

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

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCEDES**

**Spécialité :**

**GENIE DES PROCEDES DES POLYMERES**

**Élaboration des films en PVC dopés en oxydes  
métalliques et de Cendre Volante**

*Présenté par :*

- DEMIL Riadh
- BALAZ Badreddine
- Mansouri Mohamed Amine

*Encadré par :*

Dr. Bouraiou.Euchi. N  
Dr. Fettaka. M

*Année universitaire : 2023/2024*

## ملخص

تقترح هذه الورقة البحثية نهجاً منهجياً لتصنيع الأغشية المركبة متعددة الوظائف من خلال دمج الأحمال الميكرو متريية في مصفوفة البوليمر. حيث كان هدفنا الرئيسي توضيح ثلاثة نقاط رئيسية.

أولاً، دراسة المركبات القائمة على PVC المليئة بـ ZnO و CuO و جزيئات الرماد المتطايرة. ثم، إظهار أهمية التشتت الأمثل لهذه الجسيمات في المصفوفة، وتسلط الضوء على التحديات التي يفرضها تكتلها. هذا الجانب حاسم لأنه يؤثر بشكل مباشر على كفاءة المركبات في مصفوفة البوليمر.

ثانياً، توضيح تأثير الرماد المتطاير على الأداء العام للأغشية المصنعة. في هذه الملاحظة، قمنا بتصنيع أغشية مركبة تحتوي على أكسيد الزنك، أكسيد النحاس و جزيئات الرماد المتطايرة في مصفوفة بولي كلوريد الفينيل بنسب متفاوتة ثم تقييم كيفية تفاعل هذه الأغشية المركبة مع ضوء الأشعة فوق البنفسجية، لإثبات قدراتهم الاستيعابية، قمنا أيضاً بتضمين اختبار صارم للغشاء المركب من خلال تعريضه لفترات طويلة من الأشعة فوق البنفسجية العالية و بعدها تحليل البيانات التي تم الحصول عليها من تقنيات تحليلية مختلفة، بما في ذلك التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية و التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء.

أخيراً، درسنا كيف يؤدي تضمين هذه المواد المحسنة إلى تحسين الخصائص البصرية كفجوة الانحناء والامتصاص في الأفلام المركبة.

الكلمات الرئيسية: المصفوفة، الجسيمات الدقيقة، PVC، ZnO، CuO، PFA، التحلل الضوئي فوق البنفسجي المرئي، IR، التشتت، الأفلام المركبة.

## **Abstract**

This research paper offers a systematic approach to the manufacturing of multifunctional composite films by incorporating micrometric loads into a polymer matrix. where our main purpose was to clarify 3 main points.

Firstly, studying a PVC-based composites filled with ZnO, CuO, and volatile ash molecules. Then, showing the importance of optimal dispersion of these particles within the matrix, highlighting the challenges posed by their cluster. This aspect is crucial because it directly affects the compound's efficiency in the polymer matrix. Secondly, elaborating the impact of fly ash on the overall performance of the resulting films. on this note we manufactured composite membranes by integrating zinc oxide, copper oxide, and volatile ash particles into the PVC polymer matrix in varying proportions and assessed how these composite membranes interact with UV light, demonstrating their absorption capabilities, we also included a strict test of composite film by exposing it to prolonged periods of high UV light. the data obtained from various analytical techniques, including UV- visible spectroscopy and IR spectroscopy was then analyzed.

Finally, we studied how the inclusion of these enhanced materials improves visual properties such as the bend gap and absorption in composite films.

**Keywords :** Matrix, Microparticles , PVC, ZnO, CuO, PFA, Photodegradation UV-Visible, IR , Dispersion , composite films .

## Résumé

Ce document de recherche propose une approche systématique de la fabrication des films composites multifonctionnels en incorporant des charges micrométriques dans une matrice polymère. Notre objectif principal était de clarifier trois points principaux.

Tout d'abord, l'étude de composites à base de PVC remplis de ZnO, CuO et de molécules de cendres volatiles. Ensuite, montrer l'importance de la dispersion optimale de ces particules dans la matrice, en mettant en évidence les défis posés par leur agglomération. Cet aspect est crucial car il affecte directement l'efficacité des composés dans la matrice polymère.

Ensuite, élaborer l'impact des cendres volantes sur les performances globales des films résultants. À cet égard, nous avons fabriqué des films composites en intégrant des particules d'oxyde de cuivre, d'oxyde de zinc et de fly ash dans la matrice polymère PVC dans des proportions variables et avons évalué comment ces films composites interagissent avec la lumière UV, démontrant leurs capacités d'absorption. Nous avons également soumis le film composite à un test rigoureux en l'exposant à des périodes prolongées de forte lumière UV. Les données obtenues à partir de différentes techniques analytiques, notamment la spectroscopie UV-Visible et la spectroscopie de IR, ont ensuite été analysées.

Enfin, nous avons étudié comment l'inclusion de ces matériaux améliorés les propriétés visuelles telles que la bande interdite et l'absorption dans les films composites.

**Mots-clés :** Matrice, microparticules, PVC, ZnO, CuO, PFA, photodégradation UV-visible, IR, dispersion, films composites.

# ***Dédicace***

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

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

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

*À mon frère, pour sa camaraderie et son soutien constant.*

*À mon cher ami Aymen pour être toujours là et pour son soutien indéfectible.*

*Et à tous ceux qui m'ont encouragé tout au long de ce parcours.*

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

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

***DEMIL Riadh***

# ***Dédicace***

***Cher père ;***

*Je tiens à vous exprimer ma profonde gratitude pour votre soutien indéfectible. Tu as été là pour moi, physiquement et mentalement, me guidant dans les défis de la vie. Votre force et votre sagesse ont fait de moi la personne que je suis aujourd'hui. Merci d'être mon roc.*

***Chère mère ;***

*Votre amour et votre encouragement ont été mes compagnons constants. Vous avez été à mes côtés, m'offrant réconfort et conseils chaque fois que j'en ai eu besoin. Votre foi inébranlable en moi a fait que je suis déterminé. Merci d'être mon pilier de force.*

***Chères sœurs ;***

*Vous avez été mes confidents, mes conseillers et mes conseillers de vie. Vos idées et vos perspectives m'ont aidé à prendre des décisions difficiles. Je chéris le lien que nous partageons et je suis reconnaissant de votre présence dans ma vie.*

***Cher frère Youness ;***

*Votre encouragement et votre compétition amicale m'ont poussé à viser l'excellence. Ensemble, nous avons grandi et appris, nous nous poussant toujours à être meilleurs. Merci d'être mon partenaire dans ce voyage.*

***Chers amis (Aymen, Reyad, Walid, Yassin, Mohamed, Amine et bien d'autres) ;***

*Chacun de vous a laissé une marque indélébile sur mon cœur. Vos rires, vos souvenirs partagés et votre amitié indéfectible ont enrichi ma vie au-delà de toute mesure. Je suis reconnaissante pour les moments que nous avons partagés et j'ai hâte de créer de plus beaux souvenirs ensemble.*

***Balaz Badreddine***

# *Dédicace*

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

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

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

*À mon frère, pour sa camaraderie et son soutien constant.*

*À mon cher ami Aymen pour être toujours là et pour son soutien indéfectible.*

*Et à tous ceux qui m'ont encouragé tout au long de ce parcours.*

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

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

***Menssouri Mohammed Amine***

## **Remerciements**

*Nous tenons à exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail.*

*Nous tenons à remercier vivement Nôtres promoteurs Madame **Dr. Bouraiou Euchi Nabila**, Professeur à l'université Blida 1, et Monsieur **Dr. Fettaka Mohamed**, Professeur à l'université Blida 1, pour nous avoir proposé ce sujet de mémoire de fin d'études, pour nous avoir encadrés et pour nous avoir soutenus avec enthousiasme pendant toute la période de travail. Nous leur sommes reconnaissants pour leur disponibilité, leurs précieux conseils et leur assistance. Nous les remercions pour la confiance qu'ils nous ont accordée tout au long de la réalisation de notre travail.*

*Un remerciement spécial à nôtres ingénieurs de laboratoire **Mme. Fatiha, Mme Zahira, Mme Karima et Mme Terradi** qui nous ont vraiment aidés avec leur esprit positif et de bonne humeur. Leurs expertises et leurs soutiens ont été inestimables pour la réussite de ce projet.*

*À Nôtres amis, pour leur soutien moral et leurs encouragements constants.*

*À Nôtres familles, pour leur amour et leur compréhension durant les moments difficiles.*

*Et enfin, à nous-même, pour notre détermination et notre résilience. Sans ces qualités, ce projet n'aurait pas été possible.*



# Table des matières

Résumé	
Dédicace	
Remercîment	
Table des matières	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des symboles	
Introduction général.....	01
<b>Chapitre 1 : Aperçu bibliographique sur les composites à base de polymère</b>	
1.1. Définition d'un polymère.....	03
1.2. Classification des polymères.....	03
1.2.1. Classification selon l'origine.....	03
1.2.2. Classification selon les propriétés.....	03
1.2.3. Classification selon la Structure moléculaire de polymère.....	04
1.2.4. Classification selon la composition de polymère.....	06
1.2.5. Selon la méthode de Synthèse des polymères.....	07
1.3. Généralité sur chlorure de polyvinyle (PVC) .....	09
1.3.1. Introduction.....	09
1.3.2. Histoire de polychlorure de vinyle (PVC).....	09
1.3.3. Le polychlorure de vinyle (PVC) .....	10
1.3.4. Formes de PVC .....	11
1.3.4.1. PVC en poudre .....	11
1.3.4.2. PVC granulé .....	11
1.3.5. Propriétés et caractéristiques du PVC .....	12
1.3.6. Fabrication du PVC.....	13
1.3.6.1. La polymérisation en emulsion.....	13
1.3.6.2. Polymérisation en suspension.....	14
1.3.6.3. Polymérisation en masse.....	15

1.3.7.	Utilisation du Polyvinyle de chlorure (PVC).....	16
1.4.	Elaboration des films à base de polymère.....	16
1.4.1.	Introduction.....	16
1.4.2.	Type de film polymer.....	17
1.4.3.	Procédé de fabrication de film polymère.....	18
1.5.	Composites hybrids.....	19
1.5.1	Introduction.....	19
1.5.2	Définition .....	19
1.5.3	Composites à matrice polymère .....	19
1.5.4	Les différents types de composites polymères.....	20
1.6.	LES Oxydes Métalliques.....	21
1.6.1.	Definition.....	21
1.6.2.	L'Oxyde de cuivre (II) (CuO).....	22
1.6.3.	L'Oxyde de plomb (ZnO).....	24
1.7.	Cendre Volante( FlyAsh) .....	25
1.7.1.	Introduction.....	25
1.7.2.	Définitions.....	26
1.7.3.	Possibles applications optiques des particules flyash.....	27
1.7.3.1.	Applications photocatalytiques.....	27
1.7.3.2.	Revêtements et films optiques.....	27
1.7.3.3.	Matériaux luminescents.....	27
1.8.	Composites hybrides : Oxyde métalliques/ polymères.....	28
1.8.1.	Différents Méthodes d'une dispersion des Microparticules dans une matrice.....	28
1.8.2.	Propriétés des composites hybrides : oxydes métalliques/polymères.....	29
1.8.3.	Propriétés mécaniques.....	29
1.8.4.	Propriétés thermiques.....	29
1.8.5.	Propriétés électriques.....	30
1.8.6.	Propriétés optiques.....	30
1.8.7.	Applications des composites hybrides oxyde métallique/polymère.....	31

## Chapitre II : Aspects expérimentales

2.1.	Introduction .....	34
2.2.	Matériaux et méthodes.....	34
2.2.1.	Choix de la matrice utilisée.....	34
2.2.2.	Les monoxydes.....	35
2.2.3.	La cendre volante.....	35
2.2.4.	Solvant.....	36

<b>2.3.</b>	<b>Elaboration des films en PVC.....</b>	<b>36</b>
2.3.1.	Méthode de coulée des solvants.....	36
2.3.2.	Préparation de film PVC.....	37
2.3.3.	Les additifs actifs incorporation des oxydes et de la cendre volante.....	38
<b>2.4.</b>	<b>Caractérisation et méthodes analytiques.....</b>	<b>42</b>
2.4.1.	La spectroscopie UV-visible.....	43
2.4.2.	La spectroscopie infrarouge.....	44
2.4.2.1.	Principe de la spectroscopie infrarouge.....	45
2.4.3	La photo-dégradation des films.....	46
2.4.3.	Le microscope optique.....	47

### **Chapitre III : Résultats et Discussion**

<b>3.1.</b>	<b>Introduction.....</b>	<b>48</b>
<b>3.2.</b>	<b>Apparence visuelle des films.....</b>	<b>48</b>
3.2.1.	Film PVC pur.....	48
3.2.2.	Film PVC/CuO.....	48
3.2.3.	Film PVC-ZnO.....	49
3.2.4.	Film PVC-Cendre Volante.....	50
3.2.5.	Film composite PVC-CuO-ZnO-Cendre volante.....	50
<b>3.3.</b>	<b>Caractérisation par microscope.....</b>	<b>51</b>
<b>3.4.</b>	<b>Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....</b>	<b>53</b>
3.4.1.	Spectroscopie FTIR des films minces du PVC pur.....	53
3.4.2.	Spectroscopie FTIR des films minces du composite PVC -CuO.....	52
3.4.3.	Spectroscopie FTIR des films minces du composite PVC -ZnO.....	54
3.4.4.	Spectroscopie FTIR des films minces du composite PVC - Cendre volante.....	55
3.4.5.	Spectroscopie FTIR des films minces du composite PVC - ZnO-CuO-Cendre volante.....	54
<b>3.5.</b>	<b>Analyse par spectrophotomètre UV-VISIBLE.....</b>	<b>56</b>
3.5.1.	Spectre d'absorption optique du PVC pur.....	56
3.5.2.	Matrice PVC-CuO.....	58
3.5.3.	Matrice PVC- cendre volante.....	58
3.5.4.	Matrice PVC-CuO-cendre volante.....	60
3.5.5.	Matrice PVC-ZnO-CuO.....	61

<b>3.5.6. Matrice Pvc /CuO / ZnO / Flyash.....</b>	<b>62</b>
<b>3.5.7. Matrice PVC / flyash / ZnO.....</b>	<b>64</b>
<b>3.5.8. Matrice PVC / ZnO.....</b>	<b>65</b>
<b>3.6. Les tests de photo dégradation.....</b>	<b>66</b>
<b>3.6.1. Analyse des Spectres de IR Transmittance des Films PVC Avant et Après les tests de Photo dégradation.....</b>	<b>66</b>
<b>4.1.3. Analyse Détaillée des Pics.....</b>	<b>68</b>
<b>3.6.2. Observacion générale de dégradation pvc film.....</b>	<b>69</b>
<b>3.6.3. Analyse des Spectres de IR Transmittance des Films PVC/ ZnO /CuO et cendres volantes Avant et Après les tests Photo dégrada.....</b>	<b>69</b>
<b>3.6.4. Observacion sur l'efficacité des microparticules (CuO, ZnO, cendres volantes).....</b>	<b>72</b>
<b>3.6.5. Conclusion des analyses de Photo dégradation.....</b>	<b>72</b>

## Liste des abréviations

**PVC** : Polyvinyle de chlorure.

**UV** : Ultraviolet.

**PS** : Polystyrène.

**HCl** : Acide chlorhydrique.

**NaCl** : Chlorure de sodium.

**VCM** : Chlorure de vinyle monomère.

**PET** : Polyéthylène téréphtalate.

**BOPP** : Polypropylène à orientation biaxiale.

**EVOH** : Ethylène-alcool vinylique.

**PA** : Polyamide.

**PET** : Polyéthylène téréphtatle.

**PVA** : Polyalcool vinylique.

**PAN** : Polyacrylonitrile.

**THF** : Tétrahydrofurane.

**DMAC** : Diméthylacétamide.

**DMF** : Diméthylformamide.

**CuO** : Oxyde de cuivre.

**ZnO** : Oxyde de zinc.

**Mgo** : oxyde de magnésium.

**SnCl<sub>2</sub>** : chlorure d'étain.

**PLA** : Acide polylactique.

**Pfa** : Pulverised Fuel Ash.

**PHB** : Acide polhydroxybutyrique.

**TiO<sub>2</sub>** : Dioxyde de titane.

**CO<sub>2</sub>** : Dioxyde de carbone.

**H<sub>2</sub>O** : Eau.

**EtOH** : Ethanol.

**CO** : Monoxyde de carbone.

**NO<sub>2</sub>** : Oxyde d'azote.

**H<sub>2</sub>S** : Sulfure d'hydrogène.

**SnO<sub>2</sub>** : Oxyde d'étain.

**SiO<sub>2</sub>** :Dioxyde de silicium.

**CaO** : Oxyde de calcium.

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : Oxyde ferrique.

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : Oxyde d'aluminium.

**T<sub>g</sub>** : température de transition vitreuse.

**UV-Vis** : Ultraviolet-visible.

**E<sub>g</sub>** : Energie de gap.

**Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** : Oxyde de fer(III).

**Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>** : Oxyde de fer(II,III).

**IR** : Infrarouge.

**PHD** : Photo-dégradation.

## Liste des tableaux

<b><u>Tableau</u></b>	<b><u>Page</u></b>
<b>Tableau 1.1.</b> Propriétés mécaniques du PVC [6].....	<b>12</b>
<b>Tableau 1.2.</b> Exemple de quelques couples polymères-solvant.....	<b>18</b>
<b>Tableau 2.1.</b> Propriétés physico-chimiques de PVC.....	<b>34</b>
<b>Tableau 2.2.</b> Propriétés physico-chimiques de CuO et ZnO.....	<b>35</b>
<b>Tableau 2.3.</b> Composition de la Cendre volante.....	<b>36</b>
<b>Tableau 2.4.</b> Propriétés physico-chimiques de THF.....	<b>36</b>
<b>Tableau 3.1.</b> L'énergie de Band de gap des différents Rapports du film PVC/ CuO film.....	<b>58</b>
<b>Tableau 3.2.</b> L'énergie de Band de gap des différents Rapports du film PVC/Cendre Volantes	<b>59</b>
<b>Tableau 3.3.</b> L'énergie de Band de gap des différents Rapports du film PVC/ Cendres volantes/ CuO .....	<b>60</b>
<b>Tableau 3.4</b> L'énergie de Band de gap des différents Rapports du film PVC/ ZnO /CuO .....	<b>62</b>
<b>Tableau 3.5.</b> L'énergie de Band de gap des différents Rapports du PVC/ ZnO/CuO/ Cendres Volantes film.....	<b>63</b>
<b>Tableau 3.6.</b> L'énergie de Band de gap des différents Rapports du film PVC//ZnO/ Cendres Volantes .....	<b>64</b>
<b>Tableau 3.7.</b> L'énergie de Band de gap des différents Rapports du PVC/ ZnO film.....	<b>66</b>





## Liste des symboles

**C °** : Degré Celsius.

**g/cm<sup>3</sup>** : Gramme par centimètre cube.

**%** : Pourcentage.

**EV** : Electron-volt.

**E<sub>g</sub>** : Energie de gap.

**Cm<sup>3</sup>** : Centimètre cube.

**g/mol**: Gramme par mole.

**Kg** : Kilo gramme.

**g** : Gramme.

**ml** : Millilitre.

**EV** : Electron-volt.

**λ** : La longueur d'onde.

**h** : cte de Planck.

**U**: frequence.

**C**: La vitesse de la lumière.

**ε** : coefficient d'absorption.

**l** : parcours optique (cm).

**T** : tansmittance.

**Abs** : Absorbance.

## Introduction Générale

Les polymères ont acquis une place prépondérante dans notre quotidien en raison de leurs propriétés uniques et de leur facilité de mise en œuvre [1,2]. Leur utilisation s'est considérablement étendue au cours du siècle dernier, couvrant des domaines aussi variés que l'emballage, l'automobile, la construction, l'électronique ou encore le médical [3,4].

Pour répondre à des exigences de plus en plus élevées, les polymères sont souvent renforcés par des charges minérales ou des fibres pour former des composites [6,5]. Ces matériaux allient les caractéristiques de la matrice polymère (légèreté, facilité de mise en forme) à celles des renforts (rigidité, résistance mécanique) [6,7]. Ainsi, les composites à matrice polymère représentent une alternative attrayante aux métaux dans de nombreux domaines d'application [8,9].

L'incorporation de particules inorganiques, principalement à base d'oxydes métalliques, permet de moduler les propriétés des polymères. Selon la nature et la taille des charges, il est possible d'améliorer les caractéristiques mécaniques, thermiques, électriques ou encore de barrière. En effet, les particules d'oxydes métalliques présentent une gamme variée de propriétés physiques et chimiques (piézoélectricité, ferromagnétisme, photocatalyse...) qui peuvent être transposées à l'échelle du composite [8,9].

L'avènement des nanotechnologies a ouvert la voie à une nouvelle catégorie de composites, les composites, dans lesquels les charges minérales ont une taille nanométrique. L'intégration de nanoparticules d'oxydes métalliques dans une matrice polymère permet d'obtenir des matériaux aux propriétés améliorées, avec des taux de charges très faibles [11,12]. Les composites oxydes métalliques/polymères offrent ainsi un potentiel d'innovation considérable dans des secteurs de pointe tels que l'électronique, l'énergie ou la dépollution [13].

Le soleil, bien qu'étant une source essentielle de lumière et d'énergie pour la vie sur terre, émet également des rayons ultraviolets (UV) nocifs, principalement les UV-A et les UV-B. Ces rayons UV peuvent causer des dommages significatifs à la peau et aux yeux, tels que le vieillissement prématuré, des coups de soleil, et un risque accru de cancers de la peau, ainsi que des affections oculaires comme la cataracte. Les films protecteurs appliqués sur les fenêtres peuvent réduire l'entrée de rayons UV dans les bâtiments, protégeant ainsi les meubles, les

## Introduction Générale

œuvres d'art et les habitants des effets nocifs des UV. Les vêtements et les textiles traités avec ces composites peuvent offrir une protection solaire supplémentaire, réduisant le risque de dommages cutanés lors d'expositions prolongées au soleil. Les appareils sensibles, comme les capteurs et les lentilles, peuvent être protégés contre la dégradation due aux UV en utilisant des films protecteurs adaptés [14].

En conclusion, Pour atténuer ces dangers, l'utilisation de composites sous forme de films minces enrichis en métaux et additifs spécifiques s'avère une solution efficace. Ces films peuvent bloquer une large gamme de radiations UV grâce aux propriétés de certains matériaux.

Notre travail vise à combiner une revue théorique exhaustive visant à récapituler un aperçu bibliographique sur les composites à base de polymère présentée par le chapitre 1 avec une étude expérimentale rigoureuse pour développer et évaluer des films composites efficaces contre les radiations UV. La section pratique est donnée par le chapitre 2, détaillant les différents aspects expérimentaux de notre étude. En particulier, est consacré à la description des différentes procédures adoptées pour la fabrication des nos échantillons de films composites (CuO/PVC, , ZnO/PVC, (Flay-ashe)/PVC, (CuO-ZnO)/PVC et (CuO-ZnO-Flay-ashe)/PVC) telle que la méthode de coulée des solvants. Egalement leurs évaluation en exprimant les différentes techniques utilisées pour caractériser leurs propriétés structurales par la spectroscopie FT-IR et aussi la caractérisation optique par la mesure de l'absorption UV-visible et l'étude morphologique des films composites faite par la microscopie optique.

Les résultats obtenus et leur analyse détaillée sont donnés dans le chapitre 3. Enfin le mémoire est terminé par une conclusion générale dans laquelle est établi un bilan des travaux réalisés.

**Chapitre I**

**Aperçu bibliographique**

**sur les composites à**

**base de polymère**

## 1.1. Définition d'un polymère

Le mot "polymère" vient du grec "poly" qui signifie plusieurs et "meros" qui signifie parties ou unités. Un matériau macromoléculaire ou polymère est constitué d'une longue chaîne d'unités répétitives qui sont toutes identiques (homopolymère) ou de nature différente (copolymère).

La cohésion des atomes d'une même chaîne est assurée par une liaison chimique forte, alors que les liaisons inter-chaînes sont plus faibles. La présence de liaisons fortes et faibles confère aux matériaux polymères des propriétés physico-chimiques spécifiques [16,17].

## 1.2. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classifiés en fonction de différents paramètres.

### 1.2.1. Classification selon l'origine

#### ➤ Les polymères naturels :

L'un des premiers polymères utilisés par l'homme et facile à trouver un peu partout, tel que la cellulose, le caoutchouc et les résines.

#### ➤ Les polymères semi-synthétiques :

Sont une catégorie de matériaux qui fusionnent les caractéristiques des polymères naturels avec les bénéfices de la modification chimique précise. Ces matériaux hybrides sont élaborés en altérant les polymères naturels, tels que les polysaccharides et les protéines, à travers des procédés chimiques visant à engendrer de nouvelles fonctionnalités et à optimiser leurs performances dans diverses applications [10,11].

#### ➤ Les polymères synthétiques :

Il s'agit de matériaux acquis par des réactions de polymérisation.

### 1.2.2. Classification selon les propriétés

Deux caractéristiques fondamentales sont à considérer : la réactivité à la chaleur et la souplesse. En découlent trois principales catégories : les polymères thermoplastiques, les polymères thermodurcissables, et les polymères élastomères [13,17].

#### ➤ Les polymères thermoplastiques :

Sont une catégorie de polymères qui ont la propriété de se ramollir lorsqu'ils sont chauffés et de durcir à nouveau lorsqu'ils sont refroidis. Cette transformation est réversible.

#### ➤ Les polymères thermodurcissables :

Ils se solidifient à température élevée et gardent leur forme lorsque celle-ci décroît. Les plus utilisés sont les polyuréthanes, les résines phénoliques. Exposés à la chaleur, ces plastiques, ne

fondent pas; ils se décomposent en dégageant des produits volatiles accompagnés de résidus carbonisés.

➤ **Les élastomères :**

Ils comprennent, le caoutchouc naturel, le caoutchouc synthétique et le caoutchouc de silicones. Tous doivent subir dans leur préparation une vulcanisation qui pour but de diminué leur plasticité et d'augmenté leur élasticité.

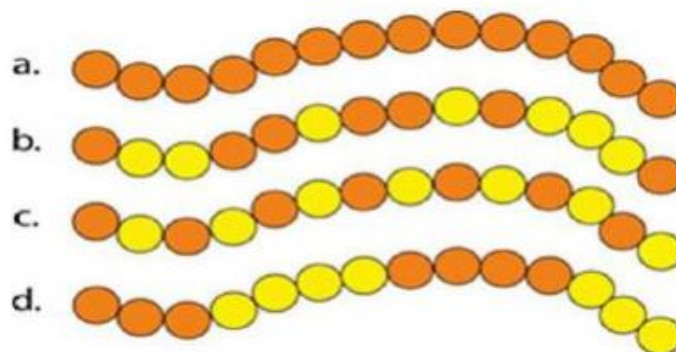
Les caoutchoucs synthétiques sont en général plus résistants au vieillissement et plus imperméable aux gaz et à la vapeur d'eau. Ils résistent mieux aux solvants et leur composition est constante.

### 1.2.3. Classification selon la Structure moléculaire de polymère

Les procédés modernes utilisés pour la synthèse des polymères ont considérablement évolué, offrant ainsi la possibilité de créer des structures polymériques extrêmement variées. On distingue trois grandes familles.

➤ **Polymères à Structure linéaires :**

Sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles de manière linéaire, sans ramifications significatives. Les polymères linéaires peuvent être synthétiques ou naturels, et ils jouent un rôle crucial dans de nombreuses applications industrielles et technologiques. Ils se distinguent par leur simplicité structurale (figure 1.1), ce qui influence leurs propriétés et leur comportement. La polymérisation des monomères pour former des polymères linéaires est un processus clé dans la fabrication de divers matériaux plastiques, élastomères, fibres, et autres produits polymériques.



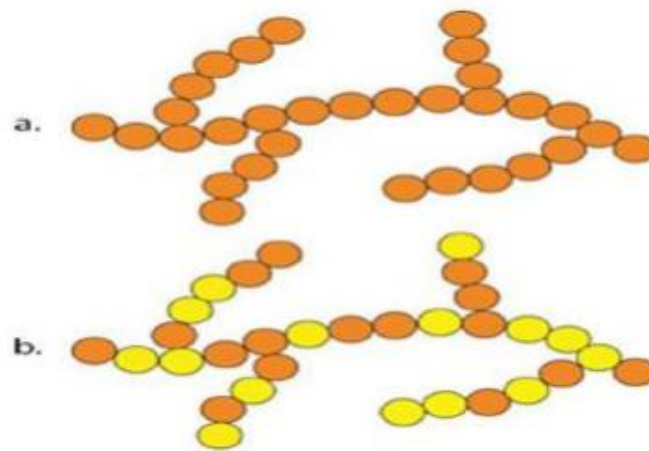
**Figure 1.1:** Différentes Polymères à Structure linéaires [19].

a). un homopolymère b). un copolymère statistique c). un copolymère alterne d). Un copolymère bloc

➤ **Polymère à Structure ramifiées :**

Ils se caractérisent par la présence de "greffons" ou "brins de chaînes" reliés à la chaîne principale du polymère (figure 1.2). Cette architecture ramifiée confère des propriétés différentes aux polymères par rapport à une structure linéaire.

La ramification des chaînes polymères peut être contrôlée par le procédé de polymérisation utilisé et la réactivité des monomères. Cela permet d'ajuster les propriétés finales du polymère selon les applications souhaitées, comme la viscosité, la résistance mécanique, la cristallinité, etc.



**Figure 1.2.** Polymère à Structure ramifiées

a) un homopolymère

b) copolymère [19]

➤ **Polymère à structure réticulés :**

Est un type de polymère où une structure tridimensionnelle est créée par des liaisons covalentes entre ses chaînes (figure 1.3), les reliant ensemble pour former un ensemble solide et rigide. [18,19]

Contrairement aux polymères linéaires, les chaînes macromoléculaires des polymères réticulés ne sont plus indépendantes mais sont interconnectées. Ce processus de réticulation engendre un réseau tridimensionnel conférant des propriétés distinctives aux polymères réticulés, comme leur rigidité et leur infusibilité.

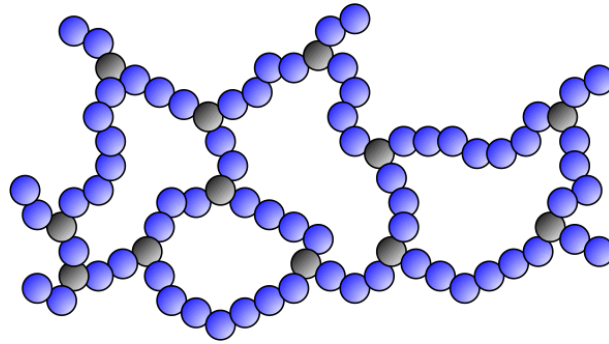


Figure 1.3. Polymère à structure réticulés [19]

#### 1.2.4. Classification selon la composition de polymère

On peut les classer en trois grands groupes :

- **Les homopolymères** : Sont des polymères dont les chaînes ne renferment qu'une seule espèce de motif monomère, Ces homopolymères sont préparés à partir d'un seul type de monomère. Un exemple d'homopolymère est le polyéthylène ou le polystyrène.

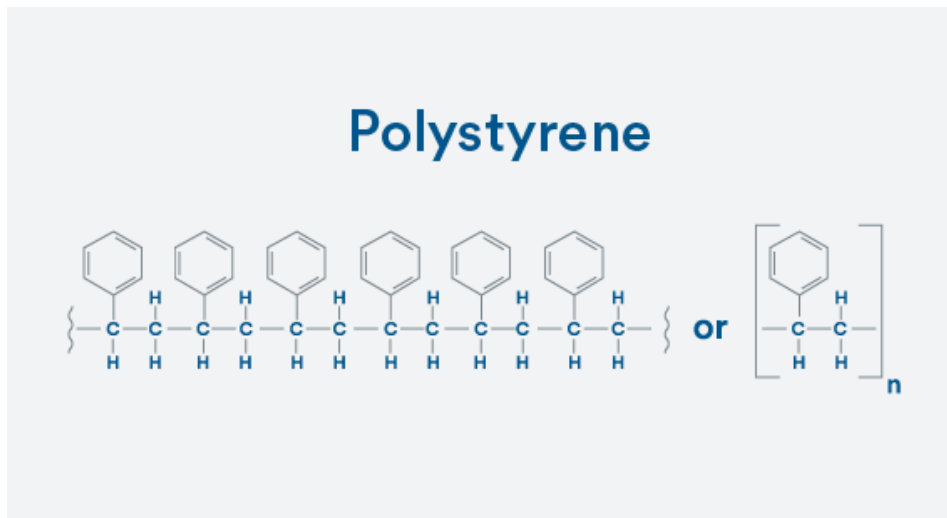


Figure 1.4. Homopolymère est le polyéthylène ou le polystyrène (PS)

- **Les copolymères** : Ont des polymères issus de la copolymérisation d'au moins deux types de monomères différents, appelés comonomères.

Contrairement aux homopolymères qui sont constitués d'une seule espèce de motif monomère, les copolymères contiennent au moins deux motifs de répétition. Il existe différents types de copolymères, tels que les copolymères périodiques, alternés, statistiques, à blocs, à greffons, et séquencés, chacun ayant des propriétés physico-chimiques et mécaniques spécifiques.



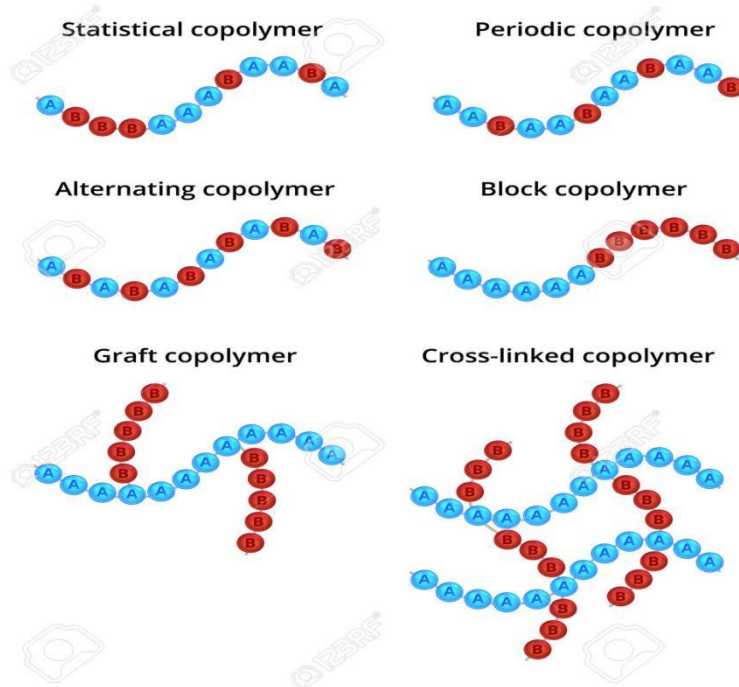


Figure 1.5. Différents copolymères [20]

### 1.2.5. Selon la méthode de Synthèse des polymères

Les polymères peuvent être synthétisés selon deux grands mécanismes de polymérisation La polymérisation par condensation (ou par étapes), La polymérisation par addition (ou par croissance de chaîne) :

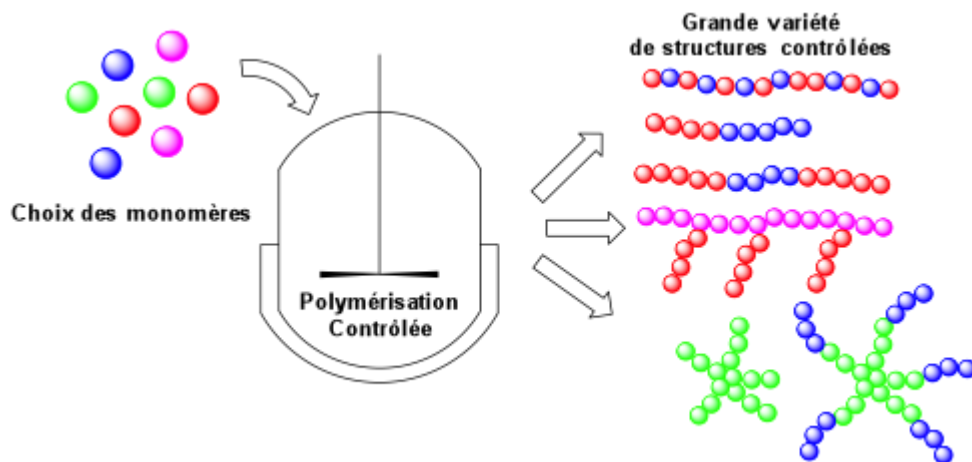


Figure 1.6. Polymérisation contrôlée [21]

- **Polymérisation par condensation (ou par étapes)** : Est un processus de synthèse des polymères qui implique la formation de liaisons covalentes entre des monomères avec l'élimination d'un sous-produit, tel que de l'eau. Ce type de polymérisation peut conduire à la formation de polymères comme les polyamides (nylons) ou les polyuréthanes.

Il est caractérisé par des réactions de condensation qui se produisent avec la perte de petites molécules à chaque étape, contrairement aux réactions d'addition qui ne nécessitent pas l'élimination de petites molécules. La polymérisation par condensation est largement utilisée dans l'industrie pour produire une variété de polymères avec des propriétés spécifiques.[21]

- **Polymérisation par addition (ou par croissance de chaîne)** : Est un processus de synthèse des polymères dans lequel les monomères intacts se lient pour former des chaînes linéaires ou ramifiées. Ce type de polymérisation implique que la molécule de monomère dans son ensemble devienne un segment du polymère en formation. Les polymères formés par ce mécanisme comprennent des polyoléfines, du polystyrène, du polychlorure de vinyle, et d'autres. En revanche, la polymérisation par condensation, un autre type de réaction, implique la formation conjointe d'un polymère et d'une molécule de sous-produit, comme de

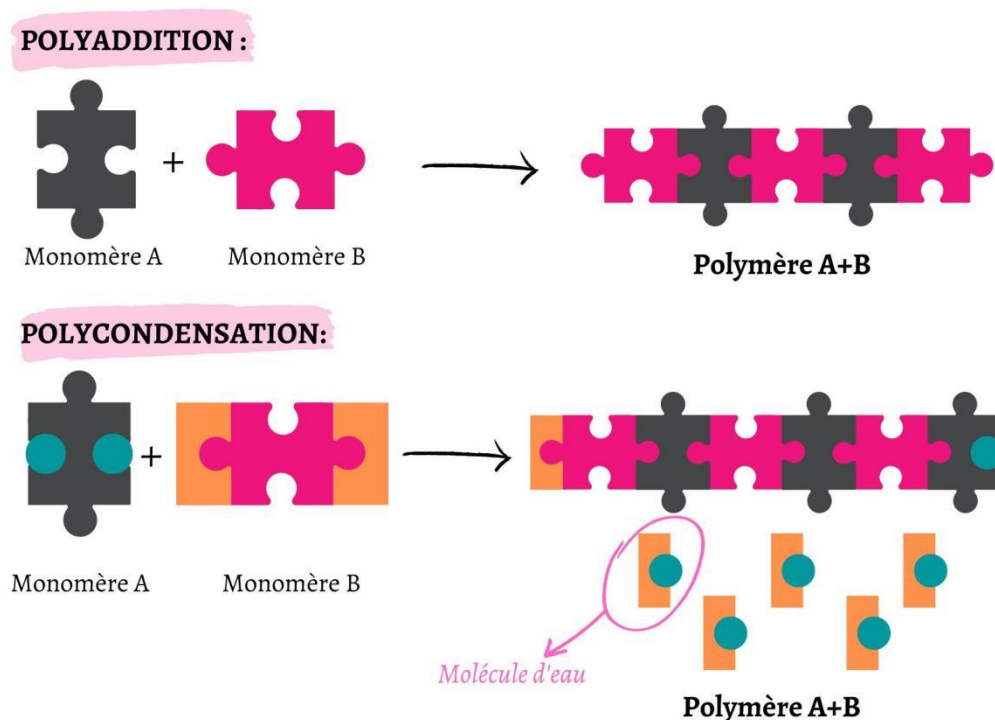


Figure 1.7. Différence entre polyaddition et polycondensation [22]

l'eau ou de l'acide chlorhydrique, lorsque les monomères se rejoignent. Les polymères courants formés par des réactions de condensation incluent les polyamides, les polyesters et les polycarbonates.

### **1.3. Généralité sur chlorure de polyvinyle (PVC)**

#### **1.3.1. Introduction**

La polyvalence, la durabilité, la facilité de fabrication, la légèreté et la capacité à personnaliser les propriétés font des polymères des matériaux inestimables qui ont profondément transformé notre monde moderne, facilitant le progrès technologique, l'innovation et l'amélioration de la qualité de vie.

Cette substance chimique composée de nombreuses unités structurales répétitives appelées monomères. Ces monomères s'assemblent pour former de longues chaînes, qui peuvent être de différentes longueurs et structures. Cette structure moléculaire unique confère aux polymères des propriétés remarquables en fonction de leur composition chimique et de leur arrangement moléculaire [25 ,26].

Les polymères sont divisés en deux grandes catégories qui sont : les thermoplastiques et les thermodurcissables.

Les thermoplastiques sont des polymères qui peuvent être ramollis par la chaleur et moulés dans différentes formes avant de se solidifier lors du refroidissement. Ils sont dérivés de polymères légèrement ramifiés (linéaires) Cette capacité de ramollissement et de durcissement répétés leur confère une flexibilité d'utilisation remarquable et les rend recyclables. Les thermoplastiques sont largement utilisés dans des applications telles que les emballages, les pièces automobiles, les produits médicaux et bien plus encore. Parmi la famille de thermoplastiques, le PVC (chlorure de polyvinyle) est l'un des polymères les plus utilisés au monde [24,15].

#### **1.3.2. Histoire de polychlorure de vinyle (PVC)**

La découverte accidentelle du polychlorure de vinyle a eu lieu à au moins deux reprises au cours du XIXe siècle, en 1835 par Henri Victor Regnault et en 1872 par Eugene Baumann. Dans les deux cas, l'apparition du polymère était en tant qu'un solide blanc dans des bouteilles de chlorure de vinyle après avoir été exposées à la lumière solaire.

En 1912, un chimiste Allemand, Fritz klatte, décida d'essayer d'en faire quelque chose, et fut réagir de l'acétylène avec de l'acide chlorhydrique (HCl). Cette réaction produit du chlorure de

vinyle. En 1913, les premiers brevets de polymérisation ont été déposés par le chimiste Allemand Fritz Klatte.

En 1926, un chimiste Américain, Waldo Semon travaillait à B.F. Goodrich quand il inventa de son côté le PVC. Mais contrairement à ses prédécesseurs il lui parut que ce matériau ferait un très bon rideau de douche. Lui et ses patrons de B.F. Goodrich déposèrent un brevet sur le PVC aux états unis (les chefs de Klatte n'avaient apparemment jamais déposé de brevet en dehors de l'Allemagne). Des tonnes de nouvelles applications furent trouvées pour ce merveilleux matériau imperméable, et le PVC fut cette fois-ci un grand succès [24,25].

### 1.3.3. Le polychlorure de vinyle (PVC)

Le polychlorure de vinyle, dont le symbole international PVC vient de l'appellation anglaise « Poly Vinyl Chloride », est un polymère thermoplastique amorphe ou faiblement cristallin [26]. De synthèse composée de carbone, d'hydrogène et de chlore ( $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ ), dont sa formule chimique est représentée dans la figure suivante:

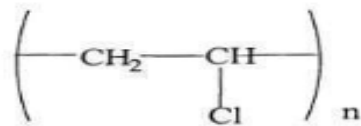


Figure 1. 8. Formule chimique du PVC

Cependant, le carbone et l'hydrogène inclus proviennent du pétrole (43 %), par contre le chlore est originaire du sel (57 %).

Ce matériau plastique est largement utilisé au quotidien en raison de toutes ses caractéristiques mécaniques et physiques, ainsi que sa capacité à être modifié pour répondre à divers besoins, le rendant adapté à de nombreuses applications. On peut le trouver dans divers secteurs tel que : emballage, électronique, électricité, bâtiment, transports, biens de consommation, santé, etc. La présence de PVC peut être repérée par son code d'identification sur les produits en contenant représentée sur la Figure (1.9).



**Figure 1.9.** Code d'identification de PVC

C'est la troisième matière plastique employée dans le monde (20 % de la consommation mondiale totale des plastiques, soit de l'ordre de 2 8 millions de tonnes) [26].

#### **1.3.4. Formes de PVC**

##### **1.3.4.1. PVC en poudre**

Afin de garantir une distribution adéquate des adjuvants liquides et solides sur les grains de PVC, des mélangeurs sont utilisés dont deux types sont couramment utilisés :

- **Les mélangeurs rapides :** La vitesse de rotation élevée des pales garantit une dispersion optimale des ingrédients ; la poudre ainsi obtenue possède de bonnes propriétés d'écoulement qui permettent d'alimenter directement les machines de production.
- **Les mélangeurs lents :** Ont été choisis pour alimenter des machines de calandrage ou de production de granulés en raison de leur capacité de mélange plus élevée, de leur faible consommation d'énergie d'agitation et de leur facilité d'utilisation) [27].
- **Pâte de PVC :** ces produits, également connus sous le nom de plastisols, se composent de suspensions de particules de PVC de faible taille (0,1 à 3 mm) préparées à l'aide de procédés en émulsion ou en micro-suspension. Au sein de ces pâtes, il est possible d'intégrer des stabilisants, des charges, des pigments, des colorants, des agents gonflants, voire même des qualités spéciales de PVC fabriquées en suspension, connues sous le nom «d'extendeurs» [27, 28].

##### **1.3.4.2. PVC granulé**

La poudre préparée est transformée en une unité de granulation qui est généralement composée de :

- À l'aide d'une extrudeuse ou d'un Co-malaxeur interne, la poudre se transforme progressivement en une masse plastique visqueuse lorsque la chaleur et les cisaillements mécaniques sont combinés.
- Une granulatrice est équipée d'une filière plate ou à trous et d'un système de coupe qui convertit la masse plastique (fondue ou refroidie préalablement) en granulés de forme cylindrique ou cubique [27,28].

### 1.3.5. Propriétés et caractéristiques du PVC

Le PVC offre une combinaison unique de propriétés telles :

- **Résistance chimique** : Le PVC est résistant à de nombreux produits chimiques, y compris les acides, les bases et les solvants, ce qui en fait un matériau adapté à une variété d'environnements. Par contre, le PVC plastifié est sensible à certains solvants organiques (aromatiques, cétoniques et chlorés) [28].
- **Résistance à l'humidité** : Le PVC est intrinsèquement imperméable et résiste à l'humidité, ce qui le rend adapté à une utilisation en extérieur et dans des applications exposées à des conditions humides [28].
- **Résistance mécanique** : Incluant une bonne résistance à la traction et à la flexion, qui sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau 1.1.** Propriétés mécaniques du PVC [28]

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

- **Résistance aux flammes** : Le PVC possède une résistance naturelle au feu, grâce à sa forte teneur en chlore ce qui en fait un matériau sûr pour de nombreuses applications [29].
- **Durabilité** : Le PVC est un matériau durable qui résiste à la dégradation due aux intempéries, à la corrosion et à l'abrasion, ce qui le rend approprié pour une utilisation à long terme [29].
- **Facilité de transformation** : Le PVC peut être facilement transformé par moulage, extrusion ou d'autres méthodes de fabrication pour créer une variété de produits avec des formes et des tailles différentes.
- **Isolation électrique** : Le PVC est un isolant électrique efficace, ce qui le rend approprié pour une utilisation dans les applications électriques comme un isolant de câbles d'énergie électrique jusqu'à 10KV et en électronique [27].
- **Léger** : Le PVC est un matériau relativement léger, ce qui facilite son transport, son installation et son utilisation dans de nombreuses applications.
- **Résistance aux UV** : Certains types de PVC sont formulés pour être résistants aux rayons ultraviolets (UV) par l'addition d'agents de protection anti-UV, et le choix de colorants ou pigments sélectionnés en vue d'utilisations particulières, ce qui les rend adaptés à une utilisation en extérieur sans dégradation excessive sous l'exposition au soleil [27].
- **Polyvalence** : Le PVC est polyvalent et peut être trouvé dans une large gamme de produits, y compris les tuyaux, les revêtements de sol, les films, les emballages, les fenêtres, les profilés, les revêtements muraux et bien plus encore [29].

### 1.3.6. Fabrication du PVC

Le PVC est composé d'éthylène provenant du pétrole et de chlore obtenu par électrolyse du sel (NaCl). L'acide chlorhydrique est un sous-produit de la réaction entre le chlore et l'éthylène. Cette réaction donne naissance au monomère de chlorure de vinyle. La polymérisation s'effectue systématiquement en autoclave. Le PVC peut être obtenu de trois manières principales [23].

#### 1.3.6.1. La polymérisation en émulsion

Est principalement utilisé dans des «pastes» ou des plastisols qui sont des dispersions de résine de PVC dans un plastifiant. Le procédé utilisé pour fabriquer ces résines est similaire à celui utilisé à la fabrication de résines de suspension en PVC. Chlorure de vinyle

Le monomère est de nouveau introduit dans un récipient sous pression fermé contenant de l'eau. De même, un précurseur de radicaux libres soluble en VCM est utilisé pour initier la réaction de polymérisation. Cependant, dans le processus de résine d'émulsion, des savons (p. ex., le lauryl

sulfate de sodium) sont utilisés à la place des dispersants. Lorsque le vaisseau de réaction et ses contenus sont agités, l'émulsion se forme et le VCM est séquestré à l'intérieur de la micelle formées par les molécules de savon. Lorsque le monomère se polymérise, les particules de résine de PVC prennent les dimensions de l'intérieur de ces micelles, environ un micron de diamètre et sphérique. Les différences entre les résines d'émulsion et de plastisol ne peuvent être que dans la structure, ou la morphologie brute, des particules de résine [23].

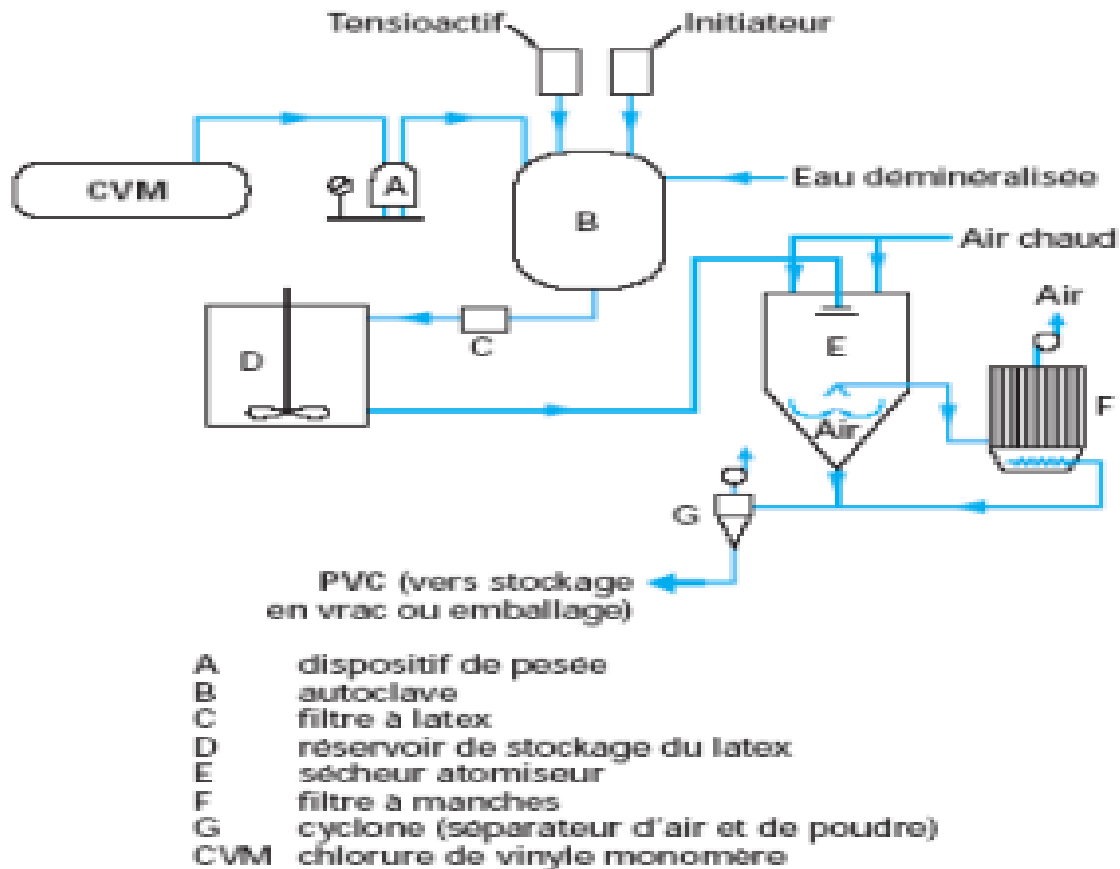


Figure 1.10. Polymérisation en émulsion [22]

### 1.3.6.2. Polymérisation en suspension :

c'est le procédé le plus utilisé qui consiste d'un système réactionnel (monomère + initiateur organo-soluble) est dispersé sous forme de gouttelettes dans un milieu spécifique (eau + colloïde protecteur).

En fin de polymérisation, on obtient des grains de PVC (de diamètre moyen d'environ 120 à 150  $\mu\text{m}$ ) en suspension dans l'eau [26]. Après récupération du monomère non transformé, la poudre de PVC issue de cette centrifugation est séchée et tamisée [22].



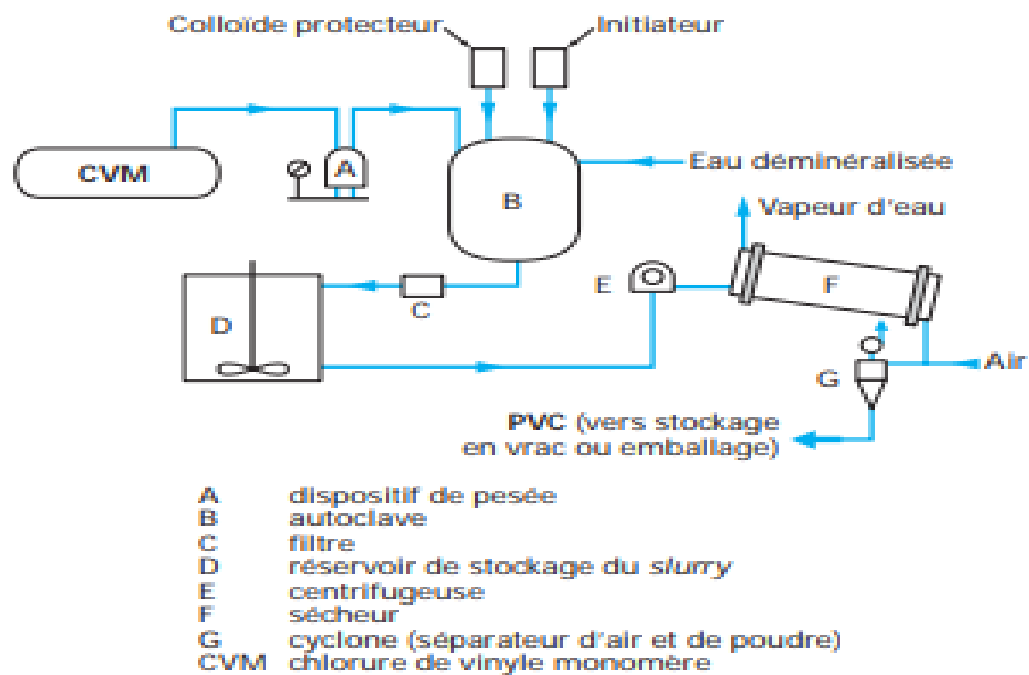


Figure 1.11. La polymérisation en suspension [22]

### 1.3.6.3. Polymérisation en masse :

Les résines PVC polymérisées en masse sont similaires en taille de particule, en porosité et en microstructure aux résines de suspension et sont utilisées dans beaucoup des mêmes usages finaux.

La différence entre le processus de résine de suspension et celui de masse résine est que ce dernier n'utilise pas d'eau comme moyen de réaction. Puisque le polymère PVC est insoluble dans le liquide VCM, le VCM est utilisé à la place.

Le réacteur utilisé dans le processus de polymérisation de masse a deux étapes. Dans la première étape, les particules de graines de résine de PVC sont formées par un processus de polymérisation libre-radical dans des conditions d'agitation similaires à celles utilisées dans les réacteurs de suspension. Lorsque la polymérisation atteint environ 12% de conversion, le mélange de réaction est transféré dans un deuxième récipient qui contient un mélangeur à basse vitesse plus adapté pour mélanger les solides.

Contrairement aux particules de résine en suspension, les particules en résine de PVC polymérisées en masse ne contiennent aucun dispersant résiduel, et elles n'ont pas non plus de membrane péri cellulaire. En théorie, ces différences rendent les résines de masse plus propres et plus faciles à mélanger à sec avec des plastifiants. Il existe toutefois un certain nombre de difficultés pratiques dans le processus de masse qui ont limité son utilisation. Le processus produit un grand nombre

de particules fines qui sont difficiles à séparer du reste. En outre, il est plus difficile de retirer les résidus de VCM des résines de masse que des résins de suspension, et puisque le PVC est un bon isolant thermique, c'est difficile d'obtenir de la chaleur dans la deuxième étape du récipient de réaction [22,25].

### **1.3.7. Utilisation du Polyvinyle de chlorure (PVC)**

Les produits en PVC vont de rigides à très souples et de produits non durables comme les emballages à des produits dont la durée de vie est mesurée en décennies ou plus. Le PVC est utilisé dans les produits de construction tels que les tuyaux et les joints, les cadres de fenêtre, les bordures, les membranes de toit souples et les revêtements de fil et de câble. Il est utilisé dans les planchers de maison et de bureau et comme revêtement, revêtements muraux et laminât de divers types. Mais le PVC est également largement utilisé dans des produits à durée de vie plus courte, y compris les jouets, les séductions de pêche, les vêtements de port, les bannières et les panneaux publicitaires, et bien d'autres [22,26].

## **1.4. Elaboration des films à base de polymère**

### **1.4.1. Introduction**

L'histoire des films polymères est un voyage fascinant qui s'étend sur des siècles de découvertes scientifiques, d'innovations technologiques et de développement industriel. L'histoire commence avec l'utilisation par les civilisations anciennes de polymères naturels tels que les résines végétales et les colles animales pour diverses applications telles que les adhésifs et les revêtements. Cependant, l'ère moderne des films polymères est apparue à la fin du XIXe siècle et au début du XXe siècle, grâce à des avancées significatives dans les domaines de la chimie et de la science des matériaux. L'histoire des films polymères témoigne de l'ingéniosité humaine et des progrès scientifiques. Tout a commencé dans les années 1920 avec les travaux novateurs de scientifiques comme Hermann Staudinger, qui ont percé les mystères des polymères, jetant les bases de la synthèse des matériaux synthétiques. Le début du 20e siècle a vu l'émergence des films de cellulose, dérivés de sources végétales, qui ont révolutionné la photographie et le cinéma. Puis, en 1933, la découverte accidentelle du polyéthylène par Reginald Gibson et Eric Fawcett a ouvert une nouvelle ère de polyvalence pour les films polymères, qui ont trouvé des applications dans l'emballage et les biens de consommation. Le milieu du XXe siècle a vu la commercialisation des films polyester, notamment le polyéthylène téréphtalate (PET), apprécié pour sa solidité et sa résistance chimique, qui a transformé les industries de l'emballage et de l'imagerie. Les décennies suivantes ont vu l'essor des films en polypropylène, dont les propriétés exceptionnelles sont idéales pour les emballages alimentaires et les applications médicales. Les progrès de la science des

polymères ont conduit au développement de films spéciaux tels que le polypropylène à orientation biaxiale (BOPP), qui offre une résistance et une clarté accrues pour les emballages souples. Ces dernières années, la demande de films barrières a explosé, stimulant l'innovation dans des matériaux tels que l'éthylène-alcool vinylique (EVOH) et le polyamide (PA) pour prolonger la durée de conservation et réduire le gaspillage alimentaire. Aujourd'hui, l'industrie des films polymères continue d'évoluer, adoptant des tendances émergentes telles que les films biodégradables et les emballages intelligents, réaffirmant ainsi sa position de leader sur le marché de l'emballage [27,28].

#### 1.4.2. Type de film polymère

Les principaux types de films polymères qui peuvent être fabriqués :

- **Films Fins (10 à 50  $\mu\text{m}$ )** : Ces films sont obtenus par étirage de la matière à l'état fondu lors du procédé d'extrusion à plat.
- **Films Épais (100 à 300  $\mu\text{m}$ )** : Ces films sont également produits par le procédé d'extrusion à plat, avec un étirage de la matière à l'état fondu.
- **Feuilles pour Thermoformage (200 à 2500  $\mu\text{m}$ )** : Ces feuilles plus épaisses sont obtenues par un procédé similaire au calandrage, où les dimensions sont atteintes par l'entrefeuille de la calandre avec un étirage limité.
- **Films Monocouches** : Ces films sont composés d'une seule couche de polymère, fabriqués généralement par extrusion à plat.
- **Films Multicouches** : Ces films sont composés de plusieurs couches de différents polymères, fabriqués par coextrusion à plat pour combiner des propriétés complémentaires.
- **Films Biaxialement Orientés (BOPP)** : Ces films polymères sont étirés dans les deux directions, machine et transverse, pour améliorer leurs propriétés mécaniques, optiques et barrières.
- **Films Biodégradables** : Des films à base d'amidon renforcés par de l'argile ont été développés récemment pour des applications plus écologiques [27,28].

#### 1.4.3. Procédé de fabrication de film polymère

- a- **Solvation d'un polymère**: Tous les polymères peuvent présenter un certain degré de solvation vis-à-vis d'un solvant, ce degré de solvation dépendant du solvant et de l'interaction solvant-polymère, de totalement, partiellement à non résolue. Les critères d'un bon solvant et de pouvoir de solvater jusqu'à 99% de soluté. Le tableau suivant qui présente

quelques polymères et leur solvant.

**Tableau 1.2.** Exemple de quelques couples polymères-solvant [30,29].

Polymère	Solvant
Polypropylène	Xylène, Décaline(Décahydronaphtalène), Toluène
Polyvinylchloride (PVC)	Tétrahydrofurane (THF), Diméthylacétamide (DMAc), Diméthylformamide (DMF)
Polyéthylène Téréphtalate (PET)	Phénol, Dichloroéthane, Tétrachloroéthane
Polystyrene (PS)	Benzène, Toluène, Éthylbenzène
Polyalcool vinylique (PVA)	Eau, Diméthylsulfoxyde, Diméthylformamide
Polyacrylonitrile (PAN)	Diméthylformamide, Diméthylacétamide, N,N-diméthylméthylamine

- b) Méthode en solution :** Le polymère est dissous dans un solvant approprié pour former une solution. La solution est ensuite coulée sur un support plan (ex : plaque de verre) et le solvant est évaporé, laissant un film polymère. Cette méthode permet un bon contrôle de l'épaisseur et de l'homogénéité du film. Le choix du solvant est crucial pour obtenir les propriétés souhaitées du film [31].
- c) Méthode par voie fondue:** Le polymère est fondu puis extrudé ou coulé pour former le film. Pas besoin de solvant, ce qui simplifie le procédé. Permet de travailler avec des polymères thermoplastiques. Nécessite un contrôle précis des paramètres de température et de cisaillement [32].
- d) Variante avec plastifiant non volatil :** Le polymère fondu est mélangé avec un plastifiant non volatil (ex : huile, glycérol). Le plastifiant agit comme un agent de déstructuration et modifie les propriétés du film. Permet d'obtenir des films plus souples et flexibles. Nécessite une étape de séchage pour éliminer l'excès de plastifiant [33].
- e) Autres méthodes**

- ✓ **Dépôt par centrifugation (spin-coating)** : Le polymère en solution est déposé sur un substrat en rotation.
- ✓ **Dépôt par trempage (dip-coating)** : Le substrat est plongé dans la solution polymère puis retiré [34].

## 1.5. Composites hybrides

### 1.5.1. Introduction

Les nouvelles technologies et le besoin de nouvelles fonctionnalités créent un grand besoin de nouveaux Composites. Présentent un intérêt particulier en raison de leur rôle de trait d'union entre le monde des polymères dans toute leur diversité (polymères synthétiques, naturels ou biopolymères, mélanges, etc.) et les charges ou particules nanométriques [66].

En réalité des matériaux organiques (matrices polymères) et des oxydes et sels inorganiques de divers métaux (par exemple, CuO, MgO, ZnO) sont inclus mixte..

### 1.5.2. Définition

Un Composite hybride est une combinaison de deux substances, généralement une inorganique et une organique, mélangées au niveau moléculaire.

Il existe deux classes de matériaux hybrides basées sur la force des interactions entre les composants : la classe I avec de faibles interactions comme les forces de Van der Waals et la classe II avec de fortes interactions chimiques. La force de ces interactions peut varier progressivement entre faible et forte [35].

### 1.5.3. Composites à matrice polymère

Les polymères ont été fabriqués en 1833 en dissolvant de l'or dans de l'eau régale, puis en évacuant une partie du contenu volatil à une température élevée, jusqu'à ce qu'on observe une peau solide à la surface de la solution aqueuse. Lorsque la solution s'est refroidie à température ambiante, le mélange réactionnel est devenu entièrement solide [36].

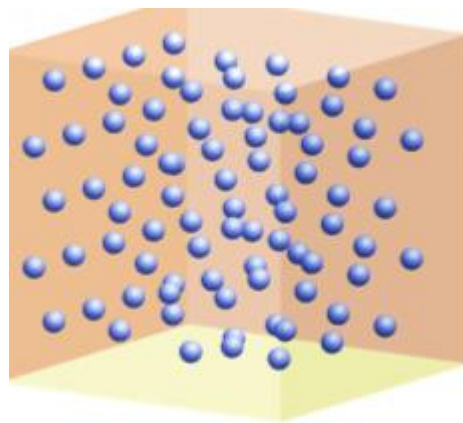
Après avoir subi une dissociation rapide, la matière hygroscopique résultante, qui était contenant des sels d'or, a été mélangée avec une solution de SnCl<sub>2</sub> dissous et de gomme arabique.

De tels procédés permettent également la fixation de molécules précurseurs inorganiques ou organométalliques sur des molécules polymères. La conversion du précurseur en particules inorganiques finales se produit en solution, dans le polymère fondu ou dans le solide polymère. Les réactions chimiques pour créer des nanoparticules inorganiques sont souvent simples [36]

#### 1.5.4. Les différents types de composites polymères

Composites à matrice polymère Les composites à matrice polymère, également appelés composites polymères purs, sont constitués de polymères renforcés de charges inertes, telles que des charges minérales ou organiques. Dans cette section, nous considérons en détail les types suivants de composites polymères :

- **Composites à matrice polymère** Les composites à matrice polymère, également appelés composites polymères purs, sont constitués de polymères renforcés de charges inertes, telles que des charges minérales ou organiques [37, 38] Figure (1.15).
- **Composites chargés de minéraux** : Ces composites contiennent des charges minérales telles que du talc, du carbonate de calcium et du kaolin dans la matrice polymère pour améliorer certaines propriétés telles que la rigidité, la dureté et la résistance à la chaleur
- **Composites chargés organiques** : Ces composites incorporent des charges organiques, telles que des fibres naturelles (telles que la cellulose ou la noix de coco) ou des fibres synthétiques (telles que les fibres d'aramide), dans une matrice polymère pour augmenter la résistance et la durabilité du matériau et la biocompatibilité du matériau. [39].



**Figure 1.15.**Composites renforcés de particules

- **Composites polymères biodégradables:** Ces composites utilisent des polymères biodégradables tels que le PLA (acide polylactique) et le PHB (acide

polyhydroxybutyrique) comme matrice, offrant une solution respectueuse de L'environnement pour une variété d'applications [40].

## 1.6. Les oxydes métalliques

### 1.6.1. définition

Les nanocristaux d'oxyde métallique suscitent une grande curiosité en raison de leurs propriétés qui se démarquent de celles du réseau. Ils ont de grandes proportions de surface volume, une réactivité chimique étendue, des propriétés électroniques extraordinaires et des propriétés optiques étonnantes [41].

Ils sont des matériaux expérimentalement et mécaniquement curieusement utiles, avec des structures et des propriétés distinctes, qui abordent presque toutes les questions de la science des tissus et de la science des matériaux. Ils sont exposés dans de nombreux domaines innovants tels que la découverte de gaz, les médicaments, les gadgets, la transformant On sait que les oxydes métalliques contiennent du ZnO et de MgO TiO<sub>2</sub> et CuO.

### 1.6.2. L'Oxyde de cuivre (II) (CuO)

- a) **Définition :** L'oxyde de cuivre, ou CuO, est un sujet brûlant dans la communauté scientifique depuis les années 1920. Il a été étudié comme l'un des matériaux semi-conducteurs les plus anciens, et les chercheurs sont vraiment intéressés par ses propriétés physiques [42]. De plus, il est non toxique et possède des propriétés électriques et optiques assez décentes abondant dans la nature, stable, Il s'agit d'un semi-conducteur de type P avec une énergie de coupure pouvant aller de 1,5 à 2,00 eV avec un pic UV absorption à 295 -254 nm [43].

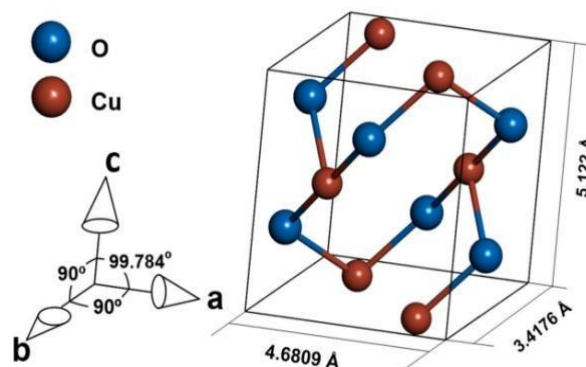


Figure 1.16. Structure cristalline de CuO

**b) Structure :** La désignation de CuO comme ténor est due à sa structure cristalline. La cellule monoclinique du groupe spatial  $C2/c$  contient quatre molécules. La valeur d'un b est 0 pour une longueur de 47 nm. La valeur de c est 0 à une distance de 34 nm. Il y a 51 nanomètres, et  $\beta$  est égal à 99. 54 nm de cuivre) dans la structure cristalline. Dans la structure cristalline, chaque atome de cuivre (ou d'oxygène) est entouré de quatre atomes voisins d'oxygène (ou de cuivre). Puits de cuivre) : les atomes d'oxygène forment un rectangle autour des atomes de cuivre et les atomes d'oxygène sont au cœur d'un arrangement tétraédrique de cuivre qui a été déformé [42,47].

**c) Applications :** Ces caractéristiques présents vastes domaines d'application [45, 46] comme:

- Catalyseur pour la conversion d'hydrocarbures en  $CO_2$  et  $H_2O$ .
- Capteurs chimiques (détection de divers gaz comme,  $CO$ ,  $NO_2$ ,  $H_2S$ ).
- Amélioration de la sensibilité des capteurs à base de  $SnO_2$ .
- Applications architecturales et aérospatiales.
- Additif dans les lubrifiants.
- Batteries lithium-ion.
- Photoconduction.
- Cellules solaires. Photo-thermie



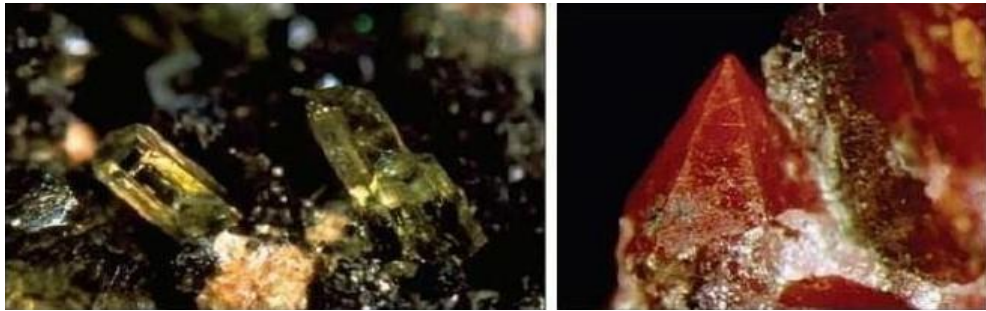
**Figure 1.17.** Structure de monoxyde de cuivre II (CuO) Naturel

### 1.6.3. L'Oxyde de Zinc (ZnO)

**a) Définition :** L'oxyde de zinc (ZnO) communément appelé blanc de zinc ou zincite est réputé pour sa rentabilité, son abondance [47], sa stabilité chimique et son caractère non toxique. Il possède les propriétés d'un semi-conducteur de type n avec une large bande interdite 3.37 eV [50] une énergie d'excitation significative la luminescence est une manifestation de



l'émission de photons par l'oxyde de zinc. On a observé différentes bandes de photoluminescence en fonction des conditions d'élaboration et des traitements ultérieurs :



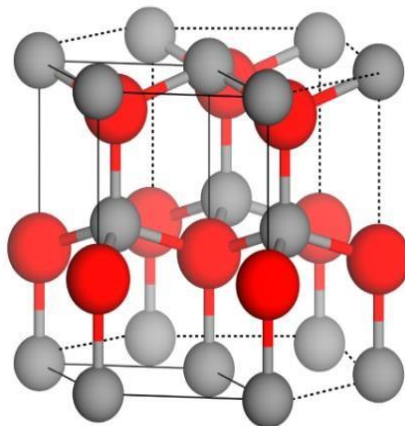
**Figure 1.18.** ZnO Natural

Elles varient du rayonnement UV proche (350 nm) au rayonnement visible (rayonnement de couleur verte à une longueur d'onde proche de 550 nm) [47].

**structure :** Une structure en wurtzite hexagonale. Cette structure cristalline appartient au groupe spatial P63mc et présente des paramètres de réseau de  $a = 3.25\text{\AA}$  et  $c = 5.12\text{\AA}$  [42, 43,52].

La forte liaison ionique entre l'oxygène et le zinc découle de leur importante différence d'électronégativité ( $O = 3,87$  et  $Zn = 1,69$ ) et les atomes de zinc sont entourés par quatre atomes d'oxygène dans une configuration tétraédrique autour de l'axe ( $c$ ) dans la structure en wurtzite. Les défauts locaux tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène expliquent pourquoi l'oxyde de zinc agit comme un semi-conducteur de type n [53,54].

Plusieurs caractéristiques du ZnO sont influencées par sa polarité, telles que la piézoélectricité, la polarisation spontanée et la croissance cristalline. Cette polarité joue un rôle crucial dans de nombreux aspects de ce matériau [55,56].



**Figure 1.19.** Structure cristalline de ZnO

a) **Applications** : Les caractéristiques uniques de l'oxyde de zinc influencent grandement son comportement électronique et optique dans divers contextes d'application comme [53].

- Fenêtres optiques que comme électrodes pour des piles solaires ;
- La protection de dispositifs électroniques ;
- Protection contre les rayons ultraviolets ;
- Diodes électroluminescentes ;
- Réacteurs photo-catalytiques ;
- L'industrie pharmaceutique ;
- Capteurs à gaz conducteurs ;
- Cellules photovoltaïques ;
- Diodes lasers UV ;
- Crèmes solaires ;
- Peintures.

## 1.7. Cendres volantes (Flyash)

### 1.7.1. Introduction

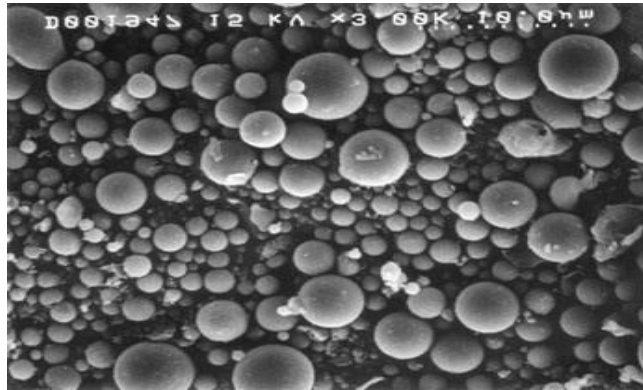
Cendres volantes aussi connu sous le nom de pouzzolane et/ou « Pulverised Fuel Ash (PFA) ». Le terme « flyash » a été inventé par l'industrie électrique vers 1930 car les quantités de carbone récupéré dans ces résidus ont augmenté en importance dans les centrales thermiques. Davis et ses collègues [59] de l'Université de Californie, aux États-Unis, ont publié leurs résultats de recherche sur le béton contenant du trèfle volant en 1937.

Les **PFA**, ou sous-produits de combustion, contiennent beaucoup d'aluminium et de silicates. Ils réagissent à l'eau et au calcium pour former du ciment, exactement comme les pouzzolanes. Ils peuvent être utilisés avec d'autres matériaux de construction, tels que des blocs de béton ou des carreaux de mosaïque, grâce à leur caractéristique unique, qui améliore leur résilience et réduit la probabilité de fissuration. En outre, les forets rotatifs facilitent le pompage des mélanges de béton, ce qui présente des avantages substantiels pour l'industrie immobilière [57, 58, 59, 60].

### 1.7.2. Définitions

Flyash (PFA) est une fine poudre grise composée principalement de molécules sphériques vitreuses, un sous-produit des centrales électriques à charbon. Les propriétés pouzzolaniques se

réfèrent à la capacité des volantes cendres à réagir avec la chaux pour produire des composés cimentaires. Il s'agit d'un résidu de combustion composé de minuscules particules qui sont libérées avec le gaz de combustion. Ils sont généralement sphériques et varient de 0,5 nm à 300 nm car elles durcissent rapidement lorsqu'elles sont en suspension dans les fumées d'échappement [57,59].



**Figure 1.20.2000x grossissement particules de PF [62].**



**Figure 1.21.Cendres volantes [74].**

### **1.7.3. Possibles applications optiques des particules flyash**

La cendre volatile est connue pour ses caractéristiques mécaniques et physiques, telles que l'augmentation de la tolérance thermique élevée et l'augmentation de la rigidité et de la durabilité et leur effets pouzzolaniques, qui divergent généralement avec nos recherches scientifiques et les informations disponibles sur cette spéciale. Nous voulions donc aborder les applications possibles liées à leurs propriétés optiques telles que band gap, absorbance, transmittance.

### 1.7.3.1. Photocatalytiques

- **Efficacité** : Les cendres volantes dans le  $\text{TiO}_2$  augmentent la dégradation des polluants de 30% sous la lumière UV [61,62].

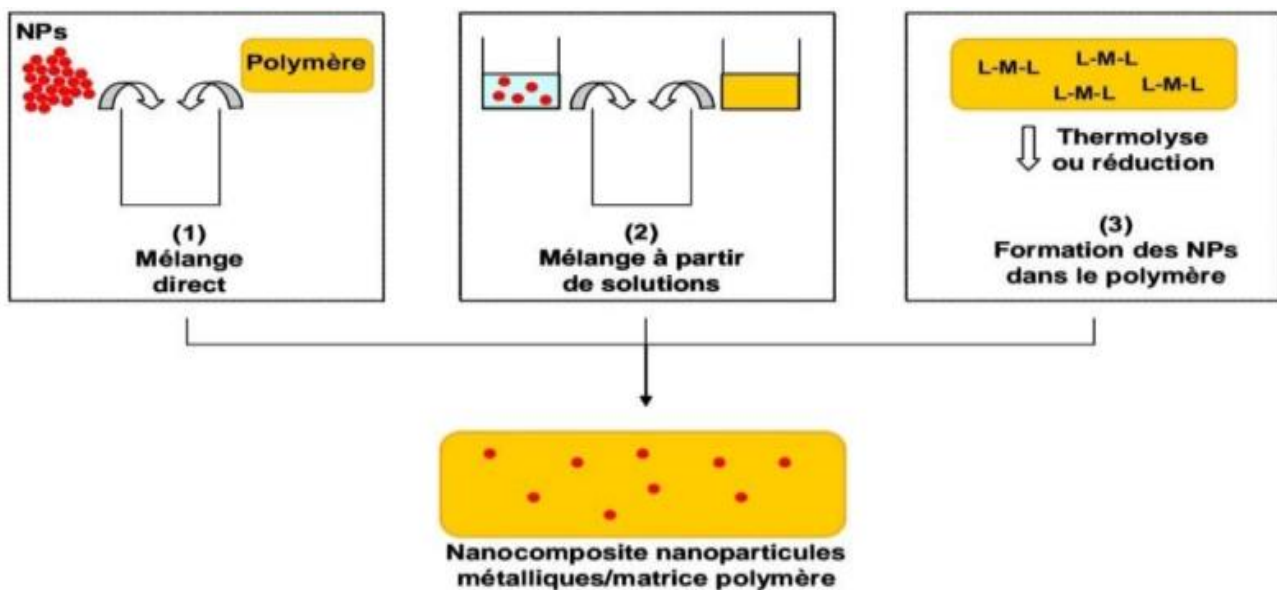
### 1.7.3.2. Matériaux luminescents

- **Bande interdite** : La cendre volante crée des matériaux avec une bande interdite de 1,5 à 3,5 eV [65].

## 1.8. Composites hybrides : Oxyde métalliques/ polymères

### 1.8.1. Différents dispersion Méthodes des Microparticules dans une matrice

Généralement, trois méthodes sont utilisées pour disperser les particules dans des matrices polymères (figure 1.22), dans notre préparation on a utilisé la méthode de mélange direct



(microparticules renforcements).

**Figure 1.22.** Méthodes les plus couramment utilisées pour fabriquer des composites en utilisant des microparticules métalliques

- **Mélange direct de microparticules de polymère et de métal [46]:** Dans cette méthode, les nanoparticules de polymère et de métal sont directement combinées avec le polymère et intimement mélangées pour assurer une dispersion uniforme (**Figure 1.21 (1)**).
- **Solution de monomère puis polymérisation [47]:** Les polymères et nanoparticules métalliques sont mélangés en solution avec une solution de polymère ou de monomère puis polymérisés. Cette approche permet un contrôle précis de la dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère en ajustant les conditions de la solution et du processus de polymérisation (**Figure 1.21 (2)**).
- **Formation directe de nanoparticules au sein des polymères [48]:** Dans ce processus, les nanoparticules sont créées à l'intérieur de la matrice polymère elle-même, pour assurer une distribution uniforme et une intégration directe dans la structure polymère (**Figure 1.21 (3)**).

### 1.8.2. Propriétés des composites hybrides : oxydes métalliques/polymères

Les films de polychlorure de vinyle (PVC) sont reconnus pour leur polyvalence et leur rentabilité. Associés à des particules d'oxydes métalliques, ils offrent un potentiel encore plus important. Ces films composites, en particulier ceux contenant de l'oxyde de zinc (ZnO) et de l'oxyde de cuivre (CuO), regroupent un ensemble unique de propriétés qui les rendent attrayants pour une large gamme d'utilisations. Explorons les principales propriétés mesurables de ces matériaux fascinants, notamment leur capacité à absorber les rayons UV.

L'ajout de particules d'oxydes métalliques peut modifier de manière significative les propriétés mécaniques des films de PVC [49, 50, 66].

### 1.8.3. Propriétés mécaniques

- **Augmentation de la résistance à la traction :** Jusqu'à 20 % de plus par rapport au PVC pur [51, 65].
- **Rigidité accrue** Le module d'élasticité peut augmenter de 30 à 50 % avec l'ajout de ZnO [53, 54].
- **Dureté améliorée** La dureté Shore D peut augmenter de 5 à 10 points en fonction de la concentration de ZnO [55, 64, 80].

En revanche, l'impact des nanoparticules de CuO pourrait être plus complexe, nécessitant possiblement un ajustement précis pour obtenir les caractéristiques mécaniques souhaitées. La taille, la forme et la concentration des particules jouent un rôle crucial dans la détermination du comportement mécanique final [72, 74, 76].

### 1.8.5. Propriétés thermiques

- **Résistance thermique améliorée** : Un avantage significatif des films de PVC-oxydes métalliques est leur capacité accrue à résister aux températures élevées par rapport au PVC pur. De plus, l'incorporation de ces particules peut légèrement modifier la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du film. Cet ajustement peut être bénéfique pour des applications nécessitant une résistance à des températures spécifiques. Par exemple, le ZnO peut augmenter la  $T_g$  du PVC de 5 à 10 °C [69, 70, 76].

### 1.8.6. Propriétés électriques

Les propriétés électriques des films de PVC peuvent être considérablement influencées par l'ajout de particules d'oxydes métalliques. Le ZnO, un semi-conducteur de type n avec une conductivité de l'ordre de  $10^{-3}$  S/cm et le CuO, un semi-conducteur de type p avec une conductivité d'environ  $10^{-4}$  S/cm [8], peuvent affecter la conductivité globale du film composite [59, 60, 75]. En fonction du rapport et de la distribution de ces particules, la conductivité peut être ajustée pour créer :

- **Matériaux antistatiques** : La conductivité peut être augmentée jusqu'à une plage de  $10^{-8}$  -  $10^{-6}$  S/cm pour empêcher l'accumulation d'électricité statique [78].
- **Revêtements conducteurs** : La conductivité peut être encore améliorée pour les applications nécessitant une conduction électrique.

### 1.8.9. Propriétés optiques

Effets optiques avancés observés dans les films de PVC contenant du ZnO et du CuO. Les propriétés optiques des films de PVC sont modifiées lorsqu'ils contiennent des particules d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de cuivre (CuO). La taille, la forme, et la concentration des particules incorporées jouent un rôle déterminant dans ces modifications. Penchons-nous davantage sur les interactions entre la lumière et ces films composites [61]:[78][80]"

- **Absorption UV-Visible :** Le ZnO est un excellent absorbeur d'UV (150 nm à 400 nm), avec une absorption significative commençant généralement autour de 380 nm et s'étendant vers des longueurs d'onde plus courtes (UV-B (280 à 320 nm) et une partie de l'UV-A (320 à 400 nm)) [67, 77, 78]. Des études ont montré que l'incorporation de nanoparticules de ZnO dans le PVC peut conférer aux films une protection UV efficace. La longueur d'onde d'absorption spécifique dépend de la taille des particules de ZnO. Des particules plus petites présentent généralement une absorption à des longueurs d'onde plus courtes (380 nm jusqu'à 460 nm) [62, 80].
- **Absorption visible :** L'absorption de la lumière dans la région visible (400-700 nm) par les films de PVC-ZnO-CuO peut entraîner une modification de la couleur du film. Le ZnO peut conférer une teinte jaunâtre ou brunâtre, tandis que le CuO peut avoir un effet d'absorption plus faible [68].
- **Bande interdite ( $E_g$ ) et réflexion**
  - **Bande interdite ( $E_g$ ) :** La bande interdite est l'énergie minimale requise pour exciter un électron de la bande de valence vers la bande de conduction d'un semi-conducteur [72]. Le ZnO est un semi-conducteur à large bande interdite, avec une valeur  $E_g$  d'environ 3,3 eV [63]. L'ajout de ZnO au PVC peut légèrement modifier la valeur de la bande interdite du film composite [68, 70, 76].
  - **Réflexion :** La réflexion est la proportion de lumière incidente renvoyée par la surface d'un film. La modification de la couleur et de l'absorption du film par les particules de ZnO et de CuO peut également affecter sa réflectance. En général, une absorption plus élevée se traduit par une réflectance plus faible. La bande interdite peut être calculée à partir des spectres d'absorbance [68, 71].

### 1.8.7. Applications des composites hybrides oxyde métallique/polymère

- **Bâtiment et construction :** Les films de PVC avec protection UV sont utilisés dans les membranes de toiture, les films pour fenêtres et les panneaux de revêtement. Ces films aident à prévenir la dégradation du matériau PVC causée par la lumière du soleil, prolongeant ainsi leur durée de vie et maintenant leurs propriétés physiques.

- **Transport** : Les films de PVC avec des stabilisateurs UV ( ZnO CuO ) sont utilisés dans les intérieurs de voitures (tableaux de bord, sièges) et les garnitures extérieures. Ils protègent les matériaux sous-jacents contre la décoloration, le craquelage et la décoloration causés par l'exposition aux UV.



**Figure1.23.** films de protection UV pour teinte de fenêtre de voiture.

- **Signalétique et graphisme** : Les films de PVC avec des absorbeurs UV sont utilisés pour les enseignes et les bannières extérieures. Ces films empêchent les encres et les couleurs de se décolorer en raison de l'exposition au soleil, garantissant ainsi la longévité et la lisibilité des graphismes.
- **Dispositifs optoélectroniques** : Adapter les propriétés de transmission de la lumière pourrait être utile pour les applications des diodes électroluminescentes ou des cellules solaires (encore en développement).
- **Films de protection UV** : L'augmentation de l'absorption des UV due au ZnO et au CuO pourrait être bénéfique pour des applications telles que les films pour fenêtres ou les couches protectrices. Par ce qu'il est essentiel de porter des lunettes de soleil avec une protection UV afin de préserver la santé de vos yeux, et il est essentiel de sélectionner celles qui garantissent une protection complète contre les rayons UV-A et UV-B. La meilleure option est de choisir des lunettes de soleil avec l'étiquette UV400, car elles sont conçues pour empêcher toutes les radiations UV-A et UV-B, y compris les longueurs d'onde inférieures à 400 nanomètres. Pour assurer une protection totale contre les dommages UV, ce niveau de protection est crucial. Les alternatives médiocres, qui ne respectent pas la norme UV400, ne garantissent pas suffisamment de protection pour vos



yeux. Ainsi, il est recommandé de privilégier l'utilisation de lunettes de soleil avec une protection UV400 pour préserver la santé des yeux

➤ (Figure1.24).



**Figure1.24.** Démonstration de l'efficacité de lunettes protection UV [86]

Les films offrent une protection UV et UV à 99%, avec une transmission UV inférieure à 0,5%, ce qui réduit considérablement l'exposition aux UV. Qui réduit les dommages et formes de peau et protège l'art, les textiles, les meubles et les affichages. L'application individuelle peut prévenir les effets nocifs des rayons UV, tels que le jeune âge, les ridules, les taches solaires et le cancer de la peau, assurant une protection toute l'année. les films ultraviolettes sont presque imperceptibles et minces, conservant l'apparence de la fenêtre tout en réduisant la consommation de chaleur et la luminosité solaire (Figure1.25) [85,87].



**Figure1.25.** UV protection / Anti fade film applique dans OXFORD histoire musée [87].



# Chapitre II

## Aspects expérimentaux

## 2.1. Introduction

L'incorporation de CuO et de ZnO en tant que charges dans les films PVC peut apporter des améliorations significatives en termes de résistance mécanique, de stabilité thermique et de comportement vis-à-vis de la dégradation photochimique. Tandis que, la cendre volante, un sous-produit des centrales thermiques à charbon, est également un additif intéressant grâce à sa capacité à renforcer les matrices polymères, tout en offrant une solution de recyclage pour ce déchet industriel.

Cette partie pratique vise principalement à préparer et à analyser des films PVC composites qui contiennent des monoxydes de CuO et ZnO ainsi que de la cendre volante avec des taux différents. Dans un premier temps, une description des matériaux, des produits chimiques et les méthodes utilisées pour l'élaboration de ces films sont présentées. Dans un second temps, nous effectuons une série d'analyses physico-chimiques, et morphologiques afin de caractériser les différents films et d'évaluer les effets d'addition des mono-oxydes et de la cendre volante sur les propriétés des films PVC. Enfin, ces analyses permettent de mieux comprendre les interactions entre le PVC et les additifs (CuO, ZnO, et fly ash) afin de déterminer les améliorations apportées par ces additifs dans les contextes de filtration et de protection contre les rayons UV.

## 2.2. Matériaux et méthodes

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

### 2.2.1. Choix de la matrice utilisée

Le polymère utilisé dans la confection des films composites est le **Polychlorure de vinyle (PVC)**, est de haute pureté fourni par ALDRICH Chemistry, avec des propriétés physico-chimiques illustrées dans le Tableau (2.1) :

**Tableau 2.1.** Propriétés physico-chimiques de PVC

Propriétés	Valeurs
Apparence	Poudre blanche
Poids moléculaire moyen	48000 g/mol
Densité	1,4 g/ml à 25°C

Point de fusion	160-180°C
Carbone	38,54%
Hydrogène	4,93%

### 2.2.2. Les monoxydes

La matrice à base de PVC sera dopée avec des monoxydes de cuivre (CuO), et de zinc (ZnO) dont les propriétés physico-chimiques sont présentées dans le Tableau (2.2) :

**Tableau 2.2.** Propriétés physico-chimiques de CuO et ZnO.

Propriétés	CuO	ZnO
Apparence	Poudre noir fine	Poudre blanche à jaune clair
Masse molaire	79,55 g/mol	81,39 g/mol
Densité	6,48 g/cm <sup>3</sup>	5,60 g/cm <sup>3</sup>
Pureté	97,5%	98%
Point de fusion	1326 °C	1 975 °C
Conductivité électrique	CuO est un semi-conducteur avec une bande interdite de 1,2 eV	Semi-conducteur avec une largeur de bande interdite de 3,3 eV
Propriétés optiques	Un large spectre d'absorption dans la région visible et proche infrarouge	Transparent dans le spectre visible, avec une forte absorption dans l'ultraviolet

### 2.2.3. La cendre volante

La cendre volante est obtenue de Ash-Resources, est une poudre fine agit comme un agent d'absorption des UV, réduisant la pénétration des rayons UV et minimisant la dégradation photochimique du PVC. La composition de la cendre volante est présentée dans le Tableau (2.3) :

**Tableau 2.3.** Composition de la Cendre volante

Nom du composant	Pourcentage (%)
Dioxyde de Silicium (SiO <sub>2</sub> )	<60
Oxyde d'aluminium (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	<7
Oxyde de Calcium (CaO)	<10
Oxyde de magnésium (MgO)	<5
Oxyde de fer (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	< 5
Dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> )	< 5

#### 2.2.4. Solvant

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

Le Tétrahydrofurane (THF) de formule brute C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O fourni par Merck est utilisé pour élaborer les films en PVC, ce solvant est incolore, très volatil, d'odeur étherée, miscible dans l'eau, avec d'autres propriétés présentées dans le Tableau (2.4) :

**Tableau 2.4.** Propriétés physico-chimiques de THF

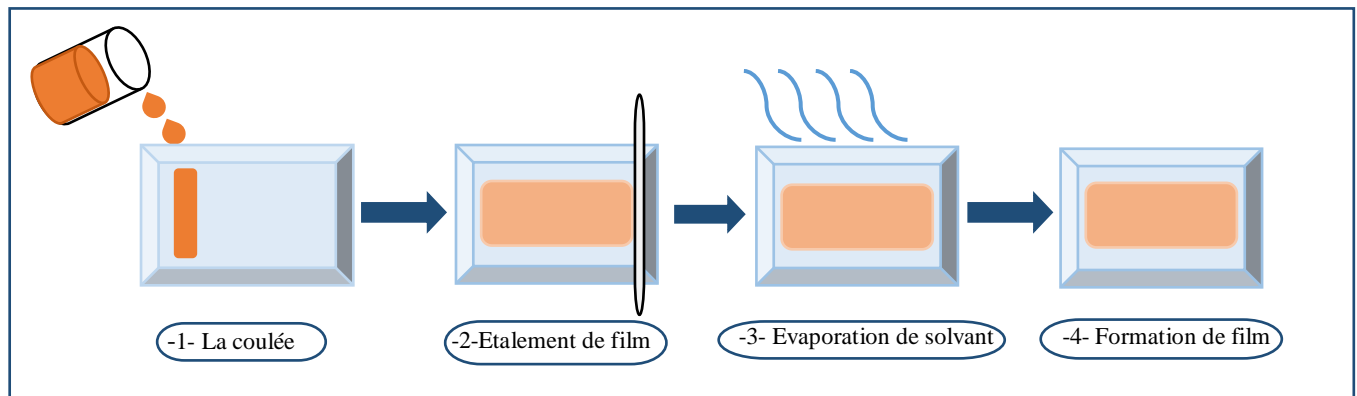
Propriétés	Valeurs
Masse molaire	72,11 g/mol
Densité	0,89 g/cm <sup>3</sup>
Point de fusion	-108,44 °C
Point d'ébullition	65 - 66 °C

### 2.3. Elaboration des films en PVC

#### 2.3.1. Méthode de coulée des solvants

La méthode de coulée des solvants, également appelée méthode d'évaporation du solvant,

est une technique de fabrication de films minces à partir de solutions de polymères. Dans la figure (2.1) nous avons schématisés les différentes étapes essentielles de la méthode de coulée des solvants:



**Figure 2.1.** Méthode de coulée des solvants

Les bénéfices de cette technologie incluent une distribution homogène de l'épaisseur, une meilleure pureté optique et une brume très faible. La direction optique est presque isotrope et les films présentent une planéité et une stabilité dimensionnelle remarquables [84].

### 2.3.2. Préparation de film PVC

Pour élaborer notre film on doit suivre les étapes suivantes :

1. Dissoudre le Polychlorure de vinyle (PVC) dans le Tétrahydrofurane (THF) à une concentration optimale sous agitation constante à température ambiante pour former une solution homogène. La concentration de la solution dépend du type de polymère et de la méthode de fabrication du film. Certaines conditions expérimentales ont été optimisées en jouant sur des rapports (Solide / Solvant) bien déterminés et contrôlés pour avoir des meilleurs résultats.
2. Après l'agitation, une surface propre et plane doit être préparée, telle qu'une plaque en verre, en la nettoyant avec un solvant et en la séchant.
3. Lorsque le mélange est totalement homogène, la solution de polymère doit être versée sur la surface en verre préparée. La solution doit être versée lentement pour éviter la formation de bulles d'air et pour assurer une répartition uniforme de la solution sur la surface.
4. Appliquer de manière homogène la solution de polymère sur la surface en utilisant un bâtonnet en verre. Cette étape est importante pour obtenir un film mince et homogène.

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

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

### 2.3.3. Les additifs actifs incorporations des oxydes et de la cendre volante

Après avoir pesé une quantité spécifique de poudre de PVC avec une balance analytique de type Sartorius de précision de  $10^{-4}$  et la dissoudre dans une quantité de THF sous agitation constante.



**Figure 2.2.** Balance électronique Sartorius analytique



L'agitation doit se poursuivre jusqu'à ce que le PVC soit totalement dissous, créant ainsi une solution homogène.

Les additifs doivent être préparés :

1. Pour le monoxyde de cuivre (CuO) et le monoxyde de zinc (ZnO) afin d'optimiser le pourcentage ou le rapport massique (monoxyde PVC /CuO) et (monoxyde PVC /ZnO) des quantités nécessaires sont préparées pour obtenir des meilleures concentrations dans le composite final.

**Matrice**

100%PVC + 10% CuO  
100%PVC+ 20% CuO  
100%PVC+ 30% CuO  
100%PVC + 40% CuO  
100%PVC + 50% CuO

**Matrice**

100%PVC + 10% ZnO  
100%PVC+ 20% ZnO  
100%PVC+ 30% ZnO  
100%PVC + 40% ZnO  
100%PVC + 50% ZnO

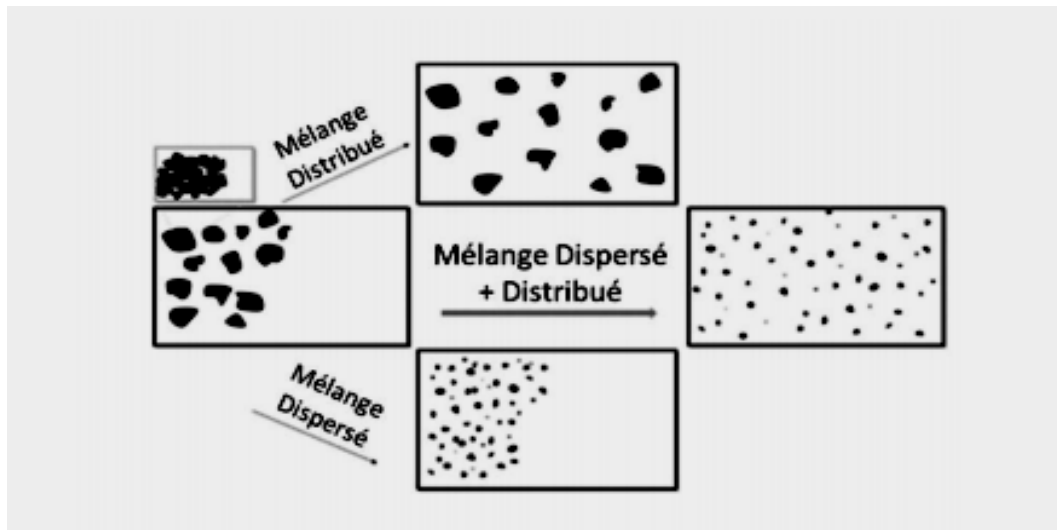
2. Aussi pour la cendre volante (Fly ash) afin d'optimiser le pourcentage ou le rapport massique (PVC/ cendre volante) des quantités nécessaires sont préparées pour obtenir des meilleures concentrations dans le composite final.

**Matrice**

100%PVC + 10% Cendre volante  
100%PVC+ 20% Cendre volante  
100%PVC+ 30% Cendre volante  
100%PVC + 40% Cendre volante  
100%PVC + 50% Cendre volante

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

La dispersion représente le degré de cohésion du renfort, et la distribution représente l'uniformité (ou répartition spatiale) du renfort dans le film composite) [85]. Figure 2.3.

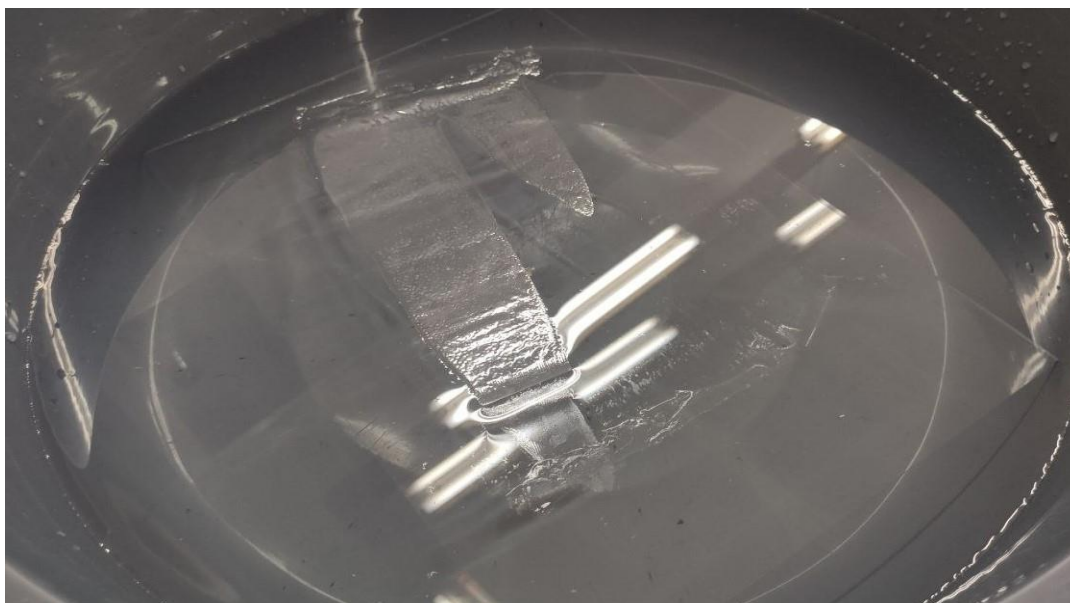


**Figure 2.3** : Schéma représentant la différence entre distribution et dispersion [86].



**Figure 2.4.** Bain à ultrasons Branson 2800

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



**Figure 2.5.** Décollage de film PVC dans un bain de l'eau distillé

## **2.4. Caractérisation et méthodes analytiques**

### **2.4.1. La spectroscopie UV-visible**

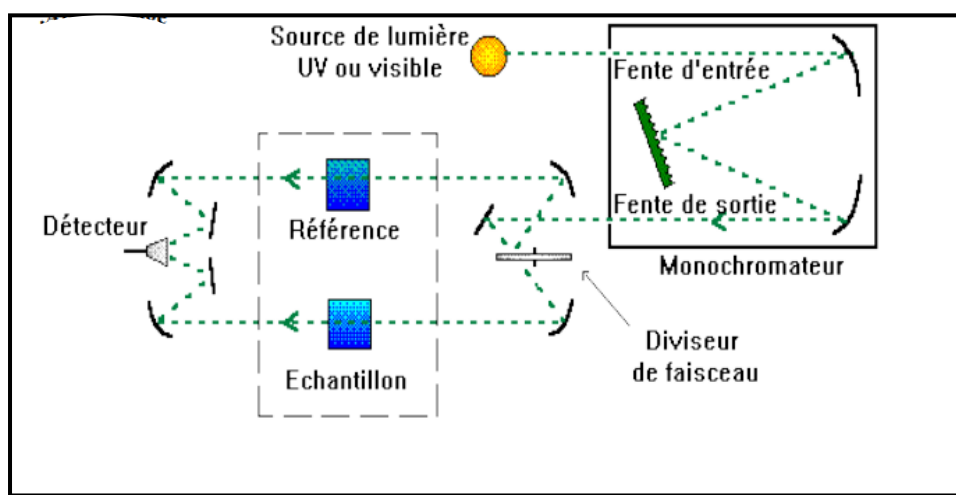
La spectroscopie UV-Visible est une technique analytique puissante qui est devenue un outil essentiel dans divers domaines scientifiques, notamment la chimie, la biochimie et la médecine. Cette technique est basée sur l'interaction entre la matière et le rayonnement électromagnétique dans les régions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



**Figure 2.6.** Shimadzu- UV 1800.

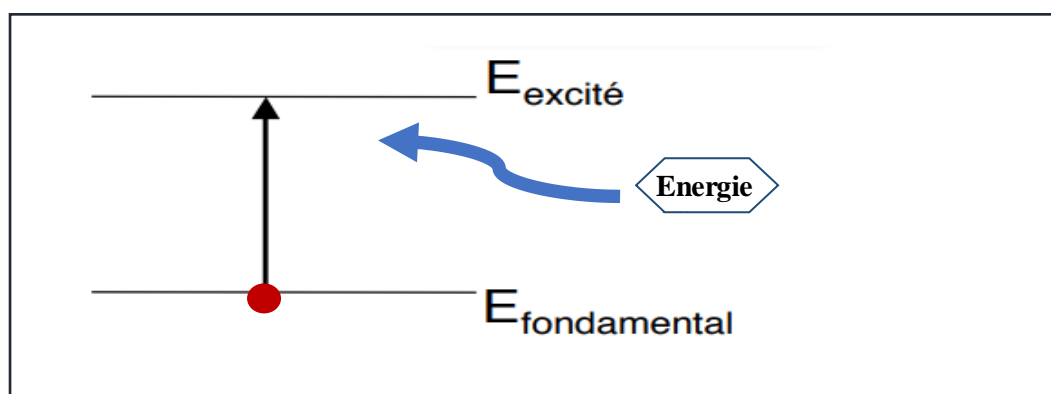
### 2.4.1.1 Principe de la spectrophotométrie UV-visible

Le principe de la spectroscopie UV-visible est basé sur l'interaction entre la lumière et les molécules d'un échantillon. Ainsi, un rayon d'une longueur d'onde sélectionnée est passé à travers une cuve contenant la solution à étudier (figure 2.7). On peut déterminer si les molécules de la solution absorbent plus ou moins le rayon lumineux [87].



**Figure 2.7:** Schéma de principe d'un spectrophotomètre

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



**Figure 2.8.** Transition entre l'état fondamental et l'état excité.

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

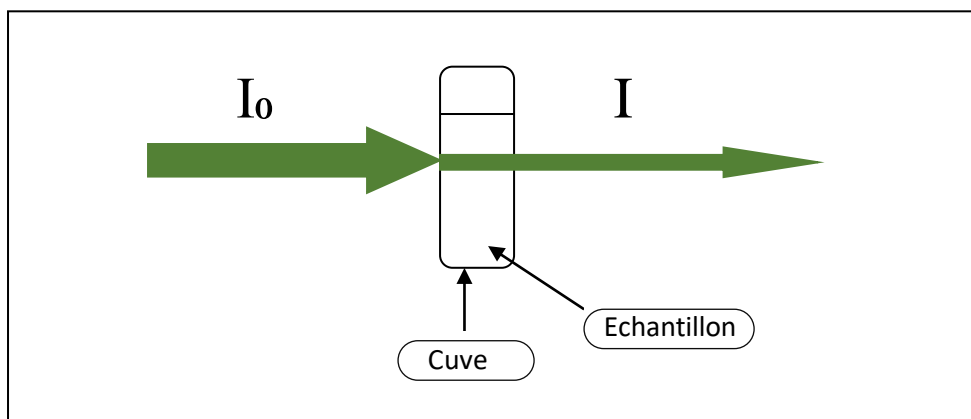
$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

- ✓ **h** : Constante de Planck = 6,63 10<sup>-34</sup> Js.
- ✓ **ν** : Fréquence.
- ✓ **c** : La vitesse de la lumière.
- ✓ **λ** : Longueur d'onde.

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

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

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



**Figure 2.9.** Passage de faisceau lumineux par la

### 2.4.2. La spectroscopie infrarouge

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



Figure 2.10. Shimadzu FTIR-8900

### 2.4.2.1. Principe de la spectroscopie infrarouge

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

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

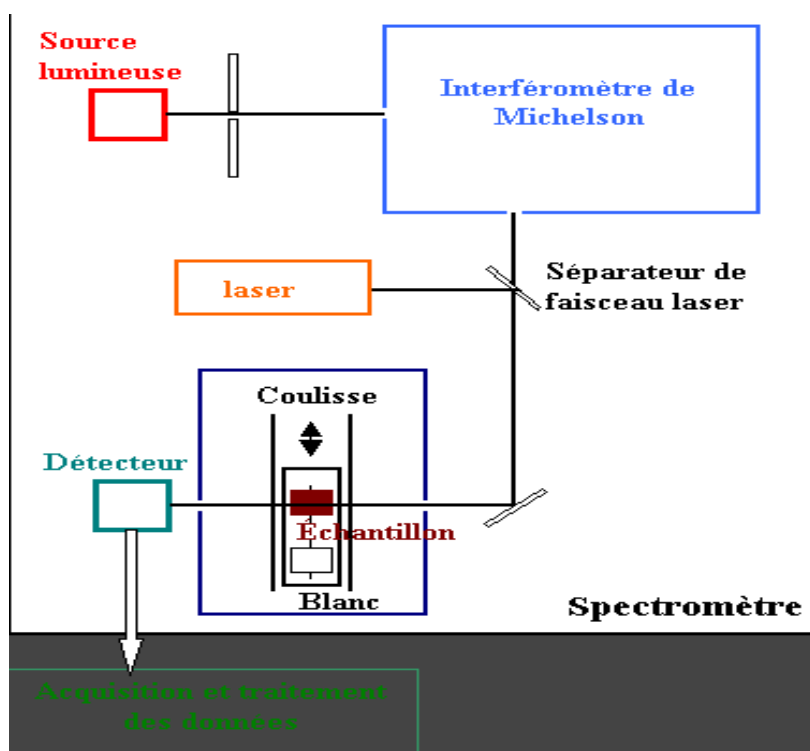


Figure 2.11. Un organigramme qui explique la

### 2.4.3 La photo-dégradation des films

La boîte de photo dégradation est un dispositif spécialement conçu pour simuler et accélérer le processus de dégradation des matériaux sous l'effet de la lumière UV. Cette boîte, conçue pour garantir une exposition uniforme aux rayons ultraviolets, est munie des caractéristiques suivantes :

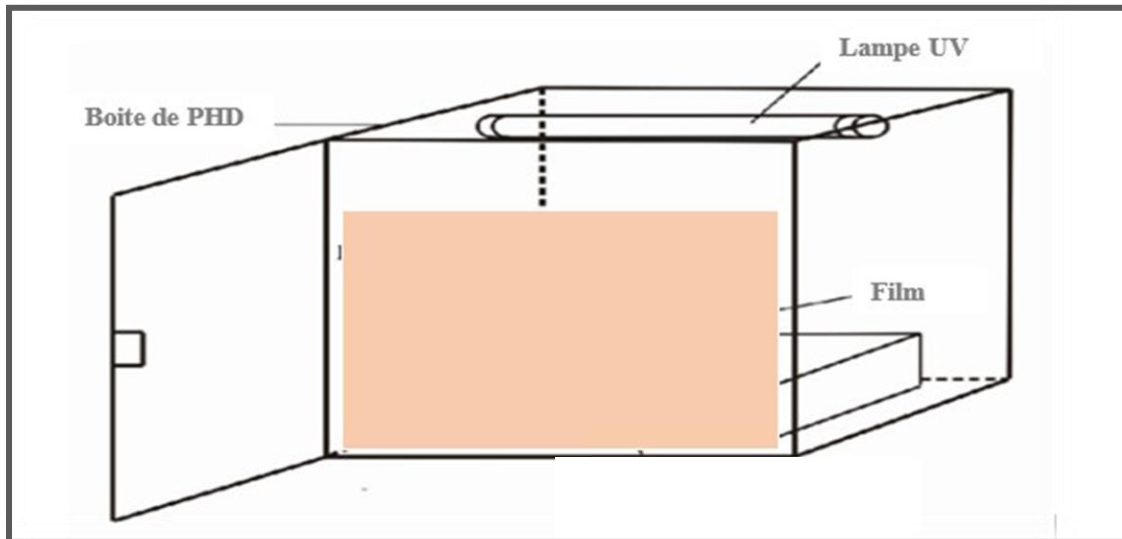
- Boîte fermée : La boîte est hermétiquement fermée (figure 2.10) pour empêcher toute interférence lumineuse externe.
- Lampe UV : 312 nm.
- Puissance de 6w.



**Figure 2.12.** Boite de photo dégradation

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





**Figure 2.13.** Schéma de la boîte de la photo dégradation

#### 2.4.4. Le microscope optique

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



**Figure 2.14.** Microscope optique JENALAB

### 3.1. Introduction

Ce chapitre rendra compte des résultats obtenus suite à la production des films et à l'application des méthodes d'analyse et de caractérisation décrites précédemment. La présentation de ces résultats sera suivie d'une discussion afin d'en tirer des conclusions.

### 3.2. Apparence visuelle des films

#### 3.2.1. Film PVC pur

Le film PVC pur est transparent (figure 3.1), avec une légère teinte bleutée. Il présente une haute clarté, sans opacité visible, et une surface lisse et uniforme sans imperfections. L'épaisseur du film est consistante sur toute la surface, ce qui reflète une distribution homogène du matériau. Ce film est caractérisé par une transparence notable, ce qui le rend adapté aux applications qui requièrent une grande clarté optique.

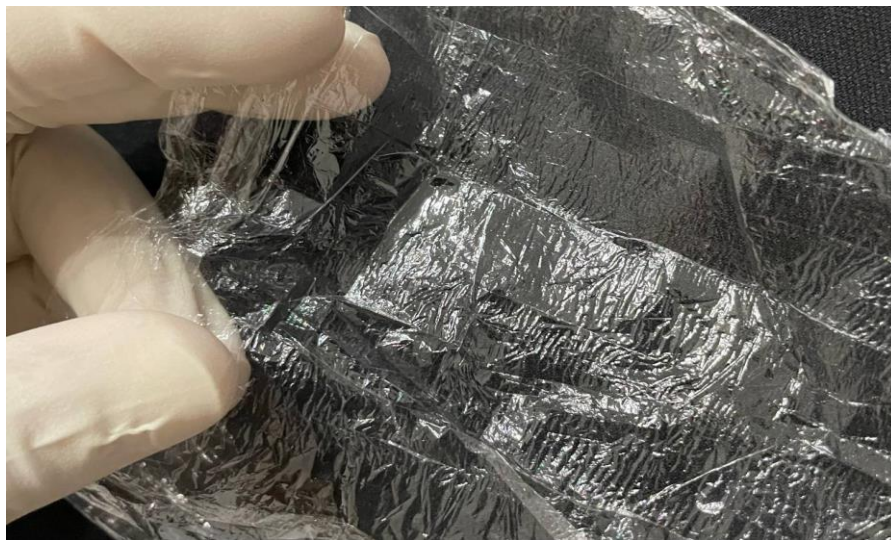
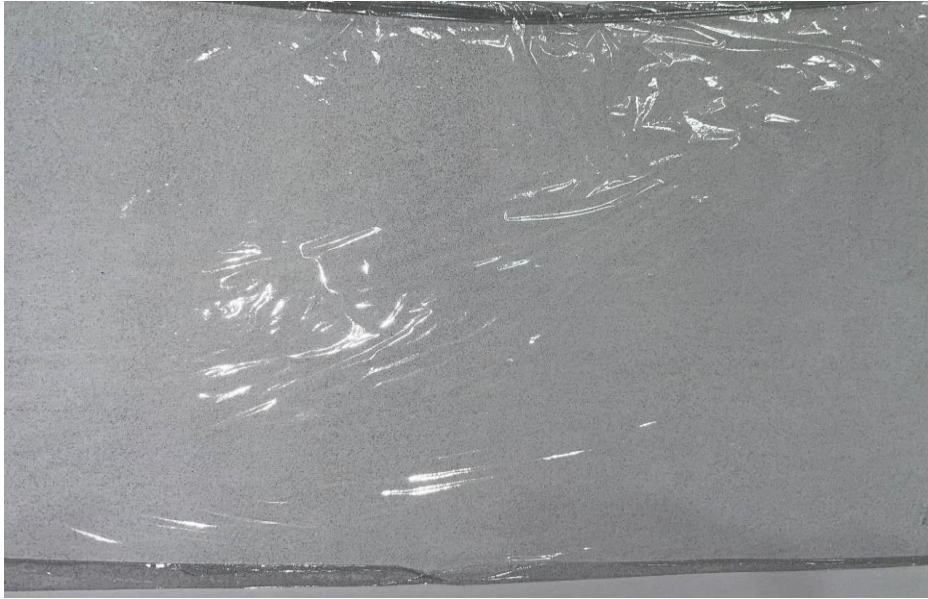


Figure 3.1. Film PVC pur

#### 3.2.2. Film PVC/CuO

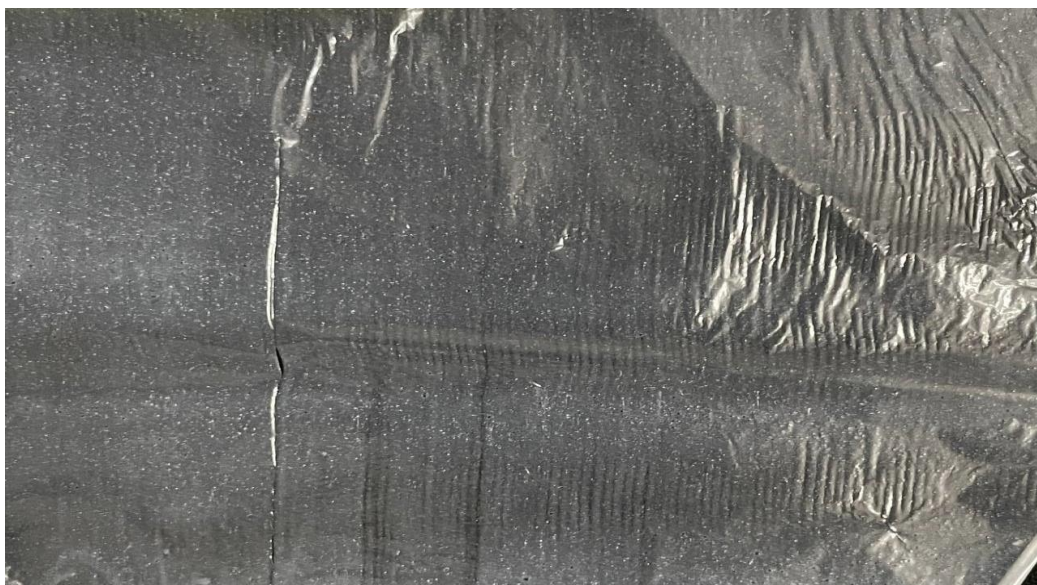
Le film PVC/CuO a une teinte brune (figure 3.2) due à la présence des particules de CuO. Il est relativement opaque, ne permettant pas la transmission de la lumière, ce qui peut être avantageux pour des applications nécessitant une protection contre la lumière. La surface du film est lisse mais présente une légère texture perceptible à l'œil nu et au toucher, en raison de la dispersion uniforme des particules de CuO dans la matrice du PVC. L'épaisseur du film reste uniforme, avec de légères variations possibles dues à l'incorporation des particules.



**Figure 3.2.** Film composite (PVC-CuO)

### 3.2.3. Film PVC-ZnO

Le film PVC-ZnO est translucide avec une teinte blanche, résultant de la dispersion des particules de ZnO. Ce film est semi-transparent (figure 3.3), permettant une certaine transmission de la lumière mais diffusant légèrement celle-ci, ce qui peut être utile pour des applications nécessitant un équilibre entre transparence et diffusion lumineuse. La surface est lisse et homogène, sans imperfections visibles, indiquant une bonne compatibilité et dispersion des microparticules de ZnO dans la matrice polymère. L'épaisseur du film est consistante, démontrant une bonne intégration des particules dans le PVC.



**Figure 3.3.** Film composite (PVC-ZnO)

### 3.2.4. Film PVC-Cendre Volante

Le film PVC-cendre volante a une teinte marron (figure 3.4), due à l'incorporation de la cendre volante. Il est complètement opaque, ne permettant aucune transmission de la lumière, ce qui pourrait être avantageux pour des applications de protection solaire ou d'isolation. La surface du film est légèrement rugueuse, avec une texture visible et perceptible au toucher, résultant de la nature hétérogène de la cendre volante dispersée dans le PVC. L'épaisseur du film est uniforme, bien que de légères variations puissent être présentes en raison de la distribution des particules de cendre volante.



**Figure 3.4.** Film composite (PVC-Cendre volante)

### 3.2.5. Film composite PVC-CuO-ZnO-Cendre volante

L'apparence unique et complexe du film composite PVC-ZnO-CuO-cendre volante est due à la combinaison des trois types de particules ajoutées au PVC. Visuellement, le film est principalement opaque avec une teinte brune, reflétant l'intégration des particules de ZnO (blanches), de CuO (brunes), et de la cendre volante (beiges).

La réalisation de cette composition donne lieu à un film totalement opaque (figure 3.5), sans transmission de lumière, ce qui le rend particulièrement adapté pour des applications qui exigent une totale obscurité. La surface du film présente une légère rugosité, présentant des textures différentes en raison de la présence de diverses particules. La rugosité de ce film composite est plus marquée par rapport aux films individuels contenant uniquement du

monoxyde (CuO, ZnO) ou de la cendre volante, ce qui s'explique par l'hétérogénéité accrue apportée par la combinaison des trois types de particules.

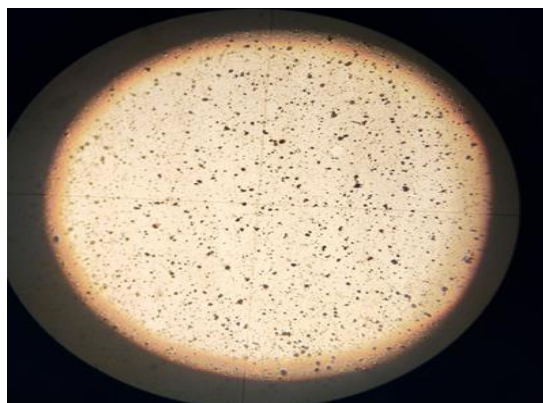
Cependant, l'épaisseur du film reste relativement uniforme, avec des variations minimales en raison de la dispersion des différentes particules présentes. La dispersion efficace garantit une intégrité structurelle satisfaisante malgré la complexité de la composition, ce qui rend ce film composite à la fois robuste et pratique pour des applications particulières qui exigent des propriétés de protection contre la lumière et des textures de surface différentes.



**Figure 3.5.** Film composite (PVC-CuO-ZnO-Cendre volante)

### 3.3. Caractérisation par microscope

L'observation microscopique (**figure 3.6**) du film composite PVC-ZnO-CuO-cendre volante a révélé des détails importants concernant la dispersion des microparticules et la structure du film.



**Figure 3.6.** Photo microscopique de film composite (PVC-CuO-ZnO)

À l'aide d'un microscope optique, nous avons examiné la surface et la coupe transversale du film pour évaluer la répartition des microparticules de ZnO et de CuO ainsi que des particules de cendre volante dans la matrice de PVC. Les images obtenues montrent que les microparticules sont bien dispersées à travers la matrice polymère, bien que certaines agglomérations de particules soient visibles.

Les microparticules de ZnO apparaissent comme des points brillants et bien définis dans le champ sombre de la matrice de PVC, indiquant une dispersion homogène avec quelques zones de concentration plus élevée. Les particules de CuO, identifiables par leur teinte brune distinctive, montrent également une bonne dispersion, mais avec des agglomérations légèrement plus fréquentes par rapport aux particules de ZnO. La cendre volante, étant de plus grande taille par rapport aux microparticules, se présente sous forme de particules grisâtres bien incorporées dans la matrice polymère, formant une texture visible au microscope.

En termes de structure, le film composite présente une surface légèrement rugueuse, cohérente avec les observations visuelles. La coupe transversale du film révèle une épaisseur relativement uniforme avec une distribution des particules à travers toute la section, confirmant la bonne intégration des différentes particules dans la matrice de PVC.

Les observations au microscope ont également révélé des zones où la concentration des particules est plus élevée, ce qui pourrait potentiellement affecter les propriétés mécaniques et optiques du film. Cependant, la dispersion générale des particules est satisfaisante, ce qui suggère une bonne compatibilité entre les particules et la matrice polymère.

En résumé, l'analyse microscopique du film composite PVC-ZnO-CuO-cendre volante indique une bonne dispersion des microparticules de ZnO, CuO, et cendre volante, avec quelques agglomérations locales. La structure du film est toujours uniforme en épaisseur avec une surface rugueuse, reflétant la complexité de la composition et la bonne intégration des particules dans la matrice de PVC.

### **3.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge**

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour caractériser les films composites. Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU FTIR-8900 dans la plage de 4000 à 400  $\text{Cm}^{-1}$ . Les échantillons de film ont été préparés sous forme de films minces et analysés directement.

### 3.4.1. Spectroscopie FTIR des films minces du PVC pur

Le spectre FTIR du film PVC pur (figure 3.7), a révélé les bandes caractéristiques du PVC, notamment les bandes d'élongation C-H à  $2971\text{cm}^{-1}$  et  $2860\text{cm}^{-1}$ , la déformation en cisaillement C-H à  $1428\text{cm}^{-1}$ , les vibrations d'élongation C-H des groupes  $\text{CH}_2$  et  $\text{CHCl}$  à  $1331\text{cm}^{-1}$  et  $1253\text{cm}^{-1}$ , et la bande de déformation hors du plan du groupe  $\text{CH}_2$  à  $963\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes représentent les vibrations des liaisons C-H et C-Cl dans la matrice polymère.

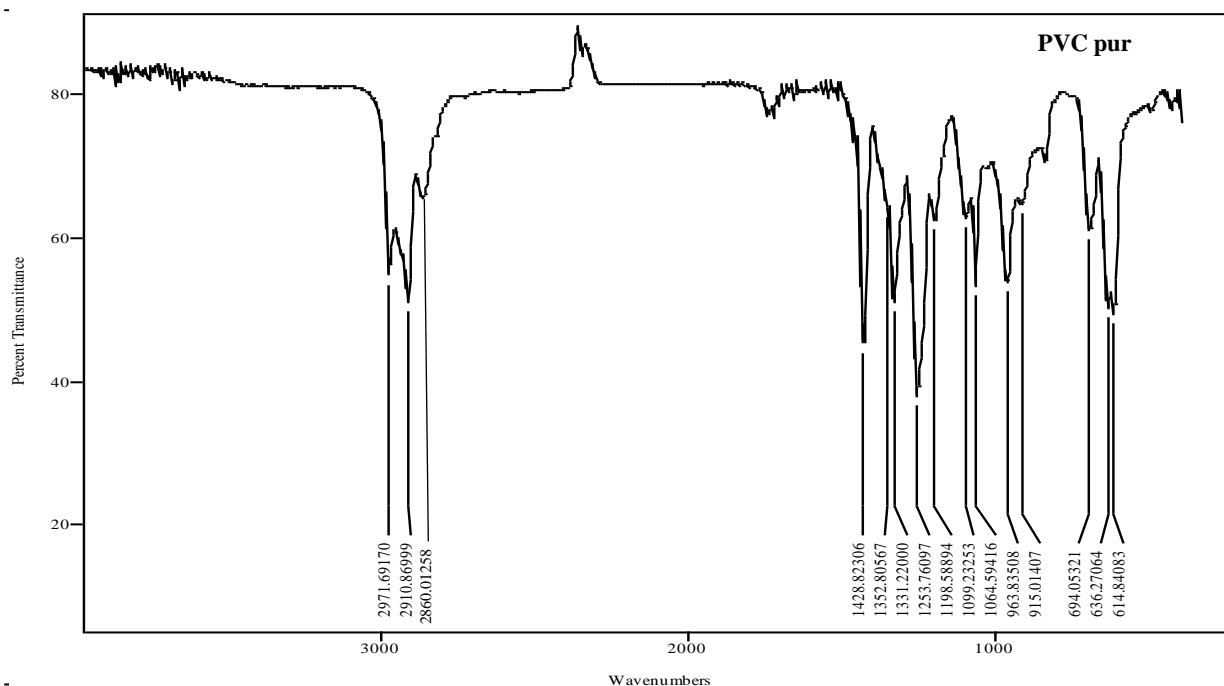


Figure 3.7. Spectre infrarouge FTIR du film PVC pur

### 3.4.2. Spectroscopie FTIR des films minces du composite PVC -CuO

Le spectre FTIR du film composite PVC- CuO (figure 3.8) montre également les bandes du PVC avec des bandes supplémentaires correspondant aux vibrations des liaisons Cu-O dans les microparticules de CuO. de  $600$  à  $500\text{cm}^{-1}$ .

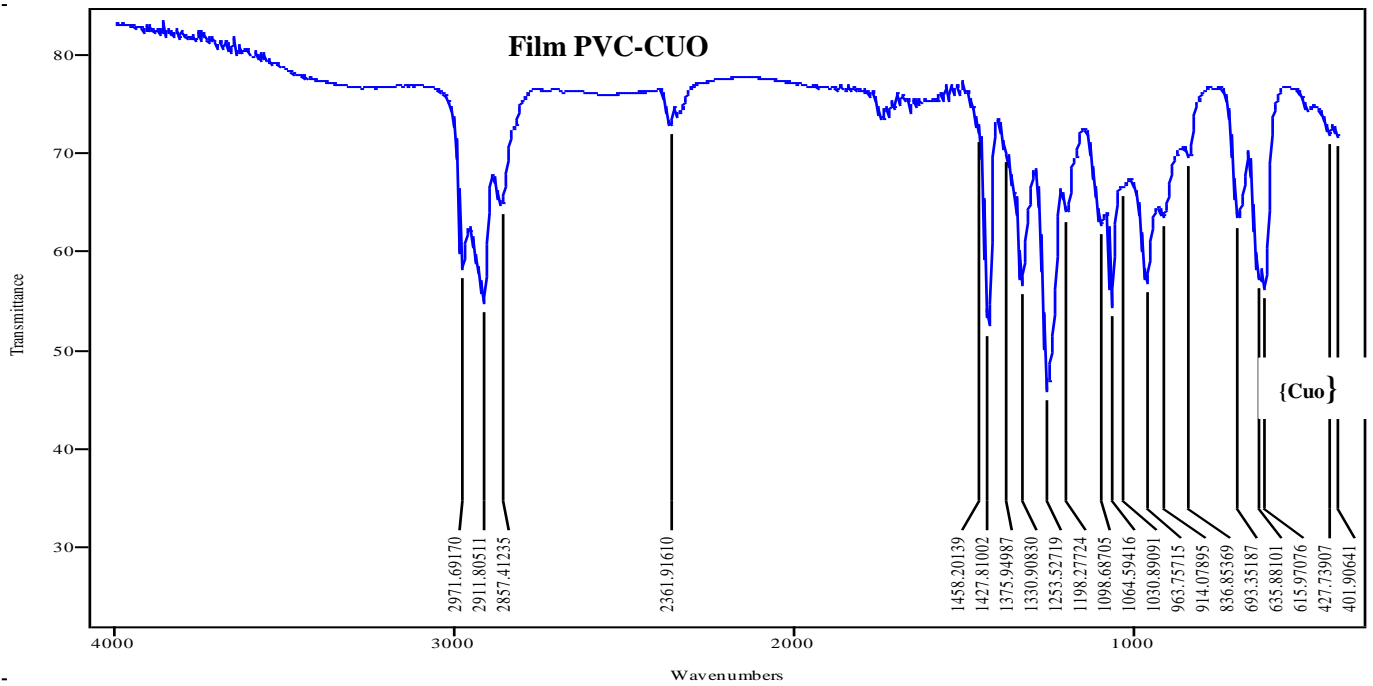


Figure 3.8. Spectre infrarouge FTIR du composite PVC-CuO

3.4.3. Spectroscopie FTIR des films minces du composite PVC -ZnO

Le spectre FTIR du film composite PVC-ZnO (figure 3.9) ZnO présente les bandes du PVC ainsi que des bandes supplémentaires attribuées aux bandes d'élongations de Zn-O entre 500 et 400 cm<sup>-1</sup>.

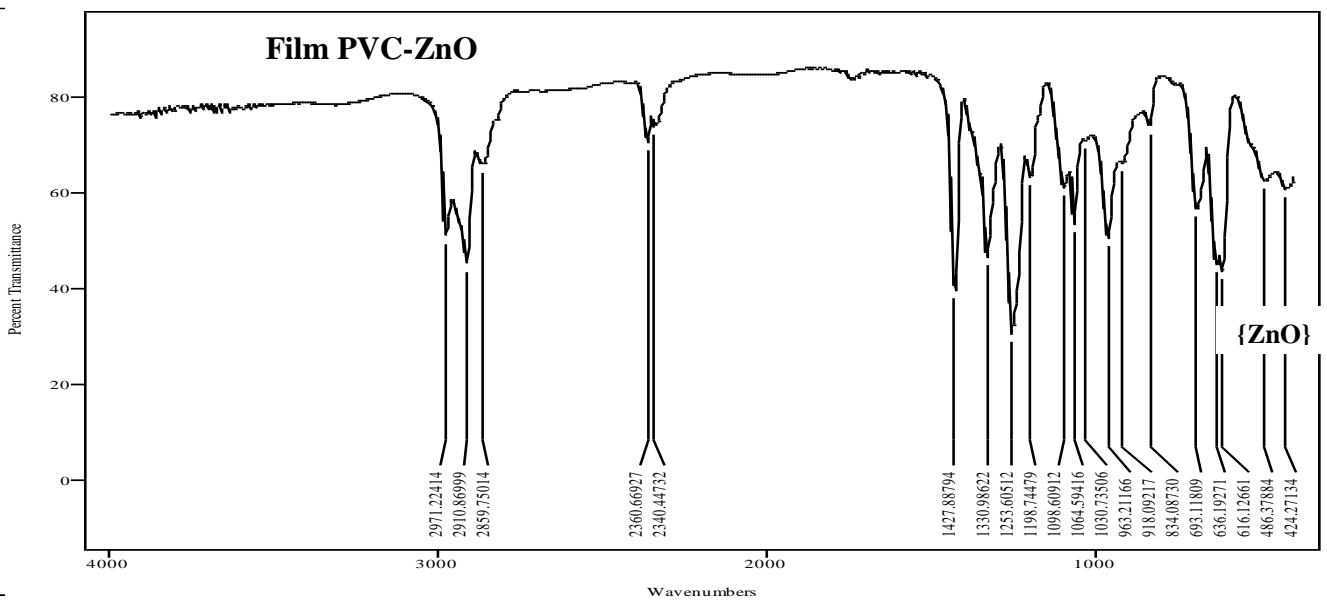
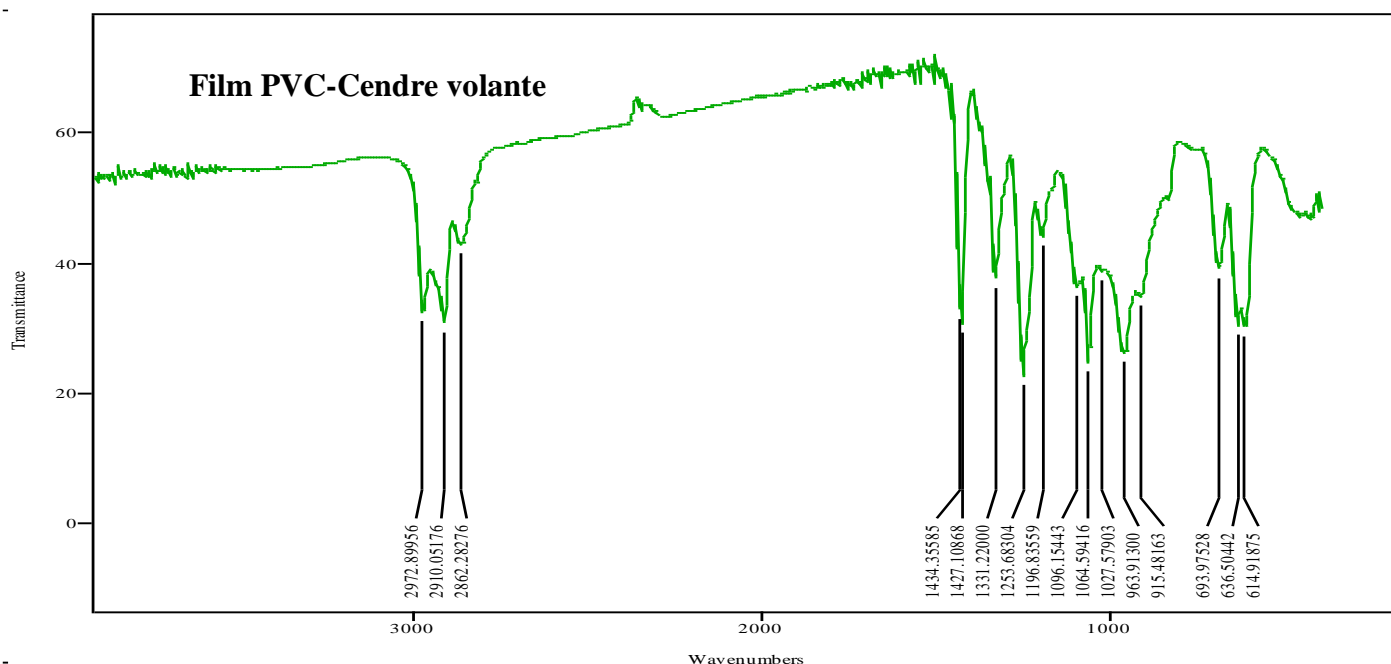


Figure 3.9. Spectre infrarouge FTIR du composite PVC-ZnO



### 3.4.4. Spectroscopie FTIR des films minces du composite PVC - Cendre volante

Le spectre FTIR du film composite PVC- cendre volante (figure 3.10) Présente les bandes du PVC avec des bandes supplémentaires attribuées aux particules de cendre volante tels qu'une bande d'élongation asymétrique Si-O-Si à  $1096\text{ Cm}^{-1}$  et la bande de vibration symétrique Si-O-Si  $790\text{ Cm}^{-1}$ , qui caractéristiques les particules de cendre volante.

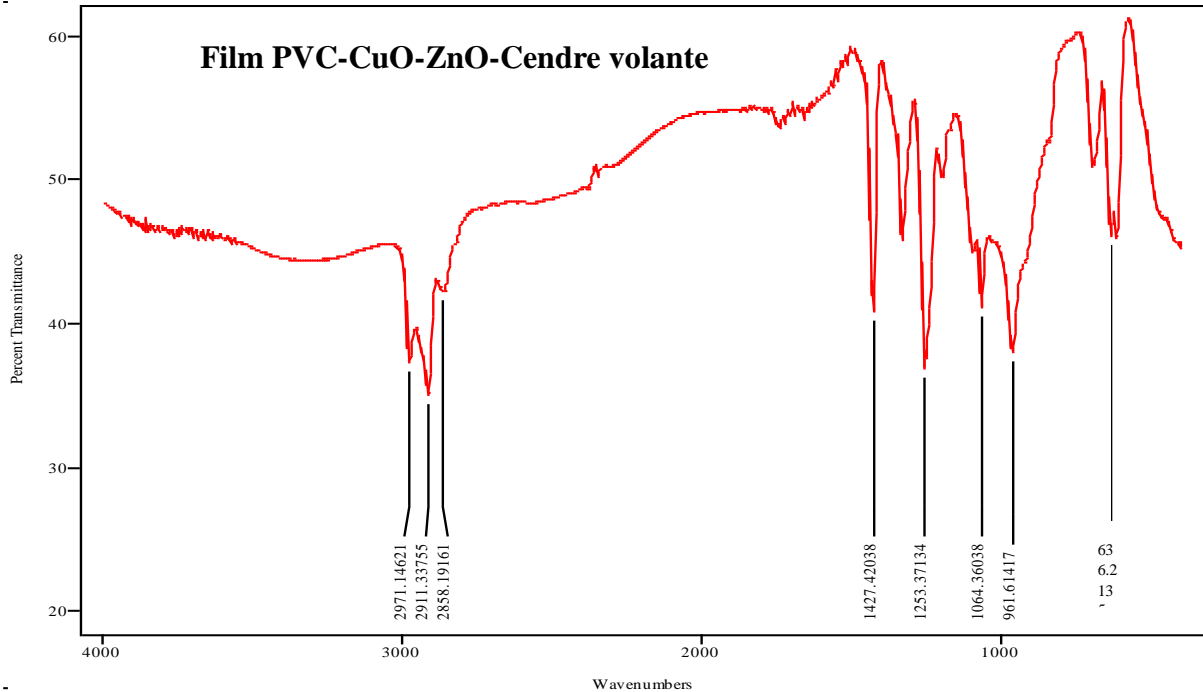


**Figure 3.10.** Spectre infrarouge FTIR du composite PVC-Cendre volante

### 3.4.5. Spectroscopie FTIR des films minces du composite PVC - ZnO-CuO-Cendre volante

Le spectre FTIR du film composite PVC-ZnO-CuO-cendre volante (figure 3.12) intègre les bandes caractéristiques des composants individuels. Les observations principales incluent les bandes d'élongation C-H du PVC  $2971\text{Cm}^{-1}$  et  $2858\text{Cm}^{-1}$ , ainsi que les bandes de vibration du PVC à  $1427\text{Cm}^{-1}$ ,  $1253\text{Cm}^{-1}$ , et  $961\text{Cm}^{-1}$ . Les bandes d'élongation Zn-O des microparticules de ZnO apparaissent autour de  $430\text{ Cm}^{-1}$ , bien que dans certains cas, les bandes puissent être faibles ou chevauchées par d'autres vibrations. Les bandes d'élongation Cu-O des microparticules de CuO sont observées à  $636\text{Cm}^{-1}$ , et les bandes de vibration Si-O-Si des particules de cendre volante se trouvent à  $1064\text{Cm}^{-1}$  et  $694\text{Cm}^{-1}$ . L'analyse FTIR des films composites PVC-ZnO-CuO-cendre volante a permis d'identifier les bandes caractéristiques de chaque composant. Les bandes d'élongation Zn-O, Cu-O, et Si-O-Si confirment la présence des

microparticules de ZnO, CuO, et cendre volante dans la matrice de PVC. Les bandes caractéristiques du PVC sont présentes dans tous les films composites, indiquant que la structure chimique du PVC reste intacte malgré l'ajout des microparticules.



**Figure 3.11.** Spectre infrarouge FTIR du film composite PVC-CuO-ZnO-cendre volante

### 3.5. Analyse par spectrophotomètre UV-VISIBLE

Au cours de cette section, nous allons analyser l'absorbance en fonction d'une gamme de longueurs d'onde allant de 200 nm à 800 nm sur des films de polymère (PVC) pur et ceux dopés avec diverses proportions d'additifs (monoxydes CuO et ZnO et la cendre volante), en déterminant l'énergie de la bande interdite pour chaque film.

#### 3.5.1. Spectre d'absorption optique du PVC pur

L'absorption fondamentale est liée à la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction et permet de connaître la nature et la valeur de la bande interdite optique. La valeur du gap des polymères et particulièrement du PVC dépend de certains paramètres tels que le degré de pureté, la température, le degré de cristallinité, la nature du solvant utilisé ainsi que les défauts et déformations du matériau. Ils conduisent généralement à une diminution du gap. Par conséquent, l'incorporation d'additifs, comme les microparticules de CuO, ZnO et la

endre volante dans le polymère PVC peuvent modifier considérablement ses propriétés optiques.

La plupart des polymères absorbent la lumière dans la région UV, cette absorption est due aux transitions entre les niveaux d'énergie électronique des liaisons au sein de ces matériaux. Pour le polymère PVC, généralement, deux bandes de transitions électroniques apparaissent dans la région des longueurs d'onde UV à environ 286 et 197 nm, qui sont respectivement attribuées à la transition électronique associée à la liaison non saturée C=O qui a été observée dans les spectres FTIR à environ  $1739\text{ cm}^{-1}$  et à la liaison C-Cl observée à  $760\text{ cm}^{-1}$  [144, 152, 183]. L'intensité et la position de ces bandes d'absorbance sont souvent influencées par l'état structurel du polymère.

Le spectre de l'absorption optique (et la transmittance) d'un film du PVC pur est donné sur les figures 3.13. Le PVC ne présente aucune absorption dans la plage visible mais on note, dans la plage UV,

### 3.5.2. Matrice PVC-CuO

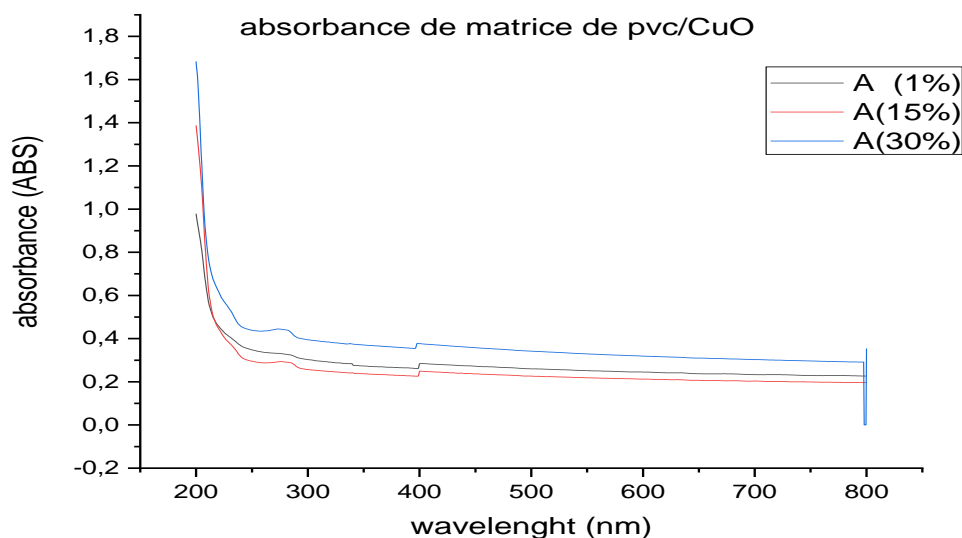


Figure.3.12. Absorbance de matrice PVC/ CuO

La figure illustre le spectre d'absorption du(PVC/CuO) en fonction des longueurs d'onde pour différents pourcentages (1%, 15%, 30%).

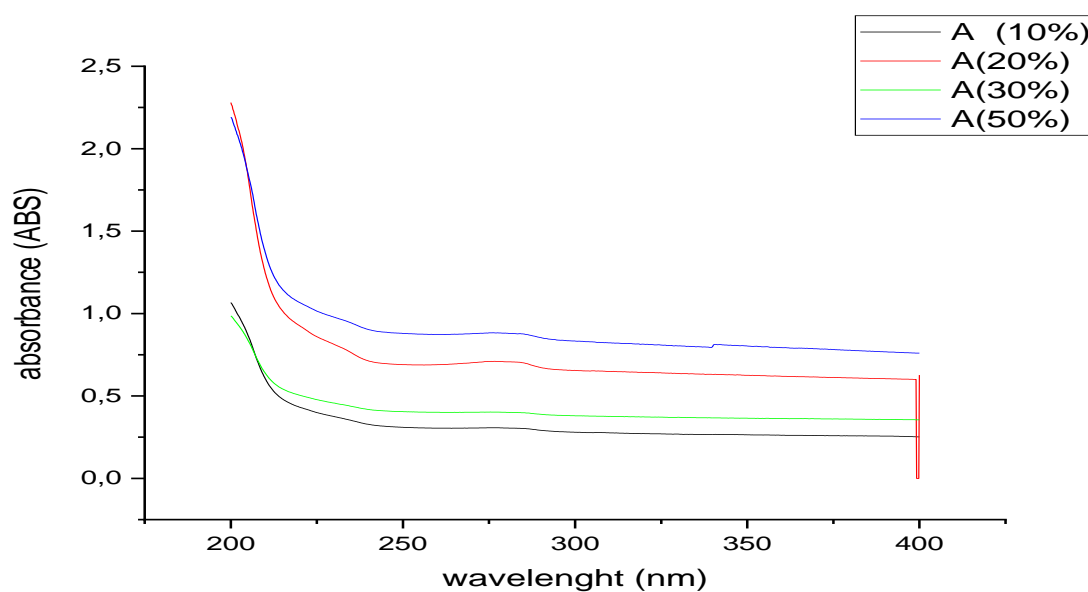
Variante de 1% à 30% d'additif ajouté (CuO), la teinte grise devient de plus en plus prédominante tandis que le film devient de plus en plus opaque.

**Tableau 3.1.** L'énergie de bande de gap des différents rapports du film PVC/ CuO

Matrice	Énergie de Band de gap
PVC/Cuo 1%	3,26 eV
PVC/Cuo 15%	3,64 eV
PVC/Cuo 30%	2,77V

### 3.5.3. Matrice PVC- cendre volante

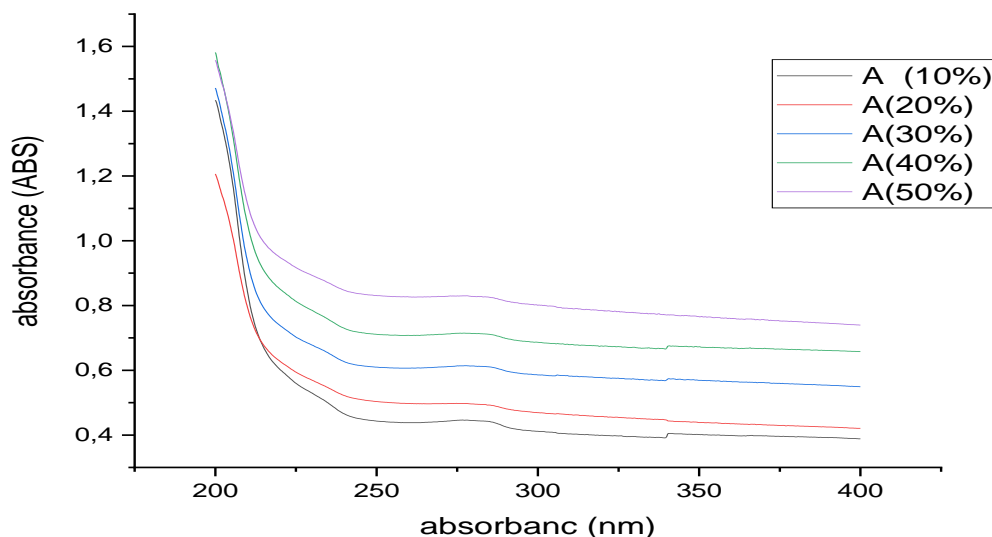
L'illustration présente le spectre d'absorption du PVC/ cendre volante en fonction des longueurs d'onde pour divers pourcentages (10%, 20%, 30%, 50%). Avec une variation de 10% à 50% d'additif ajouté fly ash (PFA), la teinte brune devient de plus en plus dominante, tandis que le film devient de plus en plus opaque.

**Figure 3.13.** Absorbance de matrice de PVC-Cendres volantes**Tableau 3.2.** L'énergie de band de gap des différents rapports du film PVC- cendre volante

Matrice	Énergie de Band de gap
PVC / fly ash 10%	4.04eV
PVC / fly ash 20%	5.19eV

PVC/ fly ash 30%	3.86eV
PVC / fly ash 50%	3.84eV

### 3.5.3. Matrice PVC-CuO-cendre volante



**Figure 3.14.** Absorbance de matrice PVC-CuO- Cendre volante

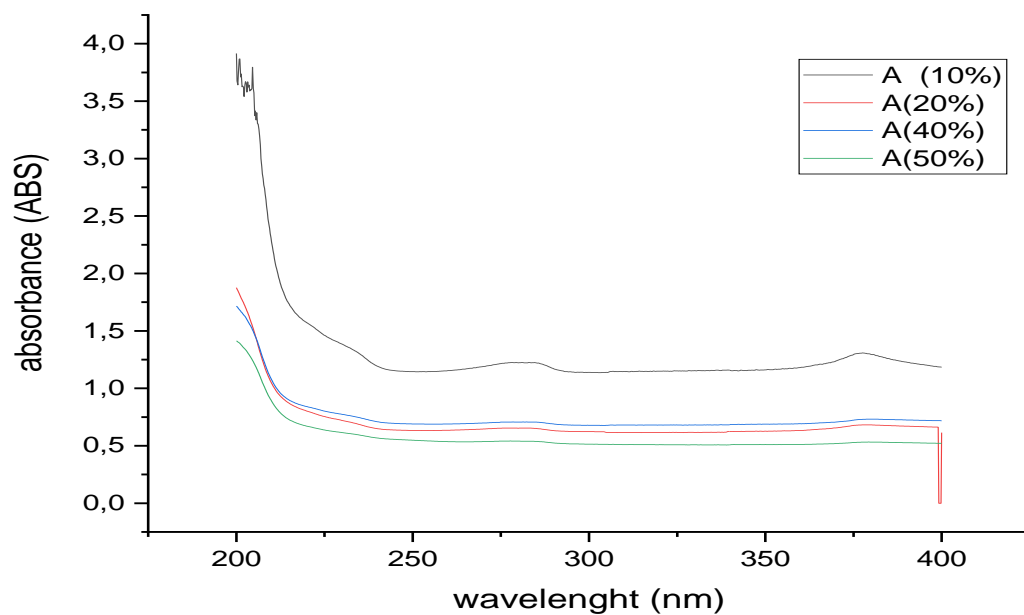
L'illustration expose le spectre d'absorption du PVC-cendre volante-CuO en fonction des longueurs d'onde pour différentes proportions (10%, 20%, 30%, 40%, 50%). Avec une augmentation de 10% à 50% de l'ajout d'additif (cendre volante /CuO), la coloration brune devient de plus en plus prédominante, tandis que le film devient de plus en plus opaque.

**Tableau 3.3.** L'énergie de band de gap des différents rapports du film PVC- cendre volante-CuO

Matrice	Énergie de Band de gap
PVC / cendre volante / CuO 10%	4,04 eV
PVC / cendre volante / CuO 20%	3,91 eV
PVC / cendre volante / CuO 30%	3,9 eV
PVC / cendre volante CuO 40%	3,89 eV

PVC / cendre volante / CuO 50%	3,59 eV
--------------------------------	---------

### 3.5.4 Matrice PVC-ZnO-CuO



**Figure 3.15.** Absorbance PVC / CuO / ZnO

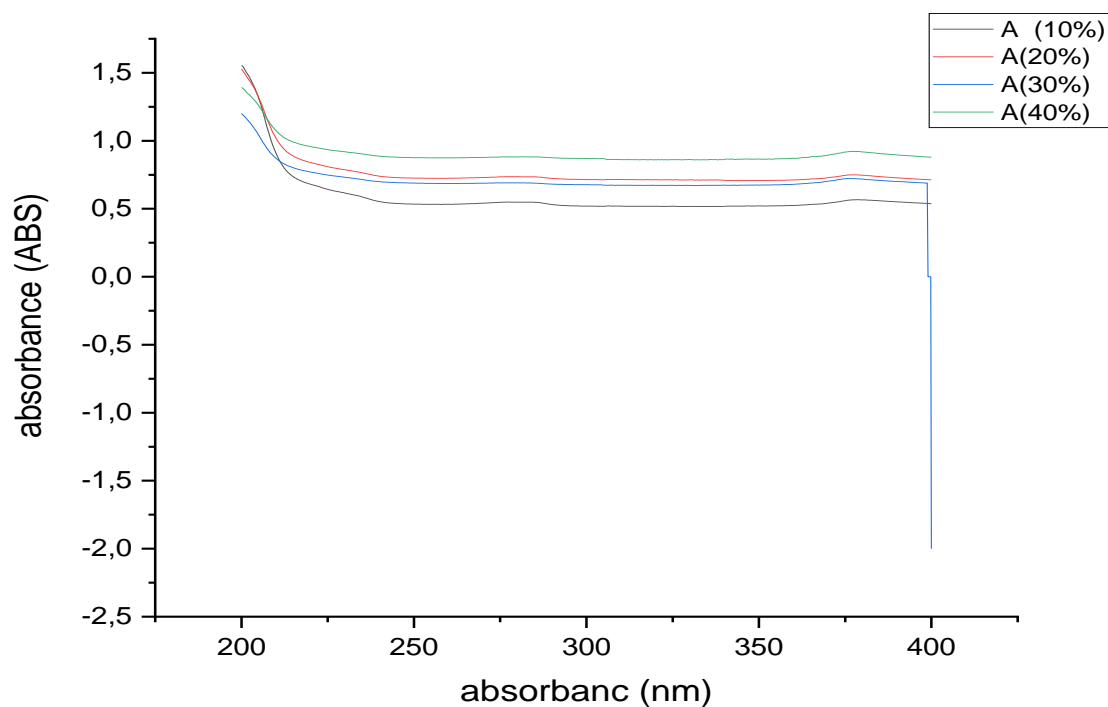
L'illustration expose le spectre d'absorption du PVC/ ZnO /CuO en fonction des longueurs d'onde pour différentes proportions (10%, 20%, 40%, 50%). Avec une augmentation de 10% à 50% de l'ajout d'additif (ZnO /CuO), la coloration grise devient de plus en plus prédominante, tandis que le film devient de plus en plus opaque.

**Tableau 3.4** L'énergie de band de gap des différents rapports du film PVC/ ZnO /CuO

Matrice	Énergie de Band de gap
PVC/ ZnO / CuO 10%	4,39 eV
PVC/ZnO/ CuO 20%	5,05 eV

PVC/ ZnO/ CuO 40%	4,15 eV
PVC / ZnO/ CuO 50%	3,71V

### 3.5.5. Matrice Pvc /CuO / ZnO / Flyash



**Figure 3.16** . Matrice Pvc / CuO / ZnO / Cendre volante

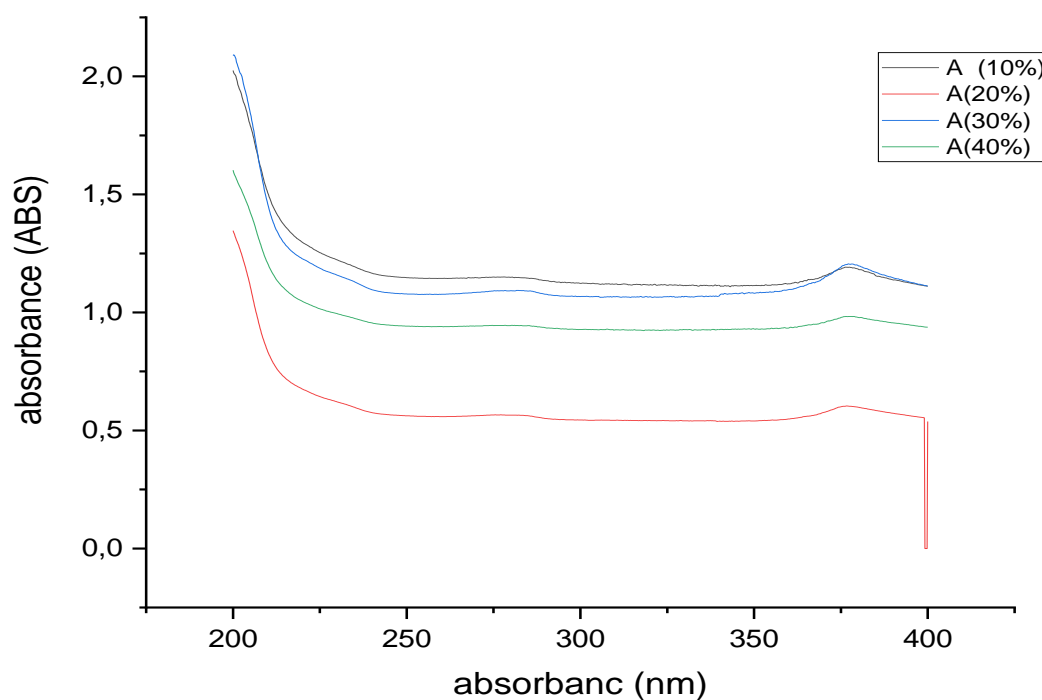
L'illustration expose le spectre d'absorption du PVC/ cendre volante /CuO/ZnO en fonction des longueurs d'onde pour différentes proportions (10%, 20%, 30%, 40%). Avec une augmentation de 10% à 50% de l'ajout d'additif (flyash/CuO/ZnO), la coloration brune devient de plus en plus prédominante, tandis que le film devient de plus en plus opaque.

**Tableau 3.5.** L'énergie de band de gap des différents rapports du film PVC/ ZnO/CuO/cendre volante

Matrice	Énergie de Band de gap
PVC / ZnO / CuO/ cendre volante 10%	3,94 eV
PVC /ZnO/ CuO/ cendre volante 20%	3,91 eV

PVC / ZnO/ CuO / cendre volante 30%	4,15 eV
PVC / ZnO/ CuO/ cendre volante 40%	3,43 eV

### 3.5.6. Matrice PVC / flyash / ZnO



**Figure 3.17.** Matrice Pvc/ ZnO / cendre volante

L'illustration expose le spectre d'absorption du PVC/ cendre volante /ZnO en fonction des longueurs d'onde pour différentes proportions (10%, 20%, 30%, 40%). Avec une augmentation de 10% à 50% de l'ajout d'additif (cendre volante /ZnO), la coloration brune devient de plus en plus prédominante, tandis que le film devient de plus en plus opaque.

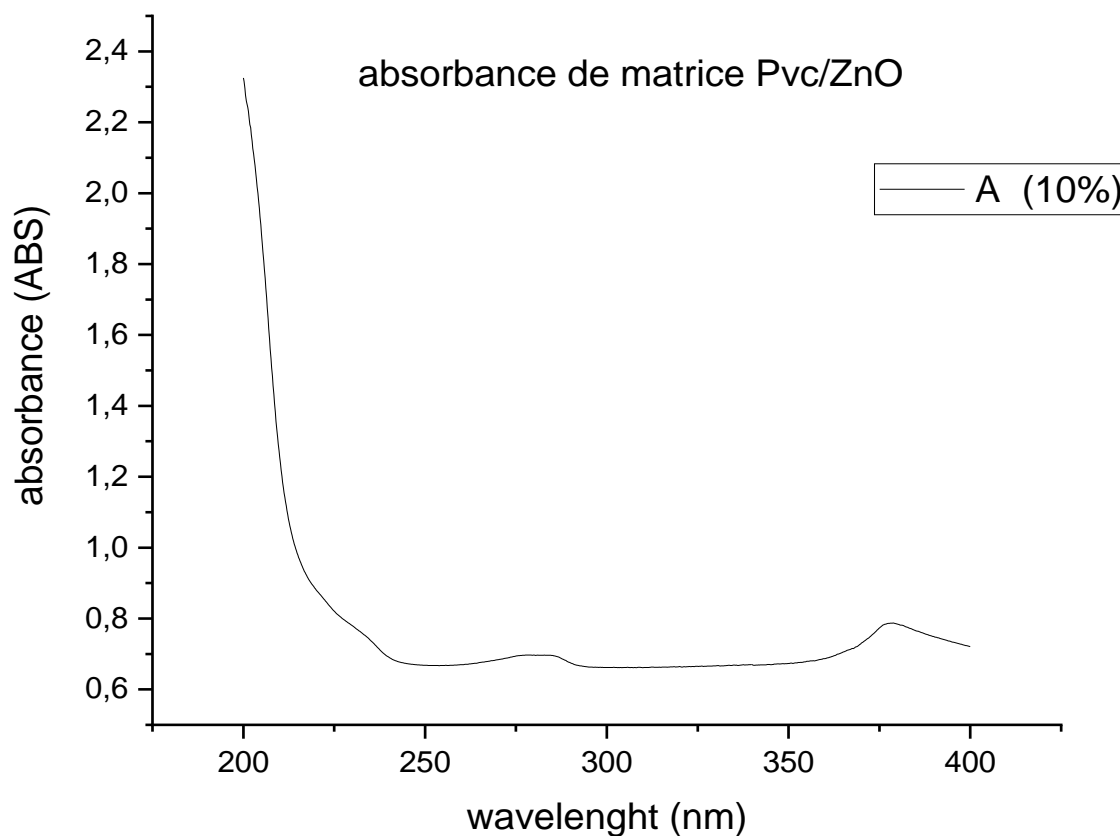
**Tableau 3.6.** L'énergie de band de gap des différents rapports du film PVC/ cendre volante /ZnO

Matrice	Énergie de Band de gap
PVC / ZnO / cendre volante 10%	3,67 eV
PVC/ZnO/ cendre volante 20%	4,75 eV



PVC / ZnO/ cendre volante 30%	3,81 eV
PVC / ZnO/ cendre volante 40%	3,54 eV

### 3.5.6. Matrice PVC / ZnO



**Figure 3.18.** Absorbance matrice Pvc /ZnO

La figure met en évidence le spectre d'absorption du composite PVC/ZnO en fonction des longueurs d'onde pour une concentration de 10%. Le film est de couleur blanche.

Le tableau présente la bande de gap.

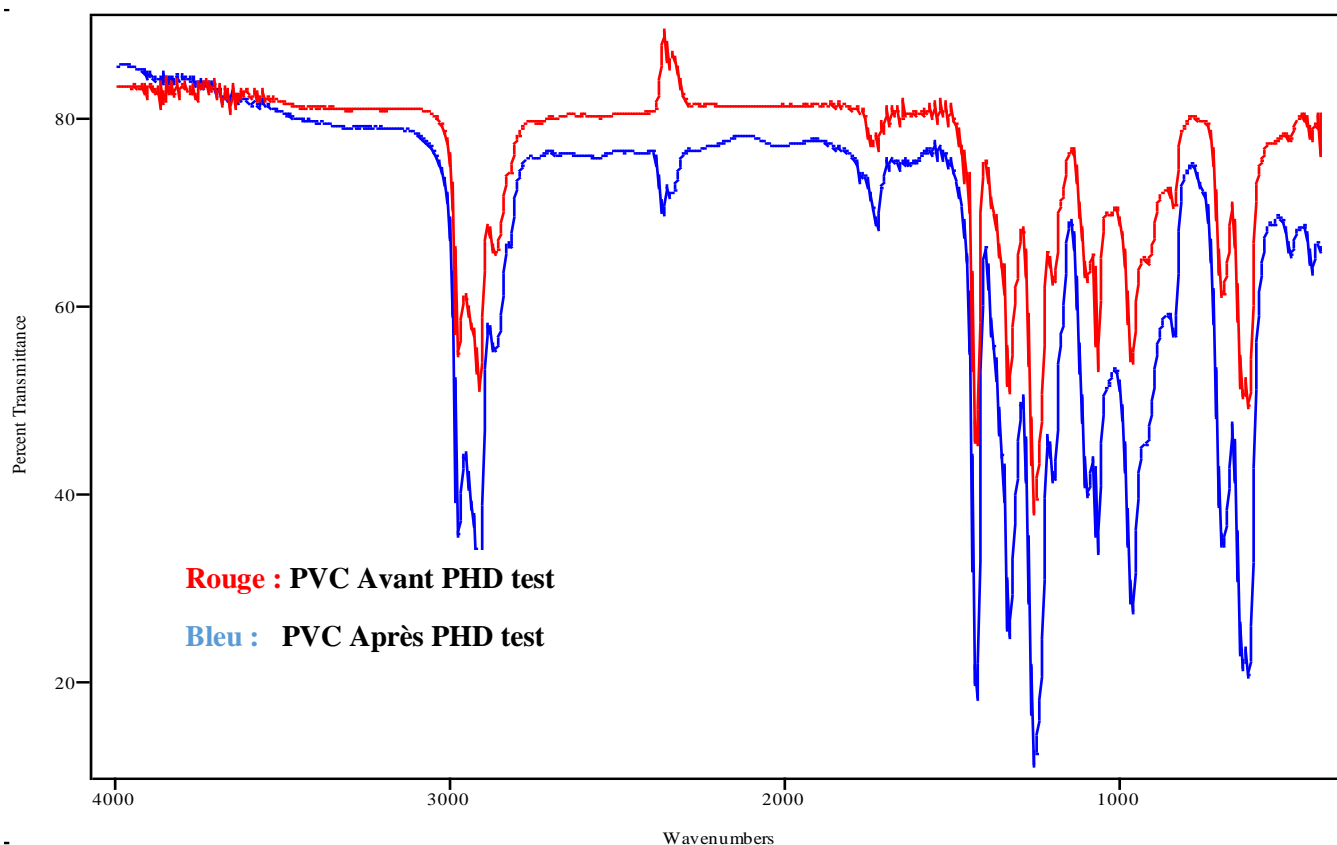
**Tableau 3.7.** L'énergie de band de gap des différents rapports du film PVC/ ZnO

Matrice	Énergie de Band de gap
PVC/ ZnO	3,33eV

### 3.6 Les tests de photo dégradation

#### 3.6.1. Analyse des Spectres de IR Transmittance des Films PVC/THF Avant et Après les tests de Photo dégradation

Les spectres de transmittance IR fournis comparent les films PVC/THF avant (rouge) et après (bleu) 35 heures d'exposition aux UV. Cette analyse se concentre sur les changements de positions et d'intensités des pics, indiquant les effets de l'exposition à long terme aux rayons UV sur les films PVC/THF. Et détermination du phénomène de la photo dégradation. (PHD).



**Figure 3.19.** Spectres infrarouge FTIR du film PVC avant et après test du PHD

➤ **Région d'Étirement C-H ( $2970\text{ cm}^{-1}$  et  $2912\text{ cm}^{-1}$ ) :**

- **Avant exposition aux UV (Spectre Rouge) :** Pics marqués à  $2970\text{ cm}^{-1}$  et  $2925\text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations d'étirement C-H dans le polymère PVC.

- **Après exposition aux UV (Spectre bleu) :** L'intensité de ces pics diminue significativement, indiquant une réduction du nombre de liaisons C-H due à la photo-dégradation.
  - **Région du Groupe Carbonyle ( $\sim 1722 \text{ cm}^{-1}$ ) :**
- **Avant exposition aux UV (Spectre Rouge) :** Le spectre rouge montre une absorbance minimale autour de  $1730 \text{ cm}^{-1}$ , suggérant une présence négligeable de groupes carbonyle.
- **Après exposition aux UV (Spectre bleu) :** Le spectre bleu affiche un pic significatif autour de  $1730 \text{ cm}^{-1}$ , indicatif de la formation de composés carbonylés (par exemple, aldéhydes, cétones) en raison de la dégradation oxydative du PVC.
  - **Région de Flexion CH<sub>2</sub> ( $1429 \text{ cm}^{-1}$ ) :**
- **Avant exposition aux UV (Spectre Rouge) :** Un pic distinct à  $1425 \text{ cm}^{-1}$  est observé, correspondant aux vibrations de flexion CH<sub>2</sub>.
- **Après exposition aux UV (Spectre bleu) :** L'intensité de ce pic diminue dans le spectre bleu, indiquant des altérations dans les groupes CH<sub>2</sub> probablement dues à la dégradation des chaînes polymères.
  - **Région des Empreintes ( $1400\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ )**
- **Avant exposition aux UV (Spectre Rouge) :** Le spectre rouge présente plusieurs pics caractéristiques dans cette région, représentant divers modes vibratoires du polymère PVC.
- **Après exposition aux UV (Spectre bleu) :** Le spectre bleu montre des changements de positions et d'intensités des pics dans cette région, indiquant des modifications structurales et la formation de nouveaux produits de dégradation.
  - **Région d'Étirement C-Cl ( $600\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ ) :**
- **Avant exposition aux UV (Spectre Rouge) :** Des pics forts dans la plage de  $600\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$  sont présents, attribués aux vibrations d'étirement C-Cl dans le PVC.
- **Après exposition aux UV (Spectre bleu) :** Nous notons l'apparition d'un nouveau pic comme  $636 \text{ cm}^{-1}$ .

- Les pics diminuent sensiblement en intensité dans le spectre bleu suggérant une déshydrochloruration, un chemin commun de dégradation où les atomes de chlore sont retirés de la structure polymère.

➤ **Élargissement et Déplacements de la Ligne de Base**

- **Élargissement général** : Le spectre bleu montre des pics plus larges par rapport au spectre rouge, indiquant un mélange plus hétérogène de produits de dégradation.
- **Déplacements de la ligne de base** : De légers déplacements de la ligne de base suggèrent des changements dans le profil global d'absorbance dus à la PHD

#### 4.1.3. Analyse Détaillée des Pics

➤ **Étirement C-H ( $2970\text{ cm}^{-1}$  et  $2925\text{ cm}^{-1}$ )**

- **Avant exposition aux UV (Spectre rouge)** : Pics nets et distincts indiquant une concentration élevée de liaisons C-H intactes.
- **Après exposition aux UV (Spectre bleu)** : Réduction de l'intensité des pics, signifiant une réduction du nombre de liaisons C-H, résultat de la scission des chaînes et de la dégradation.

➤ **Formation de Carbonyle ( $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ )**

- **Avant Exposition aux UV (Spectre Rouge)** : Absence ou présence minimale du pic de carbonyle.
- **Après Exposition aux UV (Spectre bleu)** : Apparition d'un pic significatif, indiquant des processus d'oxydation formant des composés contenant des carbonyles.

➤ **Étirement C-Cl ( $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ )**

- **Avant Exposition aux UV (Spectre Rouge)** : Pics forts représentant les liaisons C-Cl dans le PVC.
- **Après Exposition aux UV (Spectre bleu)** : Pics diminués indiquant une déshydrochloruration, un chemin de dégradation commun pour le PVC.

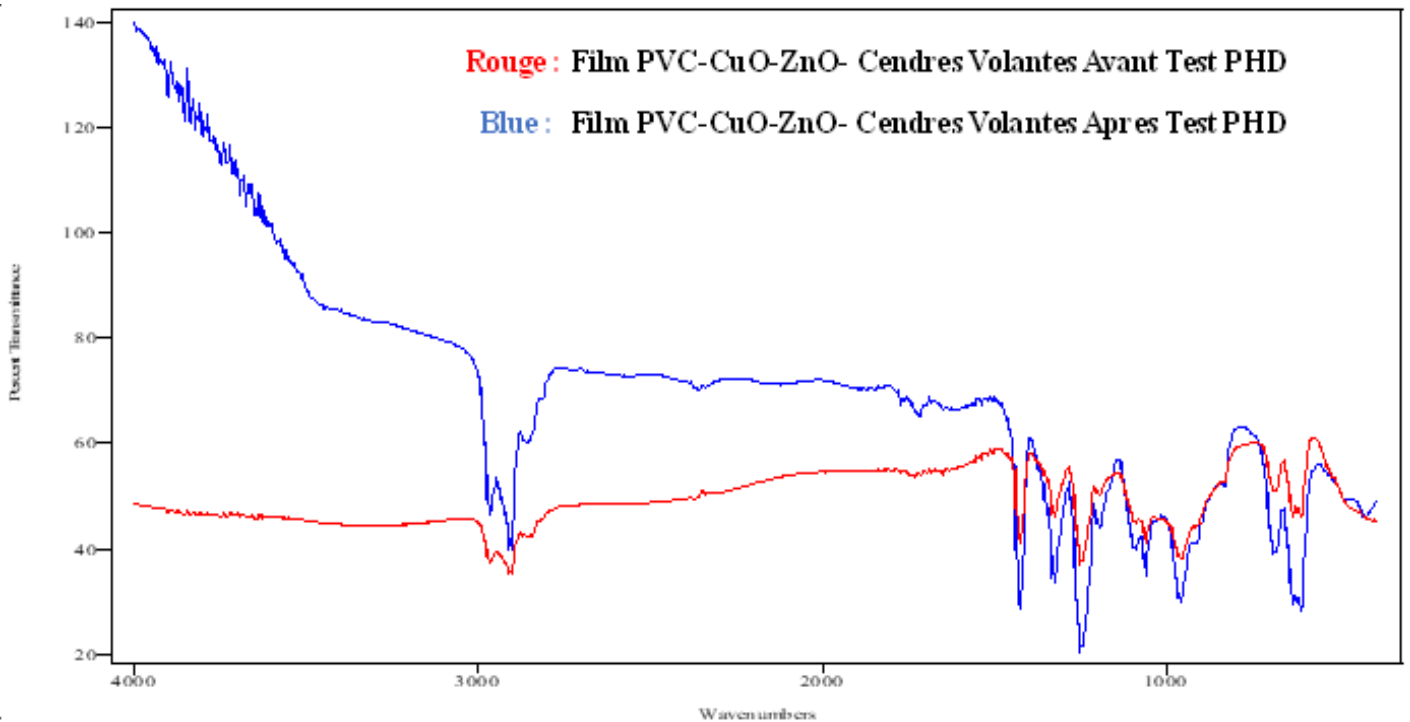
- **Flexion CH<sub>2</sub> (1429 cm<sup>-1</sup>)**
  - **Avant Exposition aux UV (Spectre Rouge) :** Pic clair et distinct montrant la présence de groupes CH<sub>2</sub>.
  - **Après Exposition aux UV (Spectre bleu) :** Diminution de l'intensité du pic, reflétant des changements dans la structure polymère dus à la dégradation induite par les UV.

### 3.6.2. Observation générale de dégradation PVC / THF film

Avant et après l'exposition aux UV, les spectres de transmission IR montrent une dégradation importante des films PVC/THF. Les principales modifications sont la diminution des liaisons C-H et C-Cl, l'émergence de pics carbonylés et des modifications dans la zone des empreintes. Ces constatations sont en accord avec les mécanismes de photo dégradation bien connus, comme la déshydrochloruration, la fragmentation des chaînes et l'épuisement. La compréhension de ces évolutions met en évidence l'importance d'adopter des mesures de protection contre les rayons UV afin d'améliorer la durabilité et la stabilité des matériaux en PVC.

### 3.6.3. Analyse des Spectres de IR Transmittance des Films PVC/ ZnO /CuO et cendres volantes Avant et Après les tests Photo dégradation

L'objectif de ce test est d'analyser les effets de l'exposition rigoureuse aux rayons UV sur les films PVC/THF en comparant leurs spectres de transmittance infrarouge (IR) avant et après 35 heures d'exposition. Cette analyse se concentrera sur les changements de positions et d'intensités des pics, qui permettront de déterminer les modifications structurales et les réactions chimiques induites par le rayonnement UV. En particulier, nous nous intéressons au phénomène de la photo dégradation PHD (photo dégradation hydrolytique), un processus de dégradation des polymères initié par l'absorption de photons UV et aboutissant à la rupture des chaînes macromoléculaires et à la formation de produits de dégradation.



**Figure 3.20.** Spectres infrarouge FTIR du film composites PVC- CuO- ZnO- PFA avant et après test du PHD

Une comparaison des spectres avant et après

➤ **Spectre avant photo dégradation (Rouge)**

- **Région des carbonyles (1700-1750  $\text{cm}^{-1}$ ) :** Les pics dans cette région sont faibles, indiquant une faible présence de groupes carbonyles (C=O).
- **Région des hydroxyles (3200-3500  $\text{cm}^{-1}$ ) :** Les pics sont faibles, ce qui indique une faible présence de groupes hydroxyles (O-H).
- **Région des élongations C-H (2800-3000  $\text{cm}^{-1}$ ) :** Les pics sont modérés, typiques des élongations C-H des polymères comme le PVC.
- **Région d'empreinte digitale (600-1500  $\text{cm}^{-1}$ ) :** Cette région montre des pics caractéristiques du PVC et de ses additifs, indiquant une structure stable avant l'exposition aux UV

➤ **Spectre après photo dégradation (bleu)**

- **Région des carbonyles (1700-1750 cm<sup>-1</sup>)** : Les pics dans cette région ont augmenté en intensité, suggérant une augmentation des produits de dégradation contenant des groupes carbonyles, tels que les aldéhydes et les cétones.
- **Région des hydroxyles (3200-3500 cm<sup>-1</sup>)** : Les pics sont plus prononcés, indiquant une augmentation de la formation de groupes hydroxyles, probablement due à l'oxydation du PVC.
- **Région des élongations C-H (2800-3000 cm<sup>-1</sup>)** : Une légère diminution de l'intensité des pics est observée, ce qui pourrait indiquer la dégradation des chaînes de PVC.
- **Région d'empreinte digitale (600-1500 cm<sup>-1</sup>)** : Des changements significatifs sont visibles avec l'apparition de nouveaux pics et la diminution ou disparition de certains anciens pics, ce qui indique des modifications structurelles dans la PVC matrice

➤ **Différences d'intensité entre les deux spectres**

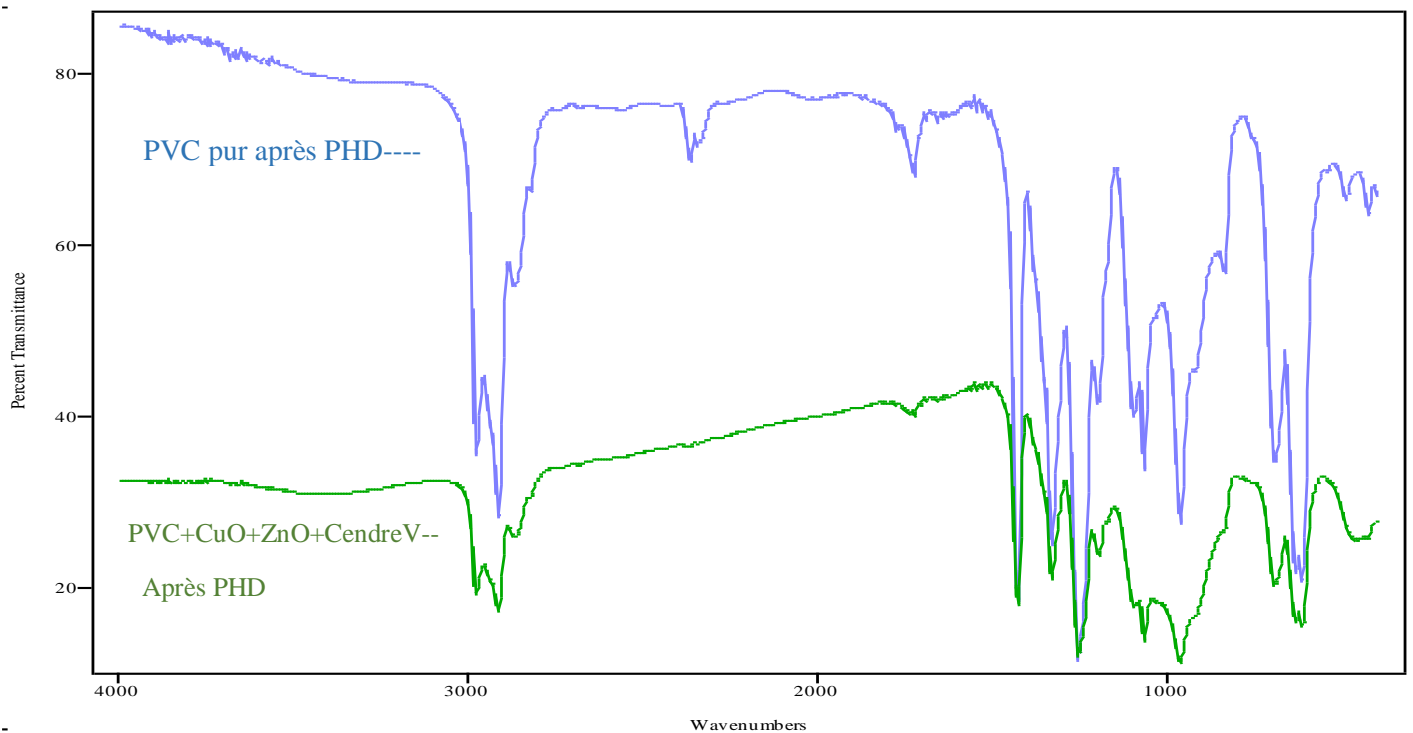
- **Augmentation de l'intensité des pics de carbonyles** : Le spectre après photo dégradation montre une augmentation notable des pics de carbonyles, ce qui est un indicateur clair de la dégradation photochimique du polymère.
- **Augmentation de l'intensité des pics d'hydroxyles** : Une augmentation des pics dans la région des hydroxyles suggère une oxydation accrue, probablement due à la formation de groupes hydroxyles en réponse à l'exposition aux UV.
- **Diminution de l'intensité des pic de C-H** : Une légère diminution des pics d'élongation C-H indique une possible dégradation des liaisons C-H dans le PVC.
- **Apparition et disparition de Pics dans la Région d'Empreinte Digitale** : Les modifications dans cette région sont complexes et indiquent des changements significatifs dans la structure chimique et la composition de l'échantillon après l'exposition aux UV.

### 3.6.4. Observation sur l'efficacité des microparticules (CuO, ZnO, cendres volantes)

L'ajout de microparticules métalliques (CuO, ZnO) et de cendre volante n'a pas amélioré la résistance à la photo dégradation des films de PVC. En fait, ces additifs semblent avoir accéléré la dégradation sous l'exposition aux UV. Cela est démontré par l'augmentation de l'intensité des pics de carbonyles et d'hydroxyles, ainsi que par les changements significatifs dans la région d'empreinte digitale après la photo dégradation.

### 3.6.5. Conclusion des analyses de Photo dégradation

Les microparticules de CuO et ZnO, en présence de cendre volante, semblent favoriser la dégradation photochimique du PVC plutôt que de la prévenir. Cela suggère que ces additifs ne sont pas efficaces pour améliorer la résistance à la photo dégradation du PVC dans les conditions de test utilisées.



**Figure 3.21.** Spectres infrarouge FTIR du film **composites** PVC- CuO- ZnO- cendre volante en comparaison avec le film du pvc pur après la PHD





## Références bibliographiques

[1] Gahleitner, M., et al. (2002). Polypropylene—an overview of the current state of the art. *Polypropylene: An A-Z reference*, pp. 619-634.

[2] Stevens, M. P. (1999). *Polymer Chemistry: An Introduction*. Oxford University Press. Utilisation étendue des polymères:

[3] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2010). *Materials Science and Engineering: An Introduction*. John Wiley & Sons.

[4] Chanda, M., & Roy, S. K. (2008). *Plastics Technology Handbook*. CRC Press. Renforcement des polymères avec des charges minérales ou des fibres:

[5] Ishida, H. (Ed.). (1987). *Composite Materials: Engineering and Science*. Springer.

[6] Karger-Kocsis, J. (Ed.). (2003). *Polypropylene: Structure, blends and composites*. Springer Science & Business Media. Composites à matrice polymère comme alternative aux métaux:

[7] Mallick, P. K. (2007). *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*. CRC Press.

[8] Matthews, F. L., & Rawlings, R. D. (1999). *Composite Materials: Engineering and Science*. CRC Press. Incorporation de particules inorganiques pour moduler les propriétés des polymères:

[9] Koo, J. H. (2006). *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications*. McGraw Hill Professional.

[10] Paul, D. R., & Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49(15), pp. 3187-3204. Propriétés des particules d'oxydes métalliques:

[11] Wang, Z. L., & Song, J. (2006). Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science*, 312(5771), pp. 242-246.

[12] Sánchez, C., Julián, B., Belleville, P., & Popall, M. (2005). Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36), pp. 3559-3592. Nanotechnologies et nanocomposites:

[13] Ajayan, P. M., Schadler, L. S., & Braun, P. V. (2003). *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley-VCH.

[14] Balazs, A. C., Emrick, T., & Russell, T. P. (2006). Nanoparticle polymer composites: Where two small worlds meet. *Science*, 314(5802), pp. 1107-1110.

Développement de nanocomposites pour des applications spécifiques:

[15]"Hussain, F., Hojjati, M., Okamoto, M., & Gorga, R. E. (2006). Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. *Journal of Composite Materials*, 40(17), pp. 1511-1575.

Odian, G. (2004). *Principles of Polymerization*. John Wiley & Sons.

[16]"Billmeyer, F. W. (1984). *Textbook of Polymer Science*. John Wiley & Sons.

[17]" *Polymer Science: A Comprehensive Reference*" par Krzysztof Matyjaszewski et Martin Möller

[18 ] *Introduction to Polymers*" par Robert J. Young et Peter A. Lovell

[19] Elaboration et caractérisation d'une structure composite (sable et déchets plastiques recyclés) : Amélioration de la résistance par des charges en argiles.par Weiss, (2009).

[20] Petrroudy. (n.d.). Ensemble chimique vectoriel de six types de copolymères dérivés de plus d'une espèce de monomère. Copolymères statistiques ou aléatoires, périodiques, alternés, séquencés, greffés et réticulés isolés sur blanc. 123RF. [https://fr.123rf.com/photo\\_162431030\\_ensemble-chimique-vectoriel-de-six-types-de-copolym%C3%A8res-d%C3%A9riv%C3%A9s-de-plus-d-une-esp%C3%A8ce-de-monom%C3%A8re.html](https://fr.123rf.com/photo_162431030_ensemble-chimique-vectoriel-de-six-types-de-copolym%C3%A8res-d%C3%A9riv%C3%A9s-de-plus-d-une-esp%C3%A8ce-de-monom%C3%A8re.html)

[21] M2I : Synthèse de polymères. (n.d.). <https://www.m2i-lifesciences.com/synthese-de-polymeres> (2013)

[22] Polymères - Laboratoire d'analyse, d'étude et expertise chimique. (n.d.). Polymex. <https://polymex.fr/polymeres/>

[20] *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*" par Enrique Saldivar-Guerra et Eduardo Vivaldo-Lima

[21] *Polymer Chemistry: Properties and Applications*" par David M. Teegarden.

[22] *Polyvinyl Chloride: Environmental, Health and Safety Considerations*" par Allan W. Biggs

[23] *Polyvinyl Chloride: Properties and Applications*" par Richard F. Grossman.

- [24] PVC Technology par C. K. Behera et P. A. Krishna
- [25] PVC Handbook" par Hans-Georg Elias.
- [26] PVC Technology" par C. K. Behera et P. A. Krishna
- [27] Handbook of Polymer Films" par Sabu Thomas, Olena Taraienko, et Nasim Khan
- [28] Polymer Films: Properties, Performance and Applications" par Andrew R. Berens et Ronald J. Matson
- [29] Handbook of Polymer Solution Thermodynamics par Christian Wohlfarth et Manfred Prausnitz
- [30] Polymer Science and Technology par Joel R. Fried
- [31] Solution Casting of Polymers for Electrolyte and Active Layer in Thin Film Composite Membranes for Water Purification" par P. Nayak et al.
- [32] Film Extrusion Manual" par T. I. Butler
- [33] Plasticization and Plasticizer Processes" par J. L. White et al.
- [34] Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings" par R. F. Bunshah.
- [35] Polymer/Inorganic Hybrid Materials: From Basic Chemistry to Materials Applications" par Andrew C. Grimsdale et Andrew Holmes.
- [36] Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology: Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications" par Vikas Mittal.
- [37] Polymer Matrix Composites: Types, Applications and Performance par Salih Eren.
- [38] Mineral Fillers in Thermoplastics I: Raw Materials and Processing par D.V. Rosato et al.
- [39] Natural Fibre Composites: Materials, Processes and Properties" par Alma Hodzic et al.
- [40]. Nanocomposites of Polymers and Inorganic Particles. Hybrid Materials
- [41] B. Pukánsky, Eur. Polym. J. 2005,

- [42] D. Yu. Godovsky, A. E. Varfolomeev, D. F. Zaretsky, R. L. N. Chandrakanthi, A. Kündig, C. Weder, W. Caseri, *J. Mater. Chem.* 2001
- [43] Khiavi, N.D.; Katal, R.; Eshkalak, S.K.; Masudy-Panah, S.; Ramakrishna, S.; Jiangyong,
- [44] *Bioresorbable Polymers for Biomedical Applications: From Fundamentals to Translational Medicine* par Giuseppe Perale et al.
- [45] *Metal Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications* par Kabra, K., Chakraborty, S., & Verma, A.
- [46] *synthesis, Characterization, and Applications of Copper Oxide Nanoparticles* par Sankar, R. et al.
- [43] H. Visible Light Driven Heterojunction Photocatalyst of CuO-Cu<sub>2</sub>O Thin Films for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Nanomaterials* 2019, 9, 1011.
- [44] C. W. Bunn, *Proc. Phys. Soc. London* 47 (1935) 835.
- [45] Low, J.J.; Kreider, M.L.; Pulsifer, D.P.; Jones, A.S.; Gilani, T.H. Band Gap Energy in Silicon. *Am. J. Undergrad. Res.* 2008, 7, 27–32.[CrossRef]
- [46] C. R. A. Catlow, S. A. French, A. A. Sokol, A. A. Al-Sunaidi, and S. M.
- [47] Woodley, “Zinc oxide: A case study in contemporary computational solid state chemistry.,” *J. Comput. Chem.*, vol. 29, no. 13, pp. 2234–49, 2008.
- [48] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, G. Cantwell, and W. C. Harsch, “Valence-band ordering in ZnO,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 4, pp. 2340–2344, 1999.
- [49] D. R. Lide (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73rd Edition, CRC Press, New York, 1992.
- [50] Singh R, Choudhary RB, Kandulna R. Optical band gap tuning and thermal properties of ZnO sensitized polymers for efficient exciton generation in solar cell application. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2019;
- [51] *Zinc Oxide Materials: Properties, Processing and Applications* par Fan, H. J et al.
- [52] *Crystal structure of zinc oxide* par Pauling, L.

[53] Zinc Oxide Materials: Properties, Processing and Applications" par Fan, H. J., et al.

[54] Crystal structure of zinc oxide" par Pauling, L.

[55] Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications" par Xu, S., et al.

[56] Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications" par Xu, S., et al.

[57]"Hower, J. C., rathbone, r. F., robertson, J. D., Peterson, G. and Trimble, S. (1999) Petrology, mineralogy, and chemistry of magnetically separated sized ly ash. Fuel, 78, 197–203. doi:10.1016/S0016-2361(98)00132-x

[58]"Petchwattana N, Covavisaruch S (2013) Effects of rice hull particle size and content on the mechanical properties and visual appearance of wood plastic composites prepared from poly (vinyl chloride). J Bionic Eng 10(1):110–117

[59]"What Is Fly Ash and How Is It Used in Concrete? By Timothy Dale

[60]"Rangan, B.V.: Fly ash-based geopolymer concrete, Research Report GC 4, Curtin University of Technology, Perth, Australia (2008)

[61]"Guo, B., Liu, Zh., Hong, L. et al., 2005. Sol Gel Derived Photocatalytic Porous TiO<sub>2</sub> Thin Films. Surf. Coat. Techn. 198, 24-29.

[62]"Hidalgo, M.C., Colon, G., Navio, J.A., 2002. Modification of Physicochemical Properties of Commercial TiO<sub>2</sub> Samples by Soft Mechanical Activation. J. Photochem. Photobiol. A.

[63]" Facilitator, C.). Fly ash in concrete; benefits and types. *Constro Facilitator*. <https://constrofacilitator.com/fly-ash-in-concrete-benefits-and-types/>

[64]" Chapter 1 - Fly Ash - An Engineering Material - Fly Ash Facts for Highway Engineers – Recycling Sustainability Pavements Federal Highway Administration. (n.d.). <https://www.fhwa.dot.gov/pavement/recycling/fach01.cfm>

[65]"Hidalgo, M.C., Colon, G., Navio, J.A., 2002. Modification of Physicochemical Properties of Commercial TiO<sub>2</sub> Samples by Soft Mechanical Activation. J. Photochem. Photobiol. A.

[66]"Mezhenny, S., Maksymovych, P., Thompson, T.L. et al., 2003. STM Studies of Defect Production on the TiO<sub>2</sub>(110)-(1X1) and TiO<sub>2</sub>(110)-(1X2) Surfaces Induced by UV Irradiation. Chemical Physics Letters 369, 152-158.

[67] Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Application Opportunities" par Ramazan Asmatulu et al.

[68] Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications" édité par Joseph H. Koo

[69] Nanostructured Polymer Blends and Composites in Textiles" par Mihai Ciocoiu et al.

[70] Polyvinyl Chloride-Based Blends, Composites, and Nanocomposites" par Visakh P. M

[71] Influence of ZnO and CuO Nanoparticles on the Properties of Polyvinyl Chloride (PVC) Films" par Kavitha S. K. et al.

[72] Mechanical Properties of PVC/ZnO Nanocomposites" par Kumar R. et al., Polymer Composites, 2020. DOI: 10.1002/pc.25567.

[73] "Enhanced Mechanical and Thermal Properties of PVC Nanocomposites" par Lin C. et al., Journal of Applied Polymer Science, 2019. DOI: 10.1002/app.46987.

[74] "Influence of ZnO Nanoparticles on the Elastic Modulus of PVC" par Zhao Q. et al., Polymer Testing, 2021. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106679.

[75] "Elastic Modulus Improvement in PVC Composites with ZnO" par Li J. et al., Composites Science and Technology, 2020. DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108372.

[76] "Shore Hardness of PVC/ZnO Nanocomposites" par Smith P. et al., Materials Research Express, 2019. DOI: 10.1088/2053-1591/ab24c6.

[77] "Mechanical Reinforcement of PVC with ZnO" par Patel V. et al., Journal of Vinyl and Additive Technology, 2020. DOI: 10.1002/vnl.21622.

[78] "Thermal Stability of PVC/ZnO Nanocomposites" par Wang L. et al., Polymer Degradation and Stability, 2020. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109569.

[79] "Effect of ZnO Nanoparticles on the Glass Transition Temperature of PVC" par Brown A. et al., Journal of Polymer Research, 2019. DOI: 10.1007/s10965-019-1930-7.

[80] "Electrical Conductivity of PVC Nanocomposites with ZnO and CuO" par Ahmed S. et al., Journal of Materials Science, 2020. DOI: 10.1007/s10853-019-04013-5

.

- [81]"Antistatic and Conductive Properties of PVC/ZnO and PVC/CuO Nanocomposites" par Davis M. et al., Journal of Applied Polymer Science, 2020. DOI: 10.1002/app.50654.
- [82]"UV-Vis Absorption and Optical Properties of PVC/ZnO Nanocomposites" par Chen H. et al., Optics Express, 2019. DOI: 10.1364/OE.27.004912.
- [83]"Effect of ZnO and CuO Nanoparticles on the Optical Properties of PVC Films" par Gao Y. et al., Journal of Photonics for Energy, 2020. DOI: 10.1117/1.JPE.10.034101.
- [84]"Band Gap and Reflectance of PVC/ZnO/CuO Nanocomposites" par Thompson J. et al., Applied Surface Science, 2021. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147937.
- [85]"UV Protection Films – UK Window Films Ltd. (n.d).  
<https://www.windowfilmsuk.com/product-category/uv-protection-films/> ,2021
- [86]"Specscart sunglasses UV-protection  
<https://specscart.co.uk/blog/uv-protection-sunglasses> ,2016
- [87] Application des film anti fade et UV protection par uksolar.  
"<https://www.uksolar.com/window-films/uv-ultra-violet-window-films>, 2022
- [88] SIEMANN, Ulrich. Solvent cast technology—a versatile tool for thin film production.  
In : Scattering methods and the properties of polymer materials. Springer, Berlin, Heidelberg,  
2005.
- [89] Illaik, Abdallah. Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL). Diss. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2008.
- [90] Siot, Alexandra. Elaboration et caractérisation de polymères nanochargés. Diss. IMTMINES ALES-IMT-Mines Alès Ecole Mines-Télécom, 2018.
- [91]. Benaissa A., thèse doctorat « Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif », Université Mentouri Constantine,2011.