoplastique transparent issu de la polymérisation du méthacrylate de méthyle [28].

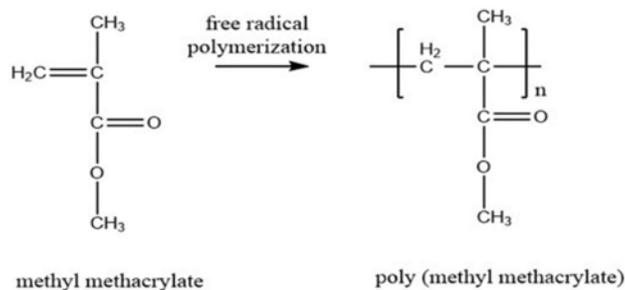


Figure 1-2 : Structures chimiques du PMMA et de son monomère MMA.

#### I.7.1.1. Propriétés du PMMA :

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) se distingue comme un polymère polyvalent présentant un ensemble convaincant de caractéristiques avantageuses. Notamment, le PMMA montre une grande stabilité environnementale, ce qui le rend résistant à la dégradation due à divers facteurs environnementaux. De plus, son rapport coût-efficacité et ses propriétés optiques exceptionnelles,

telles qu'une haute transparence et une transmission de la lumière, en font un matériau très recherché pour de nombreuses applications[29].

### **Transparence :**

Le PMMA est célèbre pour sa grande transparence, laissant passer jusqu'à 92% de la lumière visible, ce qui le rend idéal pour les applications optiques[30].



Figure 1-3 : Mode cristallin du PMMA.

### **Propriétés Physiques de polyméthacrylate de méthyle [31] :**

Les propriétés physiques de PMMA sont représentées dans le tableau ci-dessous

Tableau 1: Propriétés physiques de PMMA.

| <b>Propriété</b>                   | <b>Valeur / Description</b>                |
|------------------------------------|--|
| Couleur                            | Incolore                                   |
| Densité                            | 1,18 g/cm <sup>3</sup>                     |
| Point de fusion                    | 220-240 °C                                 |
| Température de transition vitreuse | 110 à 120 °C                               |
| Dureté de surface                  | M92, M90-M100                              |
| Absorptivité à l'eau               | 0,3%                                       |
| Absorption d'humidité              | 0,3 à 0,33% à l'équilibre                  |
| Résistance aux UV                  | Haute résistance, faible variation sous UV |
| Stabilité thermique                | Résiste à des températures de -70 °C à 100 |
| Propriétés mécaniques              | Amorphe haute résistance aux chocs         |

### Propriétés Chimiques de polyméthacrylate de méthyle[31]:

Les propriétés chimiques de PMMA sont représentées dans le tableau ci-dessous

Tableau 2: Propriétés chimiques de PMMA.

| Propriétés                | Description  |
|---------------------------|--|
| Résistance chimique       | Résistance la plupart des solutions aqueuses                   |
| Sensibilité aux solvants  | Faible résistance aux hydrocarbures chlores, esters et cétones |
| Réactions avec les amines | Peut réagir avec certaines amines                              |
| Décomposition thermique   | Se décompose à des températures élevées                        |
| Hydrolyse                 | Sensible à l'hydrolyse dans certaines conditions               |

#### *Applications du polyméthacrylate de méthyle :*

Ses applications sont multiples et variées, couvrant un large spectre de domaines industriels.

Utilisé dans la construction, l'automobile et les biens de consommation , sa consommation mondiale a atteint 1,7 million de tonnes en 2012 [28]. La clarté optique exceptionnelle du PMMA , sa durabilité et sa résistance au calage en font un matériau précieux dans divers secteurs[32]. L'étude a examiné la déformation non élastique du PMMA et son utilisation dans les mélanges de polymères , démontrant la présence d' une interphase entre la matrice et les inclusions[33].

La polyvalence du PMMA s'étend aux applications de biocapteurs , où il sert de substrat jetable et économique pour la détection électrochimique des acides nucléiques[34].

### **I.7.2. Polysulfone :**

D'après la définition chimique, le mot polysulfone fait référence uniquement à une catégorie de polymères qui contient un groupe sulfone et des groupes alkyles ou aryles (figure 5). On ne désigne que les polymères de ce genre, qui renferment aussi des groupes isopropylidène, sous le terme de polysulfone[35].

Le polysulfone est un polymère thermoplastique thermiquement stable avec des cycles aromatiques sur sa chaîne principale et une résistance élevée à la chaleur[36].La polysulfone peut

être synthétisée par polymérisation par addition de composés d'hydrocarbures aromatiques chlorés sulfonyle et vinylique catalysée par des composés de cuivre ou de ruthénium[37].

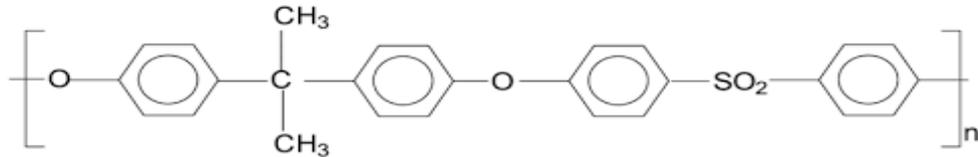


Figure 1-4 : structure chimique du Polysulfone (PSU).

### I.7.2.1. Propriétés du polysulfone :

#### Propriétés thermiques :

Le polysulfone (PSU) possède l'une des températures de service les plus élevées parmi tous les polymères haute performance transformables par fusion. Sa résistance élevée à la chaleur permet son utilisation dans des applications exigeantes que d'autres matériaux polymères ne peuvent satisfaire[38].

#### Résistance Chimique :

- Résistance aux acides et alcalis : Le polysulfone est très résistant aux acides minéraux et aux bases.
- Résistance aux agents oxydants : Il résiste également aux agents oxydants et aux tensioactifs.
- Limites de résistance : Il n'est pas résistant aux solvants organiques à faible polarité, comme les cétones et les hydrocarbures chlorés.
- Solubilité: Le polysulfone est soluble dans le dichlorométhane et la méthylpyrrolidone [39].

**Propriétés mécaniques :** De bonnes propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction et la ductilité peuvent être améliorées par un mélange avec d'autres polymères[39].

### *Application du polysulfone*

#### **Filtration des Membranes :**

Les membranes en polysulfone sont efficaces pour l'ultrafiltration et la microfiltration, éliminant les contaminants et les bactéries de l'eau de piscine [33].

#### **Résistance Chimique :**

Elles résistent aux conditions difficiles des environnements de piscine, y compris l'exposition au chlore et aux agents désinfectants.

#### **Biocompatibilité :**

Les polysulfones sont biocompatibles, ce qui les rend idéaux pour les systèmes de filtration où l'eau est constamment en contact.

#### **Durabilité et Longévité :**

Leur solidité mécanique et stabilité thermique assurent une performance durable, diminuant le besoin de remplacements fréquents.

## **I.8. Nanocomposite:**

### **I.8.1. Définition :**

Un composite est un matériau constitué de plusieurs phases chimiquement dissemblables et séparées par une interface clairement définie entre la charge et la matrice. Un nanocomposite sera alors définie comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre [40]. Il est constitué de deux éléments comme le montre la Figure 1-5, des charges de tailles nanométriques jouant le rôle de renfort rigide et un polymère jouant le rôle de matrice.

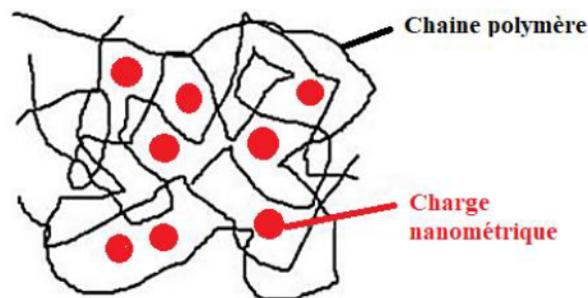


Figure 1-5: Structure d'un nanocomposite [41].

### **I.8.2. Les nanocomposites à matrice polymère :**

Les matériaux polymères sont largement utilisés dans l'industrie, en raison de leur légèreté et de leur faible coût de fabrication. Cependant, ces matériaux présentent certains inconvénients : un faible module d'Young, une faible tenue en température et une faible résistance mécanique par rapport aux métaux et aux céramiques. L'idée d'incorporer des nanocharges dans la matrice polymère renforce leurs propriétés mécaniques. Ces nanocharges confèrent aux polymères une bonne résistance à la température élevée, des propriétés ignifuges, diminuent ou augmentent leur conductivité électrique et leur perméabilité aux gaz [42, 43].

### **I.8.3. Propriétés attendues des nanocomposites à base des polymères :**

Les nanocomposites présentent plusieurs avantages par rapport aux composites conventionnels. Le principal avantage réside dans la surface interraciale entre les nanocharges et la matrice. Pour un poids donné, les nanoparticules présentent une surface d'échange beaucoup plus importante que les particules de taille microscopique. Les nanocomposites ont donc de meilleures propriétés que les composites classiques, comme par exemple une meilleure répartition des contraintes à l'intérieur de la matrice [43].

L'ajout de micro charges à une matrice polymère améliore certaines propriétés telles que la rigidité et la dureté, mais au détriment d'autres propriétés comme la ductilité et les propriétés thermiques et barrières [43]. Tandis que, l'incorporation des nanocharges dans la matrice polymère garantit la conservation des propriétés initiales de la matrice, à savoir la légèreté et la ductilité [44, 45].

De nombreuses études ont mis en évidence l'amélioration des propriétés mécaniques des polymères après l'incorporation des nanocharges. Le couplage entre la très importante surface offerte par les nanocharges et la matrice polymère facilite le transfert de contrainte jusqu'à la phase renforçant, conduisant ainsi à des améliorations des propriétés de traction et de dureté. De plus, une diminution du seuil de percolation est également observée avec l'augmentation du facteur de forme des particules [42]. A titre d'exemple, les whiskers de cellulose dont le facteur de forme peut atteindre 100 présentent un seuil de percolation à 1% (v/v).

Les nanocharges peuvent également jouer le rôle de barrière à la diffusion des gaz [46]. En effet, la dispersion des nanocharges à l'échelle unitaire augmente la tortuosité du chemin de diffusion des molécules de gaz ou de solvant. Par exemple, dans le cas d'un nanocomposite polyamide/argile, l'addition de seulement 2% d'argile a réduit de moitié le coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau. Une évolution similaire de la perméabilité à l'hélium et à l'oxygène a été observée [47].

L'efficacité de renforcement des nanomatériaux à des teneurs allant de 2 à 8% [44], est comparable à l'ajout de 40 à 50% de fibres dans les composites conventionnels, limitant ainsi la dégradation des propriétés que provoque une telle incorporation de charges macroscopiques [48].

À fraction volumique égale, la surface développée par une particule de dimension nanométrique est considérablement plus grande que celle d'un objet micrométrique. A titre d'exemple, la surface spécifique d'une silice pyrogénée varie de 50 et 400 m<sup>2</sup>/g, tandis que celle d'une particule de silice naturelle se situe autour de 1 à 2 m<sup>2</sup>/g [43].

Tableau 3: Avantages et inconvénients de l'ajout de nanoparticules aux polymères.

| <b>Avantages</b>   | <b>Inconvénients</b>  |
|--|---|
| ✓ <b>Propriétés mécaniques (ténacité, rigidité) Barrière aux gaz</b> | ✓ <b>Augmentation de la viscosité (processabilité)</b>                      |
| ✓ <b>Retardateurs de flammes</b>                                     | ✓ <b>Difficultés de dispersion</b>  |
| ✓ <b>Expansion thermique</b>   | ✓ <b>Sédimentation</b>  |
| ✓ <b>Conductivité thermique</b>                                      | ✓ <b>Coloration noire lorsque des particules de carbone sont utilisées.</b> |
| ✓ <b>Résistance chimique x</b>                                       |   |
| ✓ <b>Renforcement</b>  |   |

## **I.8.4. Constituants des nanocomposites :**

### **1.1.1 Matrice :**

Contrairement aux composites traditionnels, les nanocomposites peuvent être élaboré à partir d'un très grand nombre de matrices polymères :

- **Thermoplastiques** (Polypropylène, Polyamide, Polycarbonate...)
- **Thermodurcissables** (époxy, polyester insaturé...)
- **Elastomères**

L'ensemble des combinaisons matrice / charge définit par conséquent un champ potentiel de développement extrêmement large.

### **1.1.2 Renforts :**

Il convient tout d'abord de différencier deux grands types de renforts : Les charges et les fibres. Les charges sont utilisées pour modifier une ou plusieurs propriétés de la matière à laquelle sont ajoutés (conductivité électrique, perméabilité au gaz...) alors que les renforts sous forme de fibres contribuent le plus souvent à s'améliorer seulement la résistance mécanique et la rigidité. Parmi, les renforts utilisables dans les nanocomposites La silice, Les nanoparticules de silicate comme les phyllosilicates (par exemple l'argile), Les micro-fibrilles et whiskers de cellulose, Les nanoparticules de carbone (fibres, tubes, lamelles...).

## **I.9. Graphite**

L'origine du mot "graphite" est le mot grec "graphein" qui signifie "écrire". En effet, le graphite a été utilisé pour écrire (et dessiner) depuis l'aube de l'histoire et les premiers crayons ont été fabriqués en Angleterre au 15ème siècle. Au 18ème siècle, il a été démontré que le graphite est en fait un allotrope du carbone [49].

Le graphite est une espèce minérale qui constitue l'un des allotropes naturels du carbone **(Figure)**. C'est un élément natif dont les gîtes se sont formés aux dépens de roches carbonées (roches riches en carbone, du type charbon). Il se présente sous forme de masses lamellaires compactes ou pulvérulentes ; rarement en lamelles hexagonales ; souvent en paillettes irrégulières disséminées. En raison de sa structure en feuillets, toutes les propriétés physiques du graphite sont anisotropes. Il offre un toucher gras, tache les doigts et laisse sur le papier une trace noirâtre.

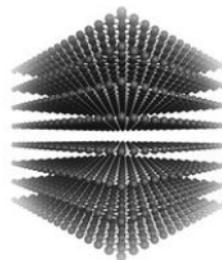


Figure 1-1: Structure en feuillets du graphite [3]

Tableau 4: Caractéristiques physico-chimiques du graphite [14].

| Caractéristiques          | Unités            | Valeurs               |
|---------------------------|-------------------|-----------------------|
| Forme physique            | -                 | Poudre                |
| Masse molaire             | g/mol             | 12.0107               |
| Couleur                   | -                 | Du gris foncé au noir |
| Pureté                    | %                 | 99                    |
| Température de fusion     | °C                | 3652-3697             |
| Masse volumique (à 25 °C) | g/cm <sup>3</sup> | 2.09                  |

Il existe diverses façons selon lesquelles les atomes de carbone se lient ensemble pour former des solides dénommés les allotropes (ou polymorphes) du carbone, c'est-à-dire qu'ils ont le même élément constitutif - l'élément carbone - mais avec des configurations hybrides

atomiques différentes:  $sp^3$ (tétraédrique),  $sp^2$ (trigonale) ou  $sp$  (linéaire)[49]. Ces allotropes peuvent être classés en trois catégories principales : (i) les structures  $sp^2$  qui incluent le graphite, les matériaux graphitiques, le carbone amorphe et d'autres matériaux

carbonés, (ii) les structures  $sp^3$  qui incluent le diamant et la lonsdaléite (une forme détectée dans les météorites), et (iii) les Fullerènes[49].

### I.9.1. Graphite hexagonal :

La séquence d'empilement la plus commune du cristal de graphite est hexagonale

(Alpha) avec un ordre d'empilement -ABABAB-, autrement dit, les atomes de carbone de chaque couche sont superposés l'un sur l'autre tel qu'illustré sur la figure 6.

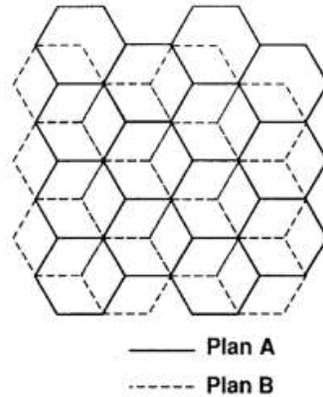


Figure 1-2: Schéma du cristal hexagonal de graphite.

(La vue est perpendiculaire au plan de base) [49].

### I.9.2. Graphite rhomboédrique :

L'autre structure du graphite est rhomboédrique avec l'ordre d'empilement -

ABCABCABC-. Les atomes de carbone de chaque troisième couche sont superposés. Une vue de la séquence d'empilement perpendiculaire au plan de base est donnée dans la figure 1-7[49].Le graphite rhomboédrique est thermodynamiquement instable et peut être considéré comme un défaut d'empilement étendu du graphite hexagonal. Il n'est jamais trouvé sous forme pure mais toujours en combinaison avec du graphite hexagonal, parfois jusqu'à 40% dans certains matériaux naturels et synthétiques. Il revient généralement à la forme hexagonale par un traitement thermique au-dessus de 1300°C.

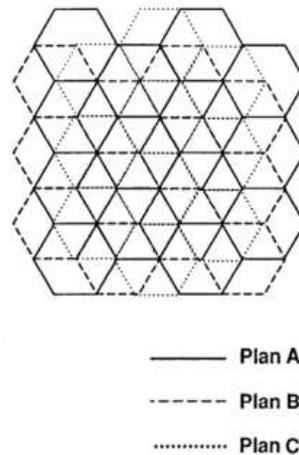


Figure 1-3: Schéma du cristal rhomboédrique de graphite.

(La vue est perpendiculaire au plan de base) [49].

### **I.9.3. Graphite poly cristallin :**

Les matériaux graphitiques, tels que le graphite pyrolytique, les composites -fibre carbone-matrice carbonée (carbone-carbone), le carbone vitreux, le noir de carbone, et bien d'autres, sont en fait des agrégats de graphites cristallins, autrement dit, des graphites polycristallins. Ces cristallites peuvent varier considérablement en taille. Par exemple, la taille apparente des cristallites perpendiculaires aux plans de couche ( $L_c$ ) de certains carbones vitreux peut être aussi faible que 1,2 nm, soit la longueur de quelques atomes ou jusqu'à 100 nm dans les graphites pyrolytiques hautement ordonnés.

Les plans de couche peuvent être parfaitement parallèles ou non les uns aux autres, selon que le matériau est du carbone graphitique ou non graphitique. Les agrégats de cristallites ont également des tailles et des propriétés très différentes. Certains, comme la suie, sont extrêmement petits et ne contiennent que quelques petites cristallites. Dans de tels cas, les propriétés sont principalement liées à la surface [49].

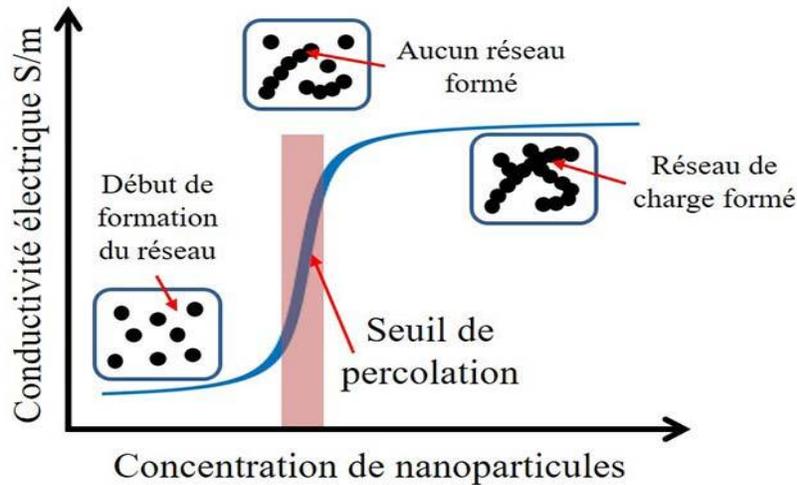
D'autres agrégats peuvent être relativement grands et exempts de défauts et essentiellement parallèles les uns aux autres, auquel cas la structure et ses propriétés correspondent étroitement à celles du cristal de graphite idéal. De tels grands agrégats sont souvent présents dans le graphite pyrolytique.

Dans d'autres agrégats, les cristallites ont une orientation essentiellement aléatoire. Cela se produit dans un carbone turbostratique (c'est-à-dire ne présentant aucun ordre

Tridimensionnel) ou amorphe. Dans de tels cas, les propriétés globales sont essentiellement isotropes[49].

### **I.10. Théorie de la percolation électrique :**

La théorie de la percolation décrit les propriétés structurales et le comportement conducteur des particules conductrices insuffisamment connectées dans les matériaux composites[50] .



**Figure 1-4:** Schéma du principe de seuil de percolation.

À de faibles concentrations de charges, lors de l'incorporation de faibles niveaux de charges conductrices (figure 1-9), les valeurs de conductivité restent très faibles ou presque identiques à celles de la matrice polymère car les charges conductrices sont uniformément dispersées dans la matrice polymère et éloignées les unes des autres. Cette configuration ne laisse pas passer le courant car un chemin conducteur n'a pas encore été créé.

À mesure que la concentration de particules conductrices augmente, la possibilité de connexions directes à longue distance augmente également. Lorsque la teneur en particules augmente jusqu'à atteindre une concentration  $p_c$ , une augmentation soudaine de la conductivité du polymère est observée (voir Figure 1-9), la conductivité augmentant de plusieurs ordres de grandeur (environ 10 ordres de grandeur) (zone rose Figure).

Cette croissance est remarquable. On appelle concentration seuil de percolation, ou CSP, la quantité minimale de particules nécessaire pour qu'un matériau devienne conducteur. En d'autres termes, une fois ce seuil franchi, un réseau électrique continu se forme à travers tout le matériau, au-delà de la concentration critique  $p_c$ , l'amélioration de la conductivité ralentit significativement en raison de la formation d'un réseau conducteur tridimensionnel.

À des concentrations élevées de charges conductrices, le matériau se comporte comme un conducteur, mais la conductivité, déjà élevée, ne s'accroît plus qu'à un rythme très faible, le réseau conducteur étant alors très dense [51, 52].

## I.11. Le gap optique :

Le gap optique est défini comme la différence d'énergie entre la bande de valence (électrons de plus haute énergie) et la bande de conduction (états inoccupés de plus basse énergie) (Apostolova, Apostolov et al. 2022). Tauc a proposé une méthode pour estimer cette énergie dans les semi-conducteurs amorphes en utilisant l'absorption optique, basée sur une relation mathématique entre le coefficient d'absorption dépendant de l'énergie  $\alpha$  peut être exprimé par l'équation suivante.

$$[(\alpha \cdot h\nu)]^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g)$$

Où

$h$  : la constante de Planck

$\nu$ : la fréquence du photon

$E_g$ : l'énergie de la bande interdite

$B$ : est une constante.

Le facteur  $\gamma$  dépend de la nature de la transition électronique et est égal à 1/2 ou 2 pour les bandes interdites de transition directe et indirecte (Makuła, Pacia et al. 2018).

## I.12. La rhéologie :

### I.12.1. Définition et objectif :

La rhéologie est une branche des sciences de l'ingénieur. Le terme « rhéologie » a été inventé par E.C. Bingham en 1929 et dérive du verbe grec rheo (couler), qui désigne l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière [53]. L'objectif de la rhéologie est de mesurer et d'expliquer la relation entre les contraintes mécaniques et la déformation dans les matériaux [54].

### **I.12.2. Définitions des grandeurs rhéologiques dynamiques :**

Le module de stockage représente la quantité d'énergie emmagasinée et restituée à chaque cycle de déformation, traduisant ainsi la partie solide du comportement viscoélastique du matériau[55].

le module de perte mesure l'énergie dissipée lors de chaque cycle, ce qui correspond à la composante liquide du matériau [55].

La viscosité complexe  $\eta^*$  est le rapport de  $G^*$  à la fréquence  $\omega$  et est une mesure de la résistance à l'écoulement [56].

Le facteur de perte on définit  $\tan \delta$  comme le facteur de perte appelé aussi coefficient d'amortissement, il décrit la capacité d'amortissement d'un matériau [57].

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

### **I.13. Conclusion:**

L'étude multi échelle des nanocomposites à base de PMMA, PSU et graphite a mis en évidence les propriétés exceptionnelles de ces matériaux pour diverses applications technologiques. En associant les caractéristiques distinctives des matrices polymères et des nanoparticules de graphite, on peut obtenir des matériaux dotés de performances mécaniques, thermiques et électriques considérablement améliorées.

A decorative border with intricate floral and vine patterns, featuring clusters of small flowers and leaves, framing the central text.

**Chapitre II :**  
**Partie expérimentale**

## **II.1. Introduction :**

Dans cette partie expérimentale, nous nous focaliserons sur le développement et l'étude des mélanges de polymères dopés avec des charges de graphite, en utilisant la méthode sol-gel. Le dopage des polymères par des charges de graphite a suscité un intérêt croissant en raison de ses conséquences significatives sur les propriétés physiques et mécaniques des matériaux composites. La méthode sol-gel, reconnue pour sa capacité à produire des nanocomposites avec une homogénéité et une précision de contrôle exceptionnelles, se révèle être un choix optimal pour l'incorporation de charges dans une matrice polymère.

Nous commencerons par décrire la préparation des solutions sol-gel, suivie de l'incorporation progressive de graphite en tant que charge. Les différentes concentrations de graphite seront testées pour évaluer leur impact sur les propriétés structurales, thermiques et mécaniques des mélanges obtenus. De plus, des techniques analytiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie à balayage électronique (SEM) fournissent des informations cruciales sur la morphologie et la répartition des charges au sein du polymère. Et la spectroscopie infrarouge (FTIR) seront employées pour caractériser la structure et l'interaction entre les composants.

Cette étude vise à contribuer à une meilleure compréhension des effets du dopage par graphite sur les propriétés des polymères, ouvrant la voie à de nouvelles applications dans des domaines variés tels que l'électronique, l'automobile et les matériaux avancés.

## II.2. Protocole expérimentale :

### II.2.1. Produits utilisés :

Le tableau suivant présent quelques propriétés physiques et chimiques des produits utilisés :

**Tableau 5 : Produits chimiques utilisés et ses propriétés**

| Produits                        | PMMA   | PSU   | Graphite                         | Chloroforme                   |
|---------------------------------|--|---|----------------------------------|-------------------------------|
| <b>Formule chimique</b>         | $(C_5O_2H_8)_n$                                      | $(C_{15}H_{16}O_2S)_n$                                | C(carbon e)                      | $CHCl_3$                      |
| <b>Nom courant</b>              | Plexiglas, acrylique                                 | Udel®, Radel®   | Poudre de graphite               | Trichloromethane              |
| <b>famille</b>                  | Thermoplastique                                      | Thermoplastique amorphe hautes performances           | Matériau x carbonés              | Solvant organique halogènes   |
| <b>densité</b>                  | 1,18-1,20 g/cm <sup>3</sup>                          | 1,24 g/cm <sup>3</sup>                                | 2,1-2,3 g/cm <sup>3</sup>        | 1,48 g/cm <sup>3</sup>        |
| <b>Indice de réfraction</b>     | ≈1,49  | ≈160  |                                  | ≈1,445                        |
| <b>Résistance a la traction</b> | 60-80 MPa  | 70-80 MPa   | _____                            | _____                         |
| <b>Allongement a la rupture</b> | 2-10%  | 30-60%  | _____                            | _____                         |
| <b>Module d'élasticité</b>      | 2400-3200 MPa  | 2600 MPa  | _____                            | _____                         |
| <b>Température de fusion</b>    | ≈140°C   |   |                                  | -63,5°C                       |
| <b>Température d'ébullition</b> | _____  | _____   | _____                            | 61-62°C                       |
| <b>Masse molaire</b>            | _____  | _____   | 12,01 g/Mol                      | 119,38 g/Mol                  |
| <b>pureté</b>                   |  |   | 99%                              | 99,5 %                        |
| <b>Masse volumique</b>          | 1,18-1,20g/cm <sup>3</sup>                           | 1,24-1,29cm <sup>3</sup>                              |                                  | 1,49 g/cm <sup>3</sup> a 20°C |
| <b>fabriquant</b>               | Vedrin Spa-ResinaMetallicum anufacture by MOTEP ISON | Udel P-3500 LCD MB3 SOLVAY Advanced polymer (Belgium) | BDH Chemical s Ltd POOLE England | Biochem chemopharma           |

### ***II.2.2. Préparation des films :***

Des solutions de PMMA et de PSU ont été élaborées individuellement en dissolvant 0.8g de PMMA et 0.2 g de PSU dans 10ml de chloroforme.



Figure 2-1 : Préparation des mélanges PMMA/PSU :

Une fois les polymères complètement dissous, les deux solutions ont été combinées puis agitées à 60°C pendant 1h30min afin d'obtenir un mélange homogène et visqueux.



Figure 0-2 : Agitation et chauffage du mélange PMMA/PSU.

### ***Incorporation de la charge (graphite) :***

La poudre de graphite a été séchée dans l'étuve pendant deux heures à 120°C pour éliminer l'humidité résiduelle. Puis, des différentes masses (0,01g/0,03g/0,05g/0,07g/0,1g) ont été dispersées dans 10ml de chloroforme. Ensuite, le mélange a été agité pendant 30min avec un agitateur magnétique à température ambiante (environ 25°C). Cette dispersion a ensuite été soumise dans un ultrason à bain pendant 30min à 25°C pour minimiser l'agglomération des particules de graphite.

Le mélange ainsi obtenu a été ajouté progressivement dans les solutions polymères préparée (Le graphite a été ajouté aux mélanges PMMA/PSU en différentes teneurs (0, 1, 3, 5, 7, 10%) en masse par rapport aux polymères totaux (1g)) sous agitation magnétique jusqu' à la réalisation d'une solution visqueuse et homogène. Enfin l'ensemble a été traité par sonication pendant 15 min à 25°C afin d'améliorer la dispersion du graphite dans les mélanges de polymères.



Figure 2-3 : Procédure de traitement du graphite en vue de son introduction dans le mélange de polymère PMMA/PSU.

### ***Formation des films :***

La solution finale a été étalée sur des plaques de verre à l'aide d'une baguette en verre, et l'épaisseur des films a été ajustée à l'aide d'une plaque CCM.

Les plaques en verre sont exposées à l'air libre jusqu'à séchage complet des films et évaporation totale du solvant.



Figure 2-4 : Formation des films composites PMMA/PSU/graphite.

### ***Conservation du film :***

Les films ont été délicatement décollés de la plaque en verre à l'aide d'un léger écoulement d'eau et ont été conservés dans un papier aluminium afin d'éviter l'absorption d'humidité.

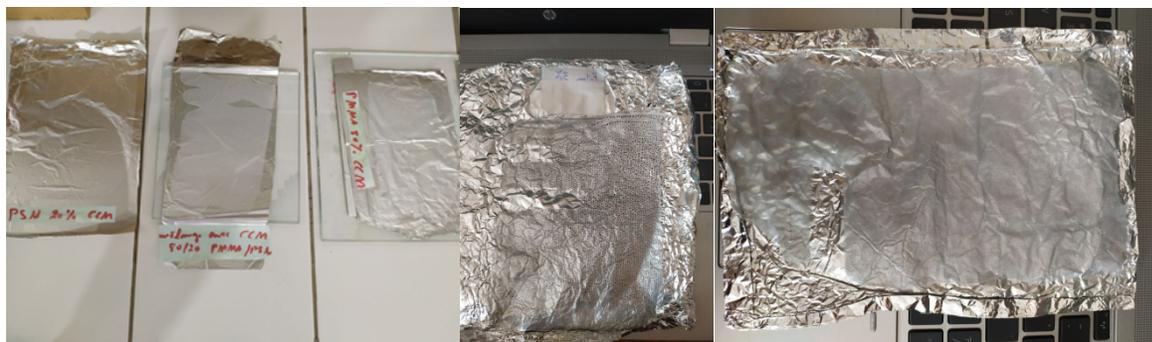


Figure 2-5 : Conservation des films préparés des composites PMMA/PSU/graphite.

### ***II.2.3. Préparation des échantillons pour étudier la rhéologie :***

Une masse de 1g de PSU a été mélangé avec 4g de PMMA dans 60ml de chloroforme, le mélange a été agité pendant 40min à une température de 60°C jusqu'à la formation d'un mélange visqueux homogène.

Après cette étape la préparation a été distribuée équitablement dans six tubes à essai à volume de 2ml.

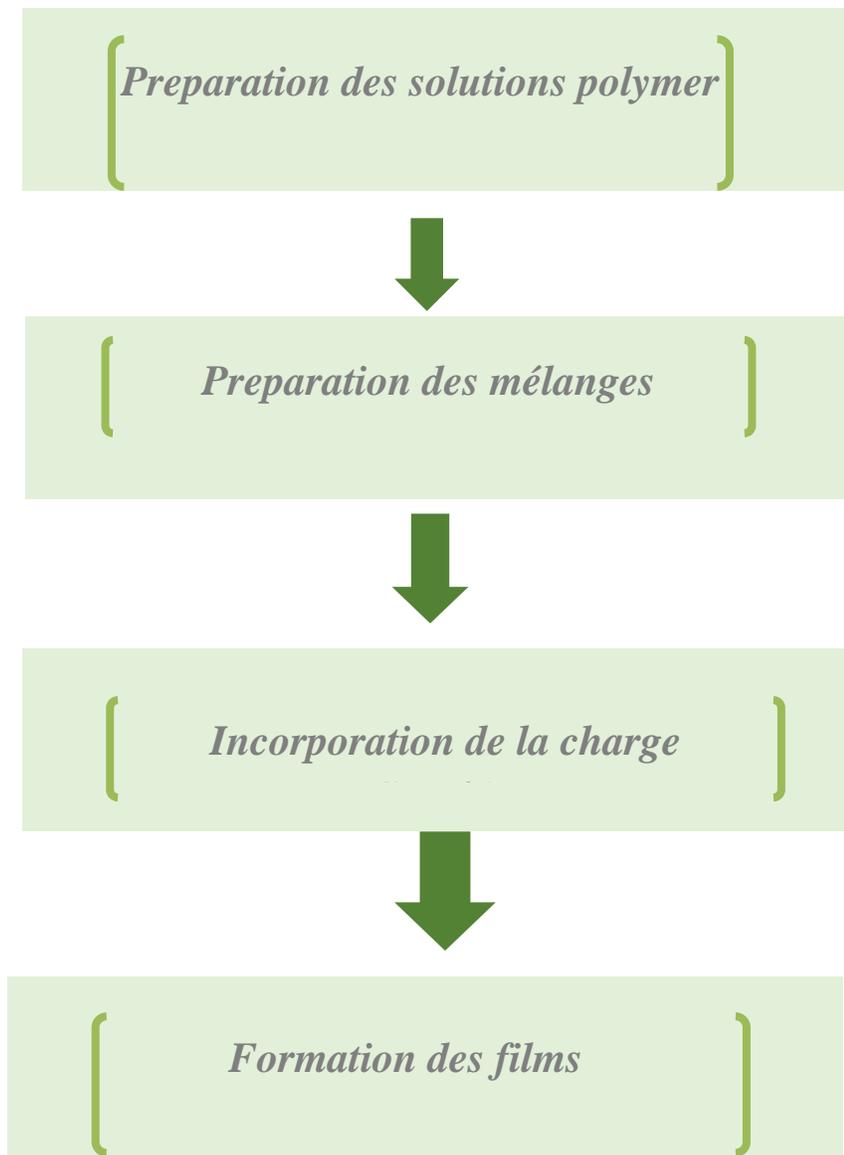
Conjointement, le graphite en poudre a été séché dans une étuve pendant 1h30min à une température de 120°C pour éliminer les traces d'humidité, ensuite des différentes masses (0.01g/ 0.03g/ 0.05g/0.07g/ 0.1g) ont été précisément pesées dans 1 ml du chloroforme et soumises à un traitement par bain à ultrason pendant 30 min à 25°C pour garantir une bonne homogénéité.

Enfin, les suspensions obtenues ont été versés aux gels polymères déjà préparé puis un second traitement par ultrasons a été effectué pendant 15min à 25C.



Figure 2-6 : Etapes de préparation des échantillons PMMA/PSU/Graphite pour l'analyse Rhéologique.

Diagramme des différentes étapes de préparation des composites.



## **II.3. Les techniques de caractérisation**

### **II.3.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse qui identifie les matériaux et étudie les interactions moléculaires en mesurant l'absorption du rayonnement infrarouge par les vibrations des molécules.[58, 59]. Fonctionnant en collectant un interférogramme transformé en spectre par la transformée de Fourier elle est applicable aux échantillons solides, liquides ou gazeux, fournissant des spectres d'absorption, d'émission ou de diffusion Raman[60]. Le rayonnement infrarouge est divisé en trois domaines: le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14 000 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  (0,7-2,5 m en longueurs d'onde) ; l'infrarouge moyen qui va de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5-25 domaine spectral de 400 à 10  $\text{cm}^{-1}$  (25-1000 m) et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le m)[61].

L'analyse des groupements fonctionnels présents dans les échantillons a transformée de Fourier à l'aide d'un spectromètre modelé fabriquant couple à un micro-ordinateur exécutant le logiciel d'acquisition et d'analyse.

### **II.3.2. UV-visible spectrophotométrie :**

La spectroscopie UV-visible est une technique d'analyse qui mesure l'absorption ou la transmission de la lumière UV et visible par un échantillon pour identifier sa composition et la concentration de ses constituants[62].

Elle est particulièrement utile pour caractériser les propriétés optiques des films minces, comme le coefficient d'absorption et la bande interdite [63]. Cette méthode est , notamment pour les semi-conducteurs et les composants optiques [64].

Les analyses spectrophotométries ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible UV SHIMADZU 1900i figure couple a un microordinateur exécutant le logiciel UV vis lab.solutions.



Figure 2-7 : Spectrophotomètre UV-Vis SHIMADZU 1900i.

### II.3.3. Microscope trinoculaire a quatre objectifs métallographiques :

Le microscope optique, un outil scientifique essentiel, permet de visualiser des échantillons avec un agrandissement et une orientation conforme à la réalité[65] ). Son action repose sur fonctionnement de propagation, d'interférence et de diffraction[66]. ). Il est principalement composé d'objectifs qui réalisent le grossissement, d'oculaires pour l'observation, d'une platine pour le placement de l'échantillon, d'un système d'éclairage (qu'il s'agisse d'une lampe ou d'un miroir), et d'un condenseur qui a pour fonction de focaliser la lumière sur l'échantillon. L'ensemble de ces éléments concourt à la formation d'une image claire et détaillée[67]. Les observations microscopiques ont été réalisées à l'aide d'un microscope optique LEICA de type DM750M équipé d'un système d'imagerie numérique intégré.



Figure 2-8 : Microscope métallographique type : trinoculaire a quatre objectifs DM750M de LEICA.

### II.3.4. Les micromètres numériques

Le micromètre numérique est un instrument de précision utilisé pour mesurer l'épaisseur du film. Il offre des mesures précises grâce à un mécanisme à vis calibré qui permet des réglages fins adaptés à divers types de films. [68].

Mesure de l'épaisseur des films L'épaisseur des films a été mesurée à l'aide d'un micromètre numérique avec une précision de 0,001mm. Les mesures ont été prises au hasard pour différents du film.



Figure 2-9 : Micromètre numérique.

### II.3.5. La diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode non destructive très puissante pour analyser les matériaux cristallins. Elle permet d'obtenir des informations importantes sur leur structure et leur phase. De plus, elle renseigne sur l'orientation des cristaux (appelée texture) et d'autres paramètres structurels essentiels[69].

L'analyse de la structure cristalline des échantillons a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X couple à un microordinateur pour le contrôle de l'instrument et l'acquisition des données.



**Figure 2-10 : Diffractomètre de rayon X RigakuSmart ab**

### **II.3.6. Sonication :**

La sonication représente une méthode de dispersion très ciblée, intrinsèquement liée aux caractéristiques du système étudié. Elle met en jeu un ensemble complexe de réactions physico-chimiques simultanées [70].

L'ultrason est simplement un son dont la fréquence est supérieure à celle de l'audition humaine. Les ultrasons désignent fondamentalement des ondes sonores dont la fréquence excède le seuil de perception de l'oreille humaine [71]. La création des ondes ultrasonores se réalise en plaçant le flacon d'échantillon, contenant la suspension, dans un bain rempli d'un liquide à travers lequel ces ondes se propagent. Dans un dispositif de sonication par bain, les ondes ultrasonores sont contraintes de passer à travers le liquide du bain puis la surface du récipient d'échantillon avant d'interagir avec la suspension [70].

La dispersion de la charge graphite a été réalisée à l'aide d'un bain ultrasons.



Figure 2-11 : Bain à ultra-sons.

### II.3.7. Rhéomètres rotatifs type cône/plan :

Un rhéomètre est un appareil utilisé pour évaluer les propriétés rhéologiques des fluides et des suspensions [72].

Le rhéomètre cône-plate est utilisé pour mesurer la viscosité ainsi que les fonctions des coefficients de contrainte en fonction du taux de cisaillement et de la température [73], Le principe de mesure est constitué d'une plaque horizontale (appelée plate-forme) et d'un cône Inversé avec son sommet en contact avec la plaque. Génératrice conique et Le niveau du plateau est très faible ( $1^\circ < \psi < 4^\circ$ ) ; les échantillons liquides sont placés L'espace entre le cône et la plaque [74].

Les Mesures rhéologiques ont été réalisées avec un Rhéomètre **Anton Paar MCR 302** (illustré sur la **Figure 2-12**). Il est équipé d'un cône CP4/40 de 40mm de diamètre (avec un angle de cône de  $4^\circ$ ), Le rhéomètre est couplé à un bain thermostat **Julabo F25** (visible sur la Figure 2-12), permettant de maintenir l'échantillon à une température stable et précise tout au long de l'expérience. Les conditions affichées sur l'écran du rhéomètre Anton Paar MCR 302, présentées dans un tableau :

Tableau 6 : Condition expérimentales affichées sur le rhéomètre Anton Paar MCR 302.

| <b>Paramètre</b>  | <b>Affichage</b> |
|-------------------|------------------|
| Force normale     | 0.01 N           |
| Température       | 36,94 °C         |
| Écart             | 0.121 mm         |
| Système de mesure | CP60-1/TG        |



Figure 2-12 : Rhéomètre rationnel Anton Paar MCR 302 et son bain thermostat Julabo F25

A decorative rectangular border with intricate floral and vine patterns, featuring clusters of small flowers and leaves. The border is black and frames the central text.

# **Chapitre III**

## **Résultats et discussion**

### III.1. Introduction :

Ce chapitre présente, interprète et discute les résultats obtenus de ce travail expérimental issus de la préparation des films composites PMMA/PSU/Graphite. Comme nous avons déjà expliqué ces composites ont été préparés par la méthode sol-gel puis coulage et étalement sur une plaque de verre.

#### 3-1- Caractérisation par rayon X des composites :

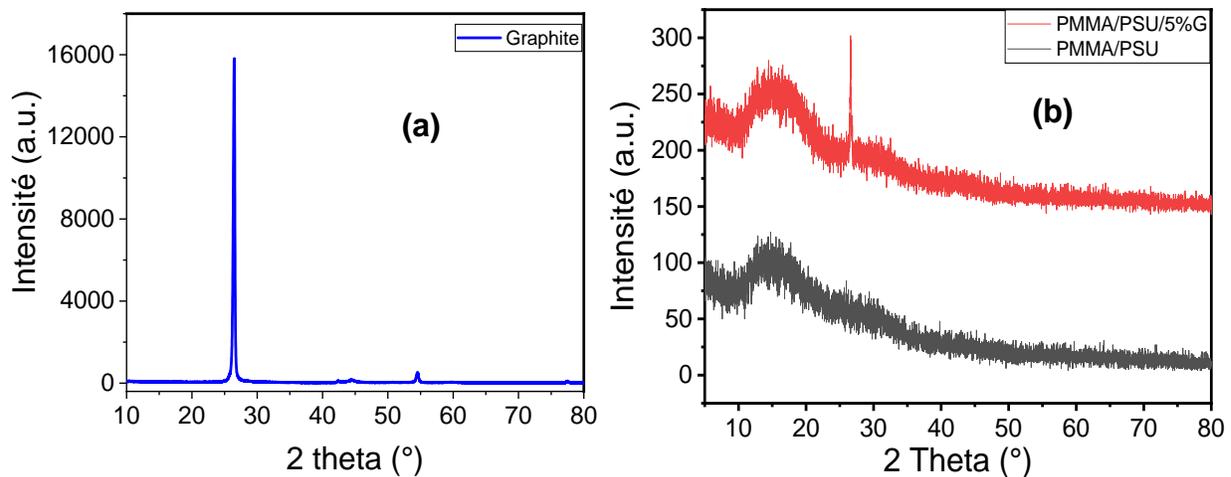


Figure 3-1 : Diffractogrammes DRX de Graphite (a), PMMA/PSU et PMMA/PSU/5%G (b).

L'analyse XRD est utilisée pour examiner la structure du graphite et des films du mélange polymérique dopé par des particules de graphite (figure 3-1). Le diagramme de DRX de la poudre de graphite est sensible au microenvironnement interlaminaire, à la structure et à l'état d'oxydation des matériaux feuilletés. Le diagramme de DRX du graphite est représenté sur la figure (3-1, a). On remarque sur cette figure que le graphite lamellaire naturel présente des pics situés à 26.4°, 44.2° et 54.6°, correspondant respectivement aux plans (002), (101) et (004)[75]. Le pic principal (002) du graphite naturel est utilisé pour la détermination de la taille moyenne des cristallites selon l'équation de Debye-Scherrer (3-1) est égal à 7.49 nm.

L'analyse XRD du mélange PMMA/PSU et PMMA/PSU incorporé par 5% en poids du graphite sont représentés sur la figure (3-1, b). Les spectres du mélange PMMA/PSU montre des

chauvechement de pics, le premier pic aux alentours de 14° suivie d'un deuxième et qu'est interférence avec le premier aux alentours de 17° correspond à la partie amorphe du PSU [76]. Les dernières bands aux alentours de 30° et 42° et 14° correspondent à la partie amorphe du PMMA [77]. Le spectre XRD de composite PMMA/PSU/G montre que les bandes du mélange existent toujours, en plus on remarque l'existence du pic du graphite à 26,4°. Cela confirme que le graphite maintient sa structure cristalline dans le composite, et les chaines du PMMA et PSU ne sont pas influencées pendant la préparation des composites [78].

### III.2.1. Calcul de la taille des cristallites :

La taille des cristallites (D) est un paramètre très important pour identifier les matériaux nanocristallins comme le graphite. Elle peut être calculée à l'aide de la formule de Scherrer.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \dots \dots \dots (3 - 1)$$

**D** : taille moyenne des cristallites (nm).

**K** : facteur de forme (environ 0.9)

**λ** : longueur d'onde.

**β** : largeur à mi-hauteur du pic (FWHM, Full WidthatHalf Maximum) en Radian.

**θ**: angle de diffraction

➤ Étapes de calcul :

1- Conversion de la largeur à mi-hauteur en radians :

$$\beta_{(rad)} = \beta_{(deg)} \times \left(\frac{\pi}{180}\right)$$

$$\beta_{(rad)} = 1,1 \times \left(\frac{\pi}{180}\right)$$

$$\beta_{(rad)} = 0,0192 \text{ rad}$$

2- Calcul de l'angle θ:

$$\theta = 2\theta / 2$$

$$\theta = 26,5 / 2$$

$$\theta = 13,25^\circ$$

3- Calcul de Cos(θ):

$$\text{Cos}(\theta) = \text{Cos}(13,25) = 0,973$$

4- Application numérique:

- Paramètre :
- ✓  $K=0,9$
- ✓  $\lambda = 0,15406 \text{ nm}$
- ✓  $\theta = 13,25^\circ$
- ✓  $\beta = 0,0192 \text{ Rad}$

$$D = \frac{0,9 \times 0,15406}{0,0192 \times \cos(13,25)} = 7,4190 \text{ nm}$$

La taille moyenne de cristallites de graphite est 7,4190 nm.

La valeur trouvée ( $D=7,41\text{nm}$ ) montre un graphite nanocristallin, en accord avec les résultats précédents relatifs aux matériaux carbonés désordonnés [79].

### III.3. Caractérisation par FTIR des composites :

La figure (3-2) représente les spectres infrarouges des matériaux de base PMMA et PSU ainsi que le mélange PMMA8/PSU2. La deuxième figure (3-3) représente les spectres FTIR des composites préparés à base du mélange PMMA/PSU dopé par différentes concentrations de graphites (1%, 3%, 5%, 7%, 10% en masse).

Les deux figures (3-2 et 3-3) représentant les spectres FTIR révèlent les différentes bandes d'absorption infrarouge des polymères purs (PSU et PMMA), de leur mélange et de nano/micro composites à base de ce mélange dopées en graphite à des teneurs croissantes.

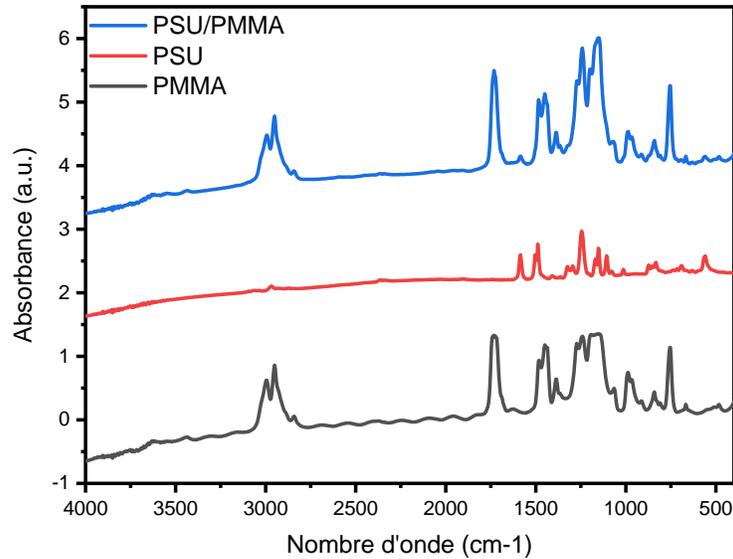


Figure 3-2 : Spectres infra rouges de PSU pur, PMMA pur, PMMA/PSU.

Le spectre de PMMA pur montre la présence des bandes intenses correspondant aux groupements carbonyles (C=O) de l'ester à  $1730\text{ cm}^{-1}$ , une large bande autour de  $1140\text{ cm}^{-1}$  et  $1190\text{ cm}^{-1}$  typique aux vibrations C-O-C, et des pics entre  $2950\text{ cm}^{-1}$ -  $2870\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations C-H se retrouvent couramment dans les structures aliphatiques[80]. Pour le PSU, le spectre révèle des bandes distincts situées entre  $1580\text{ cm}^{-1}$ - $1490\text{ cm}^{-1}$  associées aux vibrations aromatiques C=C. le pic observe aux nombre d'onde  $1150$  et  $2300\text{ cm}^{-1}$  est dû à l'élongation symétrique O=S=O caractéristique des groupes sulfone [81]. Par ailleurs un pic de moyenne intensité a  $1247\text{ cm}^{-1}$  traduit les liaisons C-H [80-82].

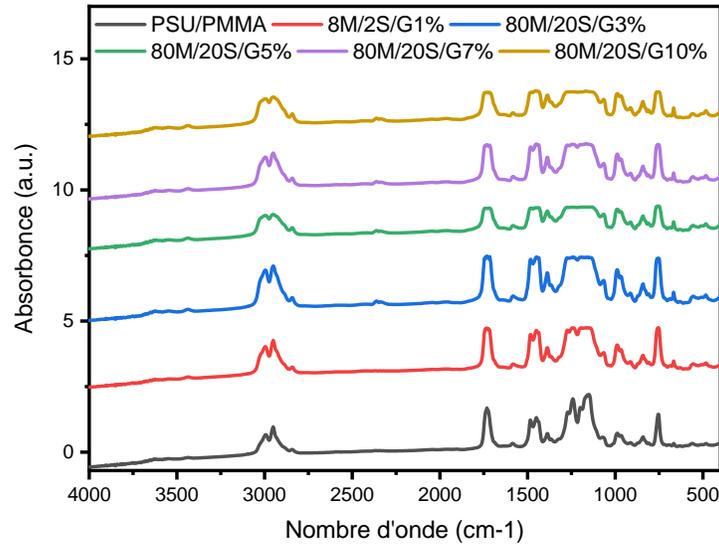


Figure 3-3 : Spectres infrarouges PSU/PMMA, PMMA/PSU/1%,3%,5%,7%,10% en poids du graphite.

Durant l'addition de graphite, aucun changement significatif des positions du pic existant n'est distingué, ce qui indique l'absence d'interaction chimique entre le mélange de polymères et le graphite. Un abaissement progressif de l'intensité des bandes aux environs de 1730 et 1145  $\text{cm}^{-1}$  est remarqué avec l'élévation de la teneur en graphite. Cette réduction est possible à cause de l'influence d'absorption ou propagation de rayonnement IR par la charge. En somme, les résultats FTIR montrent que le graphite réagit physiquement, sans influence chimique considérable de la structure des polymères. Le spectre du mélange PMMA/PSU présente la superposition des bandes des deux polymères ce qui révèle une simple interaction physique sans apparition de nouvelles liaisons chimiques [83-87].

#### III.4. Rhéologie des composites :

Les figures suivantes (3-4,5,6 et 7) présentent l'évolution des propriétés viscoélastiques module de stockage, module de perte, viscosité complexe et angle de perte des composites PMMA / PSU pour différentes concentrations de la charge (0, 1,3,5,7 et 10% en poids) et en fonction de la fréquence.

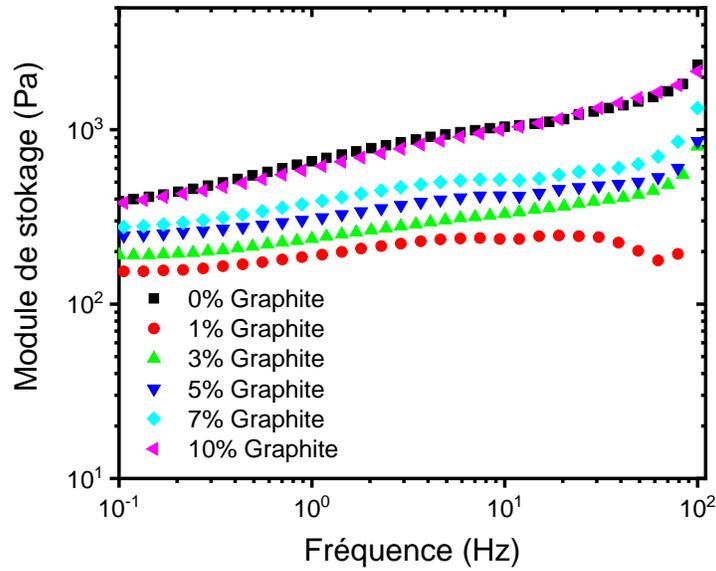


Figure 3-4 : Variation de module de stockage en fonction de la fréquence des composites PMMA/PSU avec différentes concentrations du graphite (0, 1,3,5,7 et 10% en poids).

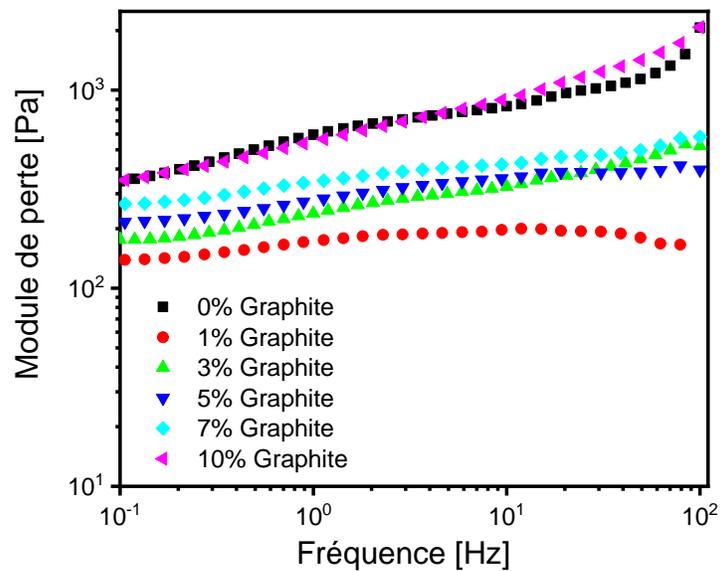


Figure 3-5 : La variation de module de perte en fonction de la fréquence des composites PMMA/PSU avec différentes concentrations du graphite (0, 1,3,5,7 et 10% en poids).

La dépendance en fréquence ( $\square$ ) des modules de stockage ( $G'$ ) et de perte a été étudiée pour des composites à base de PMMA/PSU incorporant du graphite. Les résultats montrent que l'ajout de

graphite entraîne une augmentation progressive à la fois du module de stockage et du module de perte en fonction de la fréquence. De plus, la figure (3-4 et 3-5) illustre clairement que, lorsque la concentration en graphite augmente, les valeurs de  $G'$  et de  $G''$  augmentent avec la concentration du graphite. Cela peut être expliqué par la formation du réseau tridimensionnel du graphite, témoignant d'un renforcement des propriétés mécaniques élastiques du matériau composite.

L'évolution des modules en fonction de la fréquence est due à : À basses fréquences, les polymères sous forme de gel se réorganisent sous l'effet du mouvement brownien ; les propriétés mesurées sont donc dominées par la déformation élastique à l'équilibre du réseau de gel. Les enchevêtrements physiques se forment et se rompent très rapidement par rapport à la vitesse de déformation, de sorte qu'ils ne contribuent ni à la traînée ni à l'énergie élastique stockée. À hautes fréquences, les polymères n'ont pas le temps de se réorganiser. Les enchevêtrements physiques persistent plus longtemps que la fréquence d'oscillation, ce qui confine physiquement les polymères, stocke l'énergie élastique et provoque une dissipation visqueuse [88].

L'explication de l'effet d'addition de graphite : Le graphite présente un rapport surface/volume élevé, ce qui améliore considérablement l'interaction entre le graphite et les chaînes polymères [15].

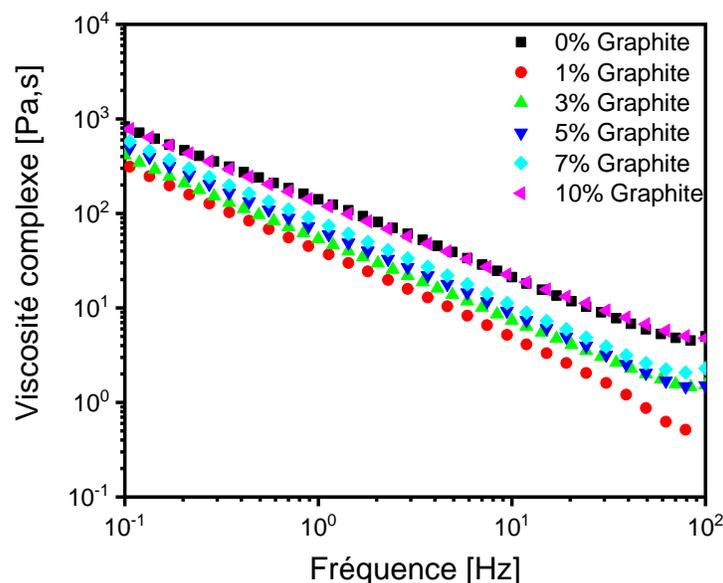


Figure 3-6 : La variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence des composites PMMA/PSU avec différentes concentrations du graphite (0, 1,3,5,7 et 10% en poids).

La viscosité complexe du mélange et des composites contenant différentes concentrations de graphite diminue généralement lorsque la fréquence augmente, comme le montre la Figure 3.6. En effet, pour toutes les teneurs en graphite étudiées, on n'observe que la viscosité complexe ( $\eta^*$ ) diminue à mesure que la fréquence ( $\omega$ ) augmente. Ce comportement est typique des fluides non newtoniens dits rhéofluidifiant. Par ailleurs, on remarque que la viscosité complexe augmente avec la quantité de graphite présente dans le composite : à une fréquence donnée, plus la concentration en graphite est élevée plus la viscosité du gel composite est importante.

L'augmentation de la viscosité et le comportement solide élastique à basse fréquence dans les composites ont révélé la formation de réseaux tridimensionnels (3D) entre les graphites et/ou entre les chaînes polymères et le graphite [89].

L'évolution de la viscosité en fonction de la fréquence, aux basses fréquences provoque une déformation à long terme des chaînes polymères, ce qui augmente la viscosité complexe. En revanche, la déformation à court terme causée par les hautes fréquences favorise la fluidité des chaînes polymères, ce qui réduit la viscosité complexe. Autrement dit, les hautes fréquences déforment principalement les chaînes polymères, ce qui réduit la viscosité complexe [89].

La viscosité complexe de l'échantillon diminue aux hautes fréquences. Cette diminution est due à la destruction de la structure en réseau entre le graphite et la matrice polymère, ainsi qu'entre les chaînes polymères, tandis que les molécules de la matrice polymère s'alignent dans le sens de l'écoulement [89].

Dans la figure 3.7 qui présente la variation de l'angle de Perte  $\tan(\delta)$  en fonction de la fréquence, nous observons que les valeurs de  $\tan(\delta)$  sont généralement inférieures à 1 pour la plupart des courbes et sur l'ensemble des fréquences, avec des dépassements parfois significatifs selon la concentration en graphite. Cela peut être expliqué par un comportement solide élastique. Ce comportement est typiquement des gels.

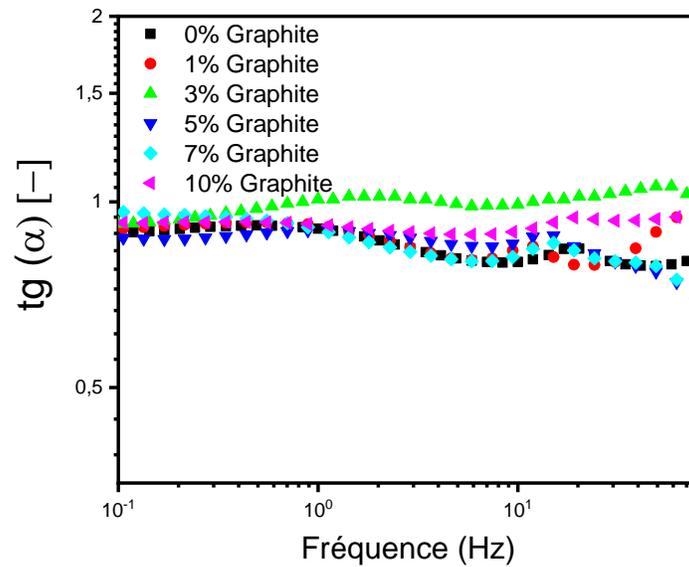


Figure 3-7 : la variation de l'angle de Perte  $\tan(\delta)$  en fonction de la fréquence des composites PMMA/PSU avec différentes concentrations du graphite (0, 1,3,5,7 et 10% en poids).

Le tableau suivant présent des valeurs des modules dynamique en fonction du pourcentage de graphite a basse fréquence 0.106 Hz :

**Tableau 7** : Les propriétés viscoélastiques du PMMA/PSU en fonction du pourcentage de graphite à 0,105 Hz

| Échantillon<br>PMMA/PSU/graphite | Module de stockage<br>en [Pa] | Module de perte<br>en [Pa] | Viscosité complexe<br>en [Pa.s] |
|----------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 0%                               | 390                           | 347                        | 830                             |
| 1%                               | 154                           | 139                        | 312                             |
| 3%                               | 222                           | 183                        | 391                             |
| 5%                               | 247                           | 216                        | 491                             |
| 7%                               | 277                           | 267                        | 577                             |
| 10%                              | 381                           | 352                        | 779                             |

### III.5. Propriétés optiques des composites :

#### III.5.1. Propriétés optiques du graphite :

La figure (3-8) représente la transmittance, l'absorbance et le gap optique du graphite traité. La variation de la transmittance en fonction de la longueur d'onde (figure 3-8a) est divisée en deux régimes, le premier est entre 200 à 400nm, où la transmittance augmente par palier jusqu'à atteindre le maximum à 400nm. Le deuxième régime commence à 400 jusqu'à 800nm, d'où la transmittance devient constante et sa valeur est environ de 80%. Cette valeur est admise pour les applications d'emballage transparent. La figure (3-8b) représente la variation de l'absorbance du graphite traité en fonction de la longueur d'onde. On remarque une diminution de l'absorbance entre 200 à 270 nm, suivi d'un pic au niveau de 300 nm puis l'absorbance devienne constante (0.12 a.u.).

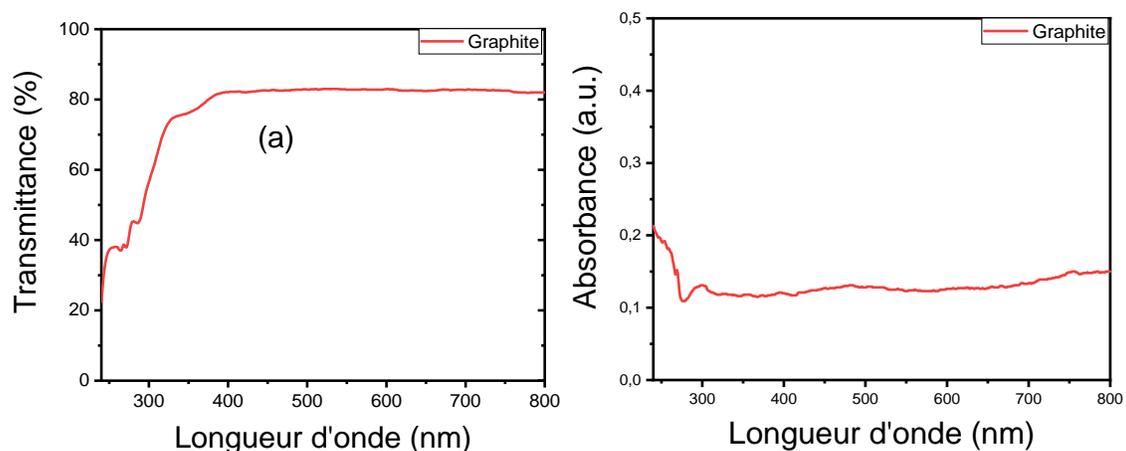


Figure 3-8 : Propriétés optique du graphite : (a) transmittance, (b) absorbance.

#### III.5.2. Transmittance des composites PMMA/PSU/G :

La figure (3-9) illustre l'évolution de la transmittance en fonction de la longueur d'onde (**nm**) pour les polymères purs (PMMA, PSU), leur mélange PMMA/PSU, ainsi que les composites PMMA/PSU chargés en graphite à différentes concentrations.

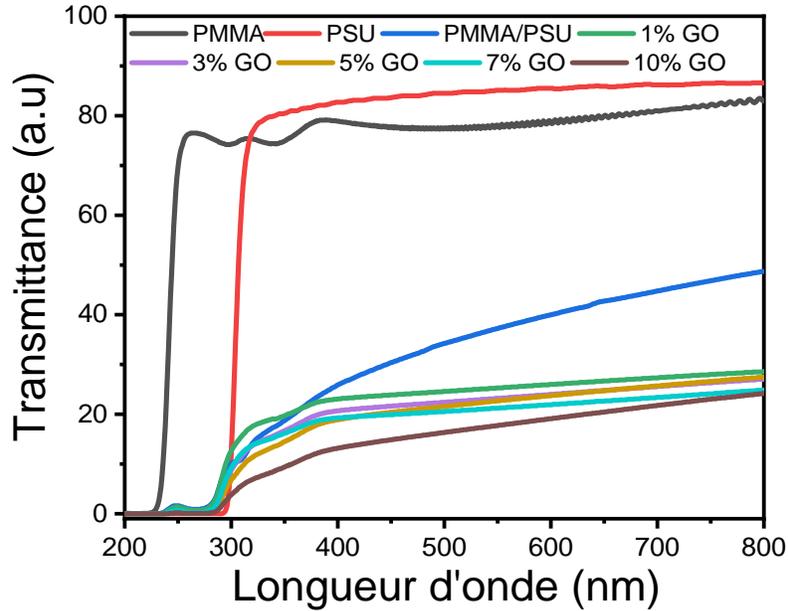


Figure 3-9 : Spectres de transmittance de différents films composites.

Ces spectres (figure 3.9) présentent une transmission quasi nulle dans la gamme de 200 à 250 nm pour les échantillons due au phénomène d'absorption[15]. Le PSU présente une très haute transmittance (85 %) dans la région visible (400–800 nm), reflétant son caractère intrinsèquement transparent. Le PMMA affiche également une transmittance élevée, mais légèrement inférieure à celle du PSU. Le mélange PMMA/PSU présente une transmittance intermédiaire (environ 50%), traduisant une modification des propriétés optiques, la diminution de la transmittance dans les composites de polymères est due à la diffusion de la lumière causée par les incompatibilités, la taille des particules dispersées, les différences d'indices de réfraction cette étude montre que les mélanges immiscibles présentent une structure (gouttelette/matrice) qui entraîne une diffusion de la lumière due à la différence d'indices de réfraction entre les phases[90].

On observe que l'incorporation du graphite dans le composite PMMA/PSU entraîne une diminution progressive de la transmittance, d'autant plus marquée que la concentration en charge augmente. Cette diminution raison de l'absorption de la lumière par le graphite même à des faibles concentrations de charge. Ce comportement a été rapporté dans la littérature notamment par Nebraska- chaude, lapin ska et al. [91], et est confirmée par la présente étude, cette dernière montre que l'absorption soit le principal mécanisme de blocage de la lumière[91].

### III.5.3. Absorbance des composites PMMA/PSU/G :

Le PSU pur présente un pic d'absorption élargie et plus intense autour de 270-280nm due à l'effet de structures aromatiques (ph-S-ph) attribuée aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et  $n \rightarrow \pi^*$ .

Le spectre du mélange PSU/PMMA traduit une superposition de ces signatures spectrales, ce qui met en évidence une comptabilité entre eux. Cette figure (3-10) représente les spectres de l'absorbance de graphite en poudre, il est étudié pour comparer avec les spectres PMMA/PSU et PMMA/PSU/Graphite. Ces spectres montrent une absorbance intense dans la zone UV autour de 200-250nm, correspondant aux liaisons  $\pi \rightarrow \pi^*$  des feuilles de graphite, dans le domaine visible, l'absorbance garde une faible intensité et assez stable, ce qui est reflète le comportement semi-métallique du graphite.

Les différentes intensités des deux spectres peuvent s'expliquer par les variations la dispersion ou la concentration dans les échantillons[79, 92, 93].

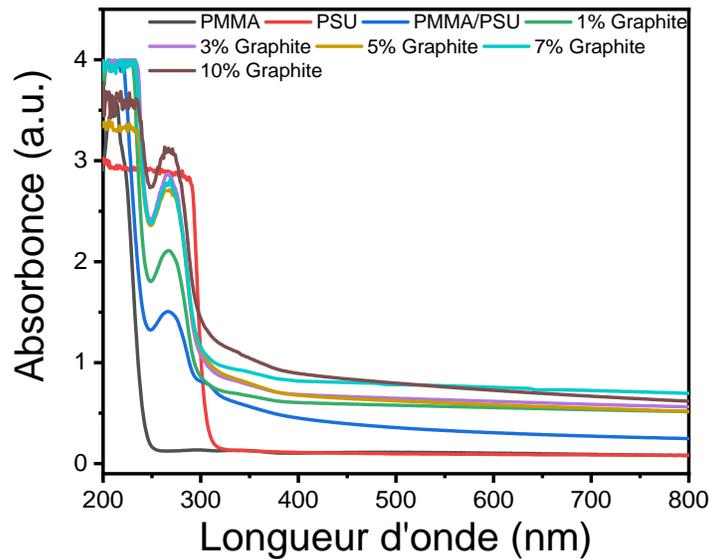


Figure 3-10 : Spectres d'absorbance de PMMA pur / PSU pur / PMMA/PSU / PMMA-PSU-1%,3%,5%,7%,10% de graphite.

Les spectres d'absorbances (figure 3-10) ont été examinés dans le domaine des longueurs d'onde [200-800 nm], le spectre de PMMA pur montre une transition absorbante à 230nm correspondant aux transitions de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  caractéristique des groupes carbonyle (C=O).

L'incorporation de graphite dans le système PMMA/PSU conduit à une élévation significative de l'absorbance, notamment dans la zone UV et ce phénomène s'accroît avec l'augmentation de la concentration de graphite, ce qui indique la forte capacité de cette charge à absorber l'UV qui est liée à la présence d'électrons  $\pi$  délocalisés dans sa structure. En outre, une petite variation (décalage bathochrome) vers les grandes longueurs d'ondes a été détectée, ce qui indique des interactions interfaciales élevées au sein des échantillons contenant 5% et 7% de graphite montrent des performances optiques optimales avec une forte capacité d'absorbance et une stabilité spectrale remarquable [86, 94, 95].

Ces résultats, confirment que l'introduction de graphite renforce les propriétés de protection UV du système PMMA/PSU, avec une influence optimale détectée à des teneurs intermédiaires de graphite.

#### **III.5.4. Gap optique direct :**

Les figures (3-11) représentent des courbes déterminées par la méthode de Tauc, pour déterminer le gap optique direct des polymères purs et composite PMMA/ PSU à différentes concentrations de graphite (0% 1% 3% 5% 7% 10%).

Le gap optique du PMMA et du PSU ont été déterminés à environ (5,11 et 4,08 eV) respectivement, ce qui concorde avec les données précédemment rapportées dans la littérature [96]. Il est remarquable que le mélange PMMA/PSU ait montré un gap optique beaucoup plus faible de (3,51 eV) par rapport aux polymères purs. La diminution du gap optique dans les mélanges de polymères par rapport aux polymères purs est probablement due à la formation d'états localisés dans le gap, ce qui contribue également à la réduction du gap direct [97]. Nous remarquons que l'énergie de la bande gap a augmenté significativement après l'ajout des charges de graphite, les valeurs après l'ajout se situent généralement autour de (4,15 - 4,20 eV). Cette augmentation indique que l'ajout des charges a entraîné un élargissement de la bande d'énergie. L'augmentation du gap optique avec le dopage de la charge est attribuée à l'effet Burstein-Moss. Cet effet est dû à l'augmentation de la concentration de porteurs, où les électrons en excès occupent des niveaux près du minimum de la bande de conduction, nécessitant plus d'énergie pour exciter les électrons de valence vers les états supérieurs de la bande de conduction élargissant ainsi le gap optique [98].

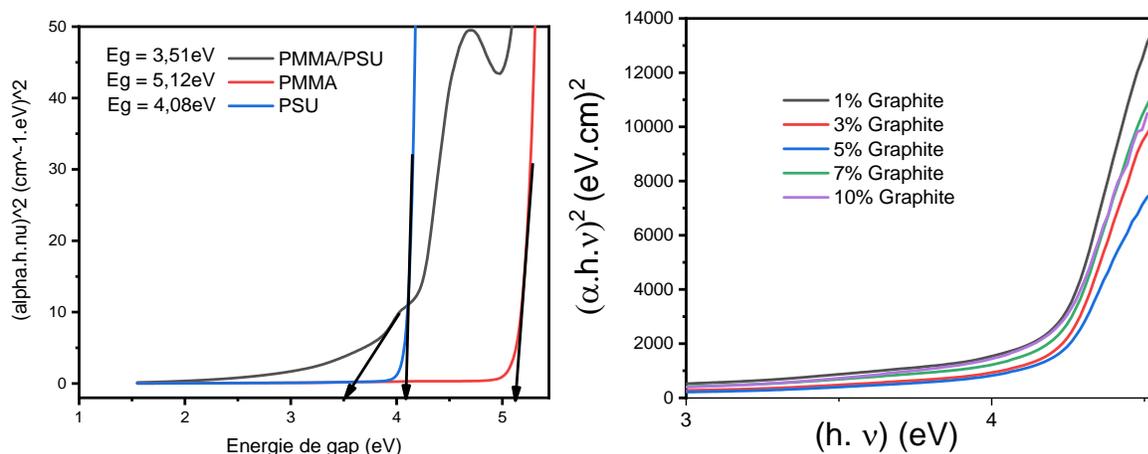


Figure 3-11 : Gap optique direct des matériaux PMMA, PSU et du mélange PMMA/PSU et des composites PMMA/PSU/G.

Le tableau suivant présente l'évaluation des valeurs de gap optique directe pour le composite PMMA/PSU/G a Différentes concentration de graphite.

Tableau 8 : Les valeurs obtenues de gap optique transmittance à (600nm) et le pic d'absorbance des différents films.

| Echantillon | Band gap energy (eV) | Transmittance à 600nm | Pic absorbance (1/cm) |
|-------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| PMMA        | 5,12                 | 78.16                 | 3.54                  |
| PSU         | 4,08                 | 85.22                 | 2.92                  |
| PMMA/PSU    | 3,51                 | 39.78                 | 1.49                  |
| 1%          | 4.19                 | 25.92                 | 2.10                  |
| 3%          | 4.19                 | 23.26                 | 2.82                  |
| 5%          | 4.20                 | 23.16                 | 278                   |
| 7%          | 4.19                 | 21.77                 | 2.81                  |
| 10%         | 4.16                 | 19.11                 | 3.14                  |

### III.6.1. Morphologie des composites PMMA/PSU/G :

De nombreuses propriétés importantes des films polymériques sont liées à la structure du film et spécifiquement à la morphologie de la surface du film. [99]. L'objectif principal de la caractérisation morphologique des films de PMMA/PSU/graphite est d'observer la structure du mélange ainsi que l'état de la dispersion de graphite au sein de celui-ci et son influence sur la taille et la dispersion de la phase dispersée (PSU).

Les figures suivantes, présente la structure morphologique du mélange polymères PMMA/PSU a différents agrandissements.

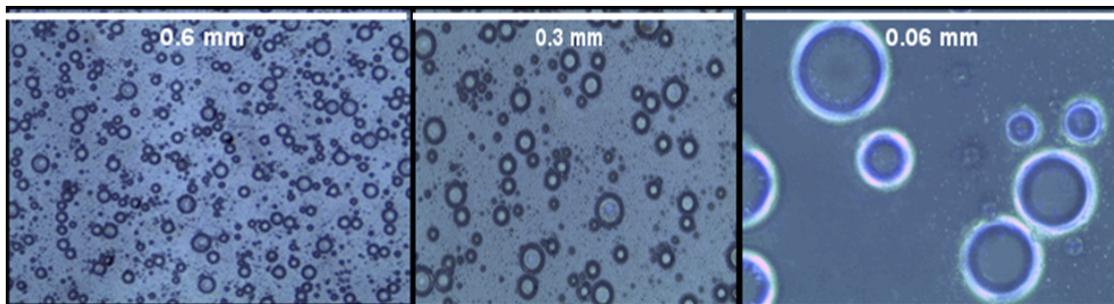


Figure 3-12 : Distribution des gouttelettes de PSU dans le composite PMMA/PSU.

On observe une dispersion de microgouttelettes sphériques (PSU) de tailles variées au sein d'une matrice continue. Cette morphologie est appelée morphologie gouttelette-matrice[100]. Les propriétés morphologiques des mélanges binaires, phase dispersée/matrice, dépendent principalement de la composition et les propriétés physicochimique des deux phases : la phase majoritaire est continue et la phase minoritaire est dispersée[101]. La distribution des tailles des gouttelettes semble poly disperse. Ces gouttelettes ne sont pas toutes de la même taille certaines sont plus grandes, tandis que d'autres sont beaucoup plus petites. Cette différence dans la taille des gouttelettes est due au phénomène de coalescence lorsque la concentration de la phase dispersée est supérieure à 1% [102], des collisions entre les gouttelettes se produisent et la taille des gouttelettes augmente en raison de la coalescence[103].

Les figures suivantes, présente la structure morphologique du composite PMMA/PSU avec différentes concentrations du graphite.

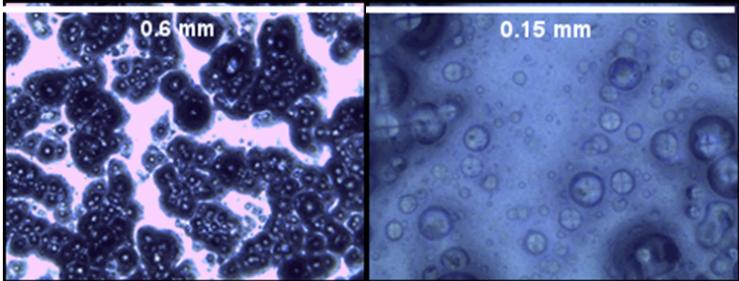


Figure 3-13 : Morphologie de la distribution de graphite (1%).

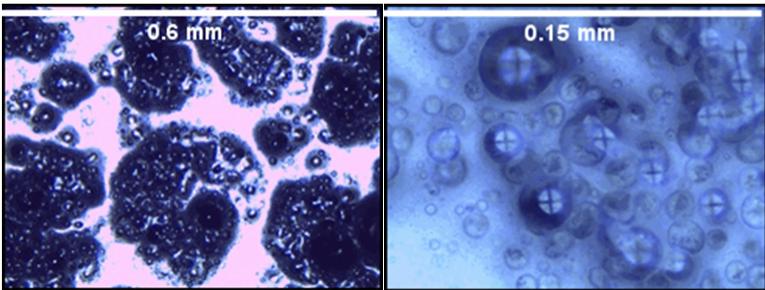


Figure 3-14 : Morphologie de la distribution de graphite (3%).

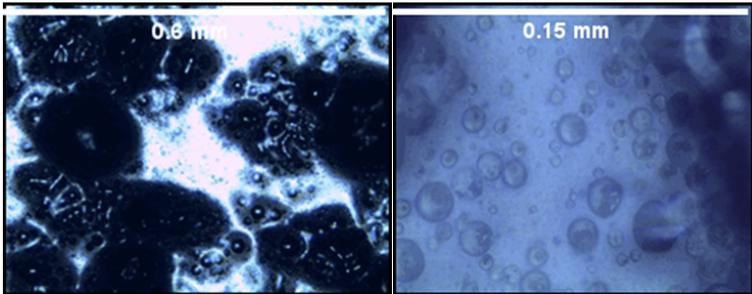


Figure 3-15 : Morphologie de la distribution de graphite (5%).

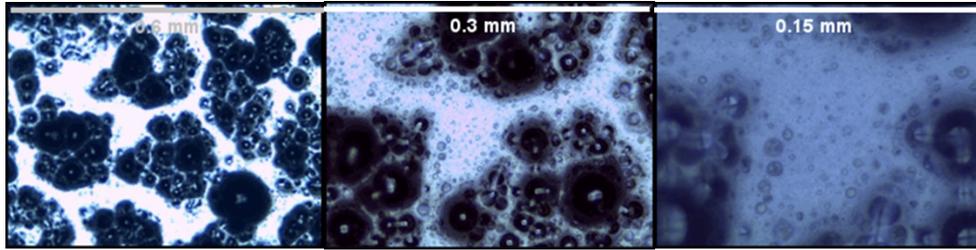


Figure 3-16 : Morphologie de la distribution de graphite (7%).

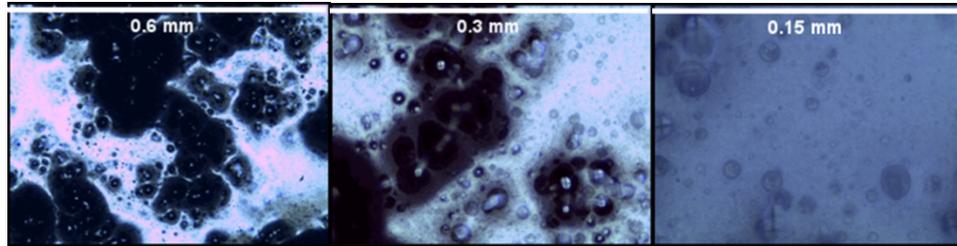
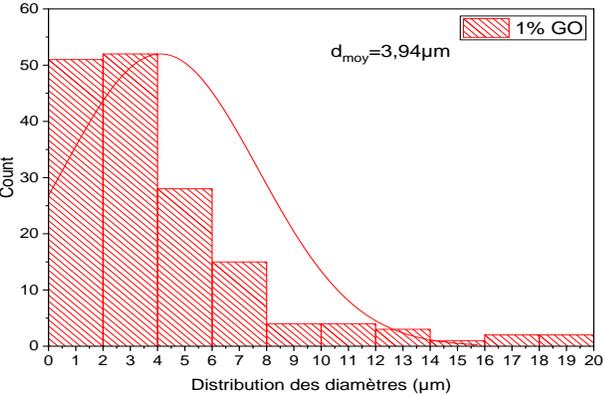
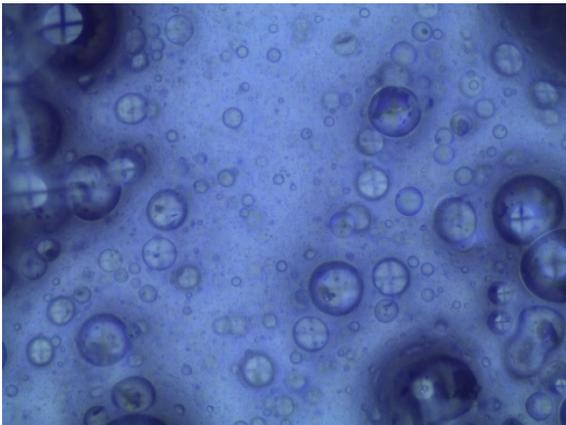
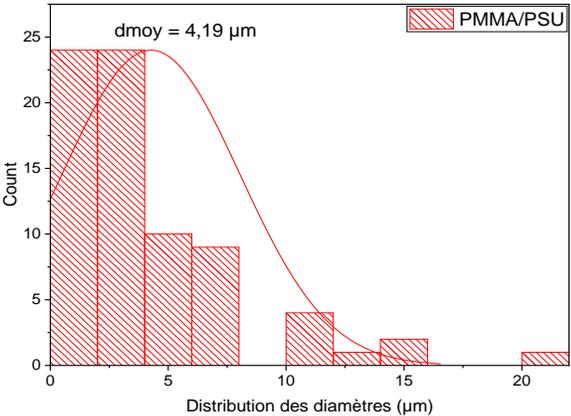
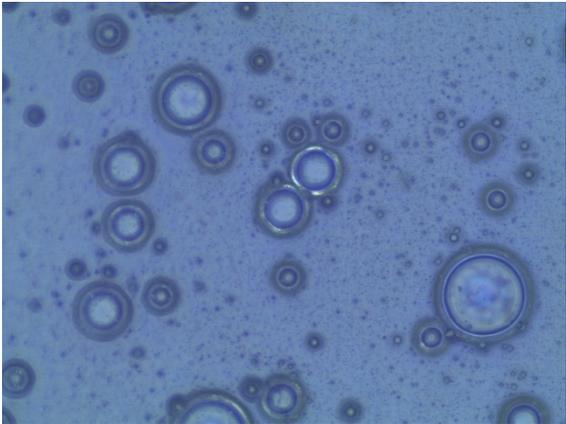


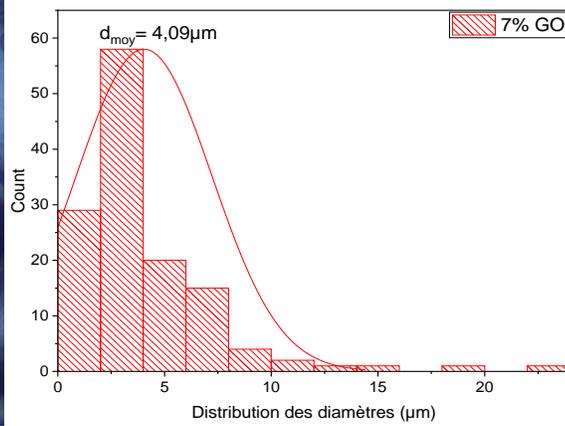
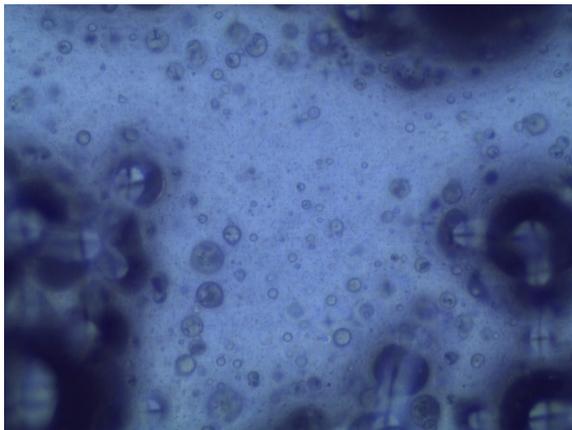
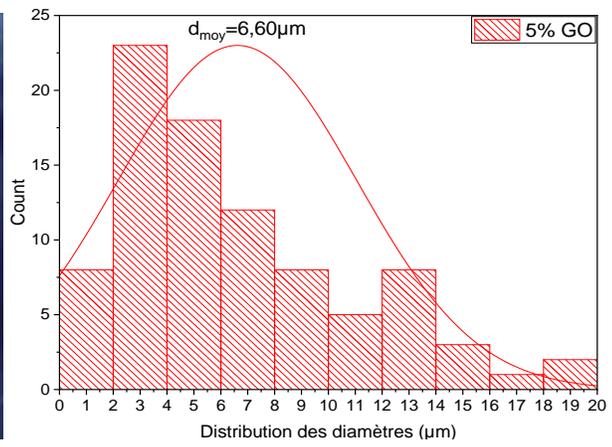
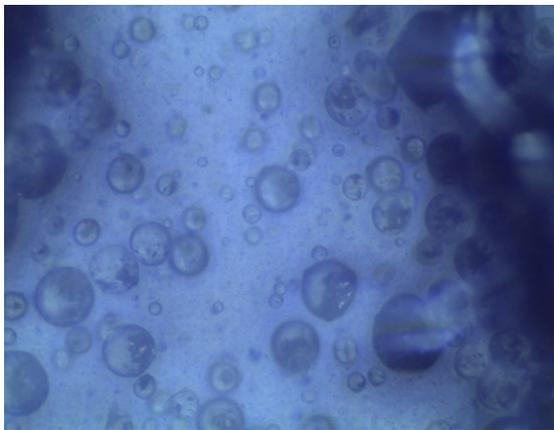
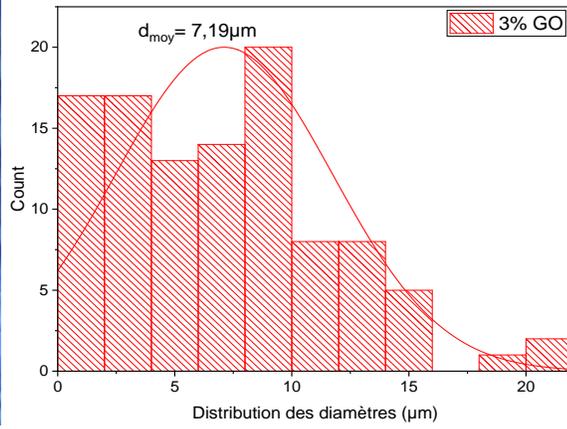
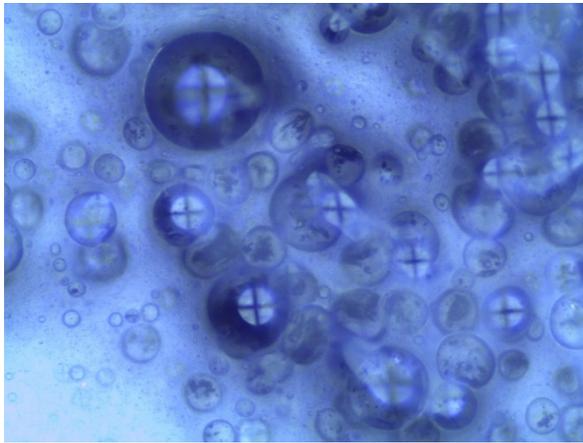
Figure 3-17 : Morphologie de la distribution de graphite 10%.

L'ajout de graphite modifie significativement la morphologie du mélange, on observe une nette agrégation de gouttelettes formant des domaines plus grands et plus irréguliers nous observons aussi qu'il a tendance à se concentrer préférentiellement dans le poly sulfone (phase dispersée). Au contraire, il a tendance à s'auto-assembler, formant des agrégats au sein de cette phase. Ce comportement résulte des interactions de van der Waals[104]qui est jouent un rôle important dans l'agrégation des systèmes graphitique[105]. Ces agrégats riches en graphite deviennent plus importants et clairs à mesure que la concentration de graphite augmente, l'explication de la localisation préférentielle de charge graphite montre que ces systèmes peuvent être utilisés dans le domaine de l'amélioration des propriétés électriques des mélanges polymériques. Cette agrégation est due essentiellement à différentes facteurs, Les facteurs thermodynamiques ne dominent que si les viscosités des polymères sont similaires. Sinon, la charge se concentre dans la phase de plus faible viscosité pour réduire l'énergie dissipative. De plus, si un polymère a un point de fusion significativement plus bas, la charge se localise dans ce polymère en raison de l'adsorption des chaînes polymères sur les particules de charge[106].

Les figures suivantes (3.16) illustrent la distribution des diamètres de poly sulfone (PSU) dans la matrice (PMMA), avant et après l'incorporation de charges à différentes concentrations. Une analyse comparative de la morphologie de la phase dispersée (PSU) dans la matrice de PMMA permet d'évaluer l'effet de l'ajout de graphite sur la répartition des tailles

L'incorporation de graphite dans le mélange a influé la taille moyenne de la phase dispersée (PSU) on remarque une faible diminution de taille surtout à 1%, 7% et 10% en Poids de graphite cela peut être expliquée par la localisation de graphite a l'interface entre la phase disperse et le mélange.





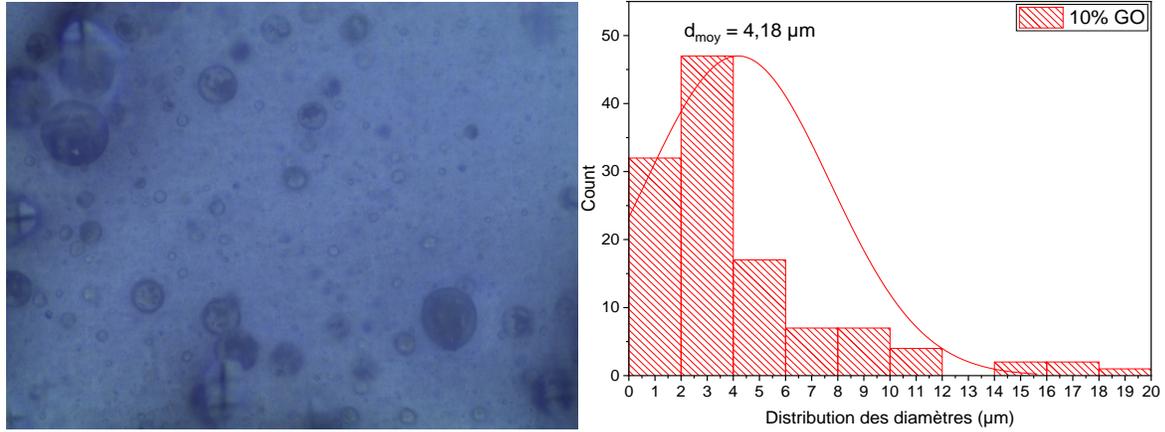


Figure 3-17 : Histogrammes distribution des diamètres PSU avant et après l'ajout de graphite.

### **III.7. Conclusion générale :**

Cette étude offre une compréhension approfondie de l'impact de l'ajout de graphite à des concentrations variées de graphite sur les propriétés structurales, morphologiques optiques et rhéologiques de mélange immiscible PMMA/PSU (80/20).

Les analyses morphologiques des films polymériques ont confirmé une structure biphasique, caractéristique d'un système non miscible. Sur le plan optique, les films composites ont montré une capacité accrue à absorber les rayons UV, attribuée à la présence de graphite. Les spectres FTIR ont confirmé qu'il n'y a pas d'interactions chimiques entre le mélange de polymère et le graphite. De plus, La diffraction des rayons X a démontré que le graphite conserve sa structure cristalline avec une taille moyenne de cristallites d'environ 7 nm, confirmant son intégration sous forme de nano cristaux.

Enfin, l'étude rhéologique du gel polymères a mis en évidence un comportement rhéofluidifiant et une amélioration de l'élasticité des gels composites. Tous ces résultats combinés ouvrent la voie à de nombreuses applications prometteuses pour ces matériaux hybrides.



## Bibliographie

1. Romero-Fierro, D., et al., *Polymer-Magnetic Semiconductor Nanocomposites for Industrial Electronic Applications*. Polymers, 2022. **14**.
2. Zhan, C., et al., *Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices*. Journal of Materials Chemistry C, 2017. **5**: p. 1569-1585.
3. Britton, D.T. and M. Härting. *Dopage de matières semi-conductrices particulières*. 2006.
4. El-Ghoul, Y., et al., *Recent advances in functional polymer materials for energy, water, and biomedical applications: a review*. Polymers, 2021. **13**(24): p. 4327.
5. Parameswaranpillai, J., S. Thomas, and Y. Grohens, *Polymer blends: state of the art, new challenges, and opportunities*. Characterization of polymer blends, 2014: p. 1-6.
6. Djeddi, F., M. Mohellebi, and A. Ouibrahim, *Optimisation des propriétés mécaniques de matériaux polymériques par les mélanges et effet bénéfique du vieillissement thermique*. Matériaux & Techniques, 2019. **107**(6): p. 604.
7. Pardos, F., *Polyméthacrylate de méthyle (PMMA): Aspects économiques*. Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites, 2002. **2**(AM3350): p. AM3350. 1-AM3350. 4.
8. Lalande, L., *Structure et mécanismes de microdéformation de polyméthylméthacrylates renforcés au choc*, 2007, EPFL.
9. Vogel, H., *Polyarylsulfones, synthesis and properties*. Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry, 1970. **8**(8): p. 2035-2047.
10. Voicu, S.I., et al., *Nanostructured polysulfone composite membranes*. UPB Sci. Bull. Series B, 2008. **70**(3): p. 39-46.
11. Nutz, M., *Carbonisation et graphitisation de mélanges brai de houille-graphite pulvérulent*, 1995, Université Henri Poincaré-Nancy 1.
12. Bayindirli, C., M. Celik, and R. Zan, *Optimizing the thermophysical properties and combustion performance of biodiesel by graphite and reduced graphene oxide nanoparticle fuel additive*. Engineering Science and Technology, an International Journal, 2023. **37**: p. 101295.
13. Celzard, A., J. Marêché, and F. Payot, *Simple method for characterizing synthetic graphite powders*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2000. **33**(12): p. 1556.
14. Saldívar-Guerra, E. and E. Vivaldo-Lima, *Introduction to polymers and polymer types*. Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing, 2013: p. 1-14.
15. Abdel-Goad, M., et al., *Preparation and rheological characterization of polymer nanocomposites based on expanded graphite*. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, 2007. **44**(6): p. 591-598.
16. Narayan, R., *Encyclopedia of biomedical engineering* 2018: Elsevier.
17. Perez, J., et al., *Physical interpretation of the rheological behaviour of amorphous polymers through the glass transition*. Revue de physique appliquée, 1988. **23**(2): p. 125-135.
18. Markovic, G. and P. Visakh, *Polymer blends: State of art*. Recent Developments in Polymer Macro, Micro and Nano Blends, 2017: p. 1-15.
19. Qin, Y., *Applications of advanced technologies in the development of functional medical textile materials*. Medical textile materials, 2016. **1**: p. 55-70.
20. Xavier, S., *Properties and performance of polymer blends* 2003.

21. de Oliveira, L., R. López-Ruiz, and K. Pirola, *Multiferroic and heterogeneous ferromagnetic nanowires prepared by sol-gel, electrodeposition, and combined techniques*, in *Magnetic Nano-and Microwires*2015, Elsevier. p. 105-124.
22. Guo, X., et al., *Synthesis and application of several sol-gel-derived materials via sol-gel process combining with other technologies: a review*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016. **79**: p. 328-358.
23. SUSlick, K.S., *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. J. Wiley & Sons: New York, 1998. **26**: p. 517-541.
24. Bokov, D., et al., *Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application*. Advances in materials science and engineering, 2021. **2021**(1): p. 5102014.
25. Oh, et al. *GENERAL PRINCIPLES OF SOL - GEL*. 2013.
26. Azadani, R.N., et al., *Sol-gel: Uncomplicated, routine and affordable synthesis procedure for utilization of composites in drug delivery: Review*. Journal of Composites and Compounds, 2021.
27. Bokov, D.O., et al., *Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application*. Advances in materials science and engineering, 2021.
28. Pardos, F., *Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) - Aspects économiques*. Plastiques et composites, 2002.
29. Khalaf, M.K., S.N. Mazhir, and Z.J. Jaffer. *Studying the Structural and Morphological Properties of (PMMA) Film under DC Discharge Plasma*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2021. IOP Publishing.
30. Kuang, C.S., W.Y. Yee, and S. Shaari, *Optimized curing process for perfluorinated acrylic polymer optical waveguide*. Science and Technology of Advanced Materials, 2005. **6**(3-4): p. 383.
31. Ali, U., K.J.B.A. Karim, and N.A. Buang, *A review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate)(PMMA)*. Polymer Reviews, 2015. **55**(4): p. 678-705.
32. Sansul, S., E. Yousif, and K. Zainulabdeen, *A review study of the structure, properties and general application of poly(methyl methacrylate)*. Characterization and Application of Nanomaterials, 2023.
33. Ouali, N. *Etude de la déformation non élastique (faible et forte contrainte) de polymères amorphes monophases et polyphases base PMMA*. 1992.
34. Nugen, S.R., et al., *PMMA biosensor for nucleic acids with integrated mixer and electrochemical detection*. Biosensors & bioelectronics, 2009. **24** **8**: p. 2428-33.
35. Nalesso, F. and C. Ronco, *Selecting a dialyzer: technical and clinical considerations*, in *Handbook of Dialysis Therapy: Fifth Edition*2017, Elsevier Inc. p. 227-238. e4.
36. VILLOUTREIX, J., *Polyphénylèneéther (PPE) Polyarylsulfones (PSU, PES, PAS)*. 2007.
37. Lim, J.C., et al., *Novel polyaddition catalyzed by transition metals. I. Synthesis of polysulfones by addition reactions of arenesulfonyl chlorides to vinylic compounds*. Macromolecules, 1991. **24**(10): p. 2698-2702.
38. Chukov, D.I., et al., *Structure and properties of polysulfone filled with modified twill weave carbon fabrics*. Polymers, 2019. **12**(1): p. 50.
39. DeMeuse, M.T., *Polysulfones as a reinforcement in high temperature polymer blends*, in *High Temperature Polymer Blends*2014, Elsevier. p. 165-173.
40. Y.Hattab, *etude de l'evolution des proprietes electriques et thermiques de nanocomposites polymeres/ argiles en milieux agressifs*, in *genie des materiaux*2020, universite des Sciences et de la Technologie d'Oran: Algerie.

41. J.P.Mercier, E.M., *chimie des polymeres :synthese, reactions, degradations*1996, france: PRUP presses polytechniques.
42. M Lahouari, R.M., M Belbachir, *the characteristics of poly propylene oxide/ montmorillonite nanocomposites*. nanomedicine and nanotechnology, 2015. **6**: p. 1-7.
43. A.A.El-Zahhar, M.M.A., M.A.Badriah, *Poly(vinyl chloride)-MMT composite membranes with enhanced properties and separation performance* 2019. p. 381-389.
44. W.B Xu, M.L.G., W.P Pan, Z.F Zhou *Polyvinyl chloride/montmorillonite nanocomposites glass transition temperature and mechanical properties* Thermal Analysis and Calimetry, 2004. **78**: p. 91-99.
45. C.H Chen, C.H.T., M Tsai, F Yen, *preparation and characterization of rigid poly(vinyl chloride)/ MMT nanocomposites*. polymer science 2006. **44**: p. 2145-2154.
46. I.S.Elashmawi, N.A.H., L.K Marei, F.,F Hanna *Structure and performance of ZnO/PVC nanocomposites*, 2010. p. 4163-4169.
47. D E Kheebou, M.B., S Lamouri, *Nylon 6/ clay nanocomposites prepared with algerian modified clay (12-maghnite)*, 2015. p. 5217-5228.
48. D.Dai, M.F., *Investigation of the dislocation of natural fibres by Fourie transform infrared spectroscopy* Vibrational Spectroscopy Vol. 55. 2011.
49. H.O.Pierson, *Handbook of carbon graphite diamond and fullerenes: Properties, processing and applications*1995, New Jersey: Noyes Publications.
50. Celzard, A. *Contribution à l'étude du phénomène de percolation dans des matériaux composites à propriétés anisotropes*. 1995.
51. Essadouky, H., *Étude de l'évolution de morphologie sous écoulement contrôlé de nanocomposites à base de charges carbonées*, 2024, École de technologie supérieure.
52. Jouni, M., *Nouvelles architectures de nano-systèmes polymères conducteurs à base de mélanges de nanocharges conductrices*, 2013, INSA de Lyon.
53. Vlachopoulos, J. and D. Strutt, *Rheology of molten polymers*, in *Multilayer flexible packaging*2016, Elsevier. p. 77-96.
54. Salmon, J.-B., *La rhéologie de fluides complexes*. l'actualité chimique, 2009(332): p. 19.
55. Madsen, F., K. Eberth, and J.D. Smart, *A rheological assessment of the nature of interactions between mucoadhesive polymers and a homogenised mucus gel*. Biomaterials, 1998. **19**(11-12): p. 1083-1092.
56. Tunick, M.H., *Small-strain dynamic rheology of food protein networks*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011. **59**(5): p. 1481-1486.
57. Hennous, M., *Cours de rhéologie des polymères*. 2021.
58. Gong, Y., X. Chen, and W. Wu, *Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in Sample Preparation: Material Characterization and Mechanism Investigation*. Advances in Sample Preparation, 2024.
59. Servant, L., G.L. Bourdon, and T. Buffeteau. *Comprendre la spectroscopie infrarouge : principes et mise en oeuvre*. 2011.
60. Krishna, G.M., et al. *A CRITICAL REVIEW ON FUNDAMENTAL AND PHARMACEUTICAL ANALYSIS OF FT-IR SPECTROSCOPY*. 2013.
61. Servant, L., G. Le Bourdon, and T. Buffeteau, *Comprendre la spectroscopie infrarouge: principes et mise en oeuvre*. Photoniques, 2011(53): p. 68-73.
62. Mandru, A., J. Mane, and R. Mandapati, *A Review on UV-visible spectroscopy*. Journal of Pharma Insights and Research, 2023. **1**(2): p. 091-096.
63. Dhruv, S.D., et al., *Optical Characterization of Semiconducting Thin Films Using UV-VIS-NIR Spectroscopy: A Review*. Solid State Phenomena, 2023. **350**: p. 115 - 124.

64. Tissue, B.M., *Ultraviolet and Visible Absorption Spectroscopy*. Characterization of Materials, 2012: p. 1-13.
65. Sanoria, A., R. Gupta, and S. Ghosh, *Optics of Operating Microscope*. Delhi Journal of Ophthalmology, 2022.
66. Krishnan, K.M., *Optics, Optical Methods, and Microscopy*. Principles of Materials Characterization and Metrology.
67. Davidson, M.W. and M. Abramowitz, *Optical microscopy*. Encyclopedia of imaging science and technology, 2002. **2**(1106-1141): p. 120.
68. Teixeira, C.E.F., I. de Almeida Rebechi, and R.S. Fontaneli, *Digital micrometer used in thickness measurement of plastic film compared to standardized instrument*. Materials Sciences and Applications, 2017. **8**(7): p. 577-583.
69. Bunaciu, A.A., E.G. UdrişTioiu, and H.Y. Aboul-Enein, *X-ray diffraction: instrumentation and applications*. Critical reviews in analytical chemistry, 2015. **45**(4): p. 289-299.
70. Taurozzi, J., V. Hackley, and M. Wiesner, *Preparation of nanoparticle dispersions from powdered material using ultrasonic disruption*. NIST special publication, 2012. **1200**(2): p. 1200-2.
71. Luque de Castro, M., *Ultrasound in analytical chemistry*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006. **387**(1): p. 249-257.
72. Pileggi, R., et al., *Novel rheometer for refractory castables*. American Ceramic Society Bulletin, 2000. **79**(1): p. 54-58.
73. Cheremisinoff, P., *Condensed Encyclopedia of Polymer Engineering Terms (2001)*, Butterworth-Heinemann.
74. Sarra, Y., *Rhéologie des fluides complexes*. 2022.
75. Subramaniyan, A., et al., *Investigation of Structural, Optical Properties of Graphite Nanoparticles and Thermal Conductivity of Graphite-Water, Ethylene Glycol Nanofluids*. Iran. J. Chem. Chem. Eng.(IJCCE) Research Article Vol, 2024. **43**(1).
76. Gaur, M., et al., *Structural and thermal properties of polysulfone-ZnO nanocomposites*. Journal of thermal analysis and calorimetry, 2013. **111**: p. 743-751.
77. Motaung, T.E., et al., *PMMA–titanium nanocomposites: properties and thermal degradation behaviour*. Polymer Degradation and Stability, 2012. **97**(8): p. 1325-1333.
78. Saladino, M.L., et al., *Ce: YAG nanoparticles embedded in a PMMA matrix: preparation and characterization*. Langmuir, 2010. **26**(16): p. 13442-13449.
79. Ferrari, A.C. and J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*. Physical review B, 2000. **61**(20): p. 14095.
80. Smith, B., *Infrared spectroscopy of polymers X: polyacrylates*. 2023.
81. Bhat, K.A., P. Rajangam, and S. Dharmalingam, *Fabrication and characterization of polymethylmethacrylate/polysulphone/ $\beta$ -tricalcium phosphate composite for orthopaedic applications*. Journal of Materials Science, 2012. **47**: p. 1038-1045.
82. Ţucureanu, V., A. Matei, and A.M. Avram, *FTIR spectroscopy for carbon family study*. Critical reviews in analytical chemistry, 2016. **46**(6): p. 502-520.
83. Mohammad, H., et al., *Mechanical and conductive behavior of graphite filled polysulfone-based composites*. Applied Sciences, 2022. **13**(1): p. 542.
84. Mohammad, H., A.A. Stepashkin, and V.V. Tcherdyntsev, *Effect of graphite filler type on the thermal conductivity and mechanical behavior of polysulfone-based composites*. Polymers, 2022. **14**(3): p. 399.

85. Mohamadi, S., *Preparation and Characterization of PVDF* 2012: INTECH Open Access Publisher.
86. Swain, S.K., et al., *Dispersion of nanoplatelets of graphite on PMMA matrix by in situ polymerisation technique*. Journal of Experimental Nanoscience, 2014. **9**(3): p. 240-248.
87. Chen, G., et al., *PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties*. European polymer journal, 2003. **39**(12): p. 2329-2335.
88. Grillet, A.M., N.B. Wyatt, and L.M. Gloe, *Polymer gel rheology and adhesion*. Rheology, 2012. **3**: p. 59-80.
89. Zare, Y., S.P. Park, and K.Y. Rhee, *Analysis of complex viscosity and shear thinning behavior in poly (lactic acid)/poly (ethylene oxide)/carbon nanotubes biosensor based on Carreau–Yasuda model*. Results in Physics, 2019. **13**: p. 102245.
90. Maruhashi, Y. and S. Iida, *Transparency of polymer blends*. Polymer Engineering & Science, 2001. **41**(11): p. 1987-1995.
91. Zeranska-Chudek, K., et al., *Study of the absorption coefficient of graphene-polymer composites*. Scientific reports, 2018. **8**(1): p. 9132.
92. Hidayah, N., et al. *Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization*. in *AIP conference proceedings*. 2017. AIP Publishing.
93. Dresselhaus, M.S. and G. Dresselhaus, *Intercalation compounds of graphite*. Advances in Physics, 1981. **30**(2): p. 139-326.
94. Adaikalam, K., et al., *Optical and UV shielding properties of inorganic nanoparticles embedded in polymethyl methacrylate nanocomposite freestanding films*. Polymers, 2024. **16**(8): p. 1048.
95. Karimi, S., et al., *A review on graphene's light stabilizing effects for reduced photodegradation of polymers*. Crystals, 2020. **11**(1): p. 3.
96. Matamoros-Ambrocio, M., et al., *Synthesis and study of the optical properties of PMMA microspheres and opals*. Polymers, 2021. **13**(13): p. 2171.
97. Mohammed, M. and F. El-Sayed, *PEG's impact as a plasticizer on the PVA polymer's structural, thermal, mechanical, optical, and dielectric characteristics*. Optical and Quantum Electronics, 2023. **55**(13): p. 1141.
98. Narayanan, N. and D. NK, *Ga dopant induced band gap broadening and conductivity enhancement in spray pyrolysed ZnO. 85CaO. 15O thin films*. Materials Research, 2018. **21**(6): p. e20180034.
99. Caro, J., et al., *Morphological and structural aspects of thin films prepared by vapor deposition*. Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2001.
100. Lepers, J.-C., *Relations interface/morphologie dans les mélanges de polymères immiscibles* 1998: École polytechnique de Montréal.
101. Nguyen, D., *Design one-step de nouveaux matériaux polymères 3D à microréservoirs via un procédé continu*, 2022, Université de Lyon.
102. Macosko, C.W. *Morphology development and control in immiscible polymer blends*. in *Macromolecular Symposia*. 2000. Wiley Online Library.
103. Van Puyvelde, P., S. Velankar, and P. Moldenaers, *Rheology and morphology of compatibilized polymer blends*. Current opinion in colloid & interface science, 2001. **6**(5-6): p. 457-463.
104. Hamdan, H., *Coulage en bande: élaboration d'une barbotine à base de cuivre/bronze renforcée par des particules améliorant le frottement à sec*. 2007.

105. Bouamama, A.A. and R. Benhaouari, *impact du nombre de couches d'un nanotube sur la charge critique de flambement*, 2018, FACULTÉ DES SCIENCES APPLIQUÉES DÉPARTEMENT GÉNIE CIVIL.
106. Alo, O.A. and I.O. Otunniyi, *Graphite-filled polyethylene/epoxy blend for high-conductivity applications: the immiscibility edge*. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2021. **60**(1): p. 105-116.