

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE AHMED DRAIA -ADRAR

جامعة أحمد دراية-أدرار

Année/2021



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière

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

Physique

Option : Physique Energétique et Energies Renouvelables

Thème

***Contribution à l'étude de l'impact du PVC sur le
PMMA (polymère typique aux panneaux solaires)***

Présenté Par :

M^{elle} . NADJARI Nassima

et

M^{elle} . BAHOU OUM elkheir

Devant le jury composé de:

M ^r . SAYHI Mostefa	Président	MCB	Université Ahmed Draia-Adrar
M ^{me} . SOULEM Souad	Rapporteur	MCB	Université Ahmed Draia-Adrar
M ^{me} . DOULACHE Naima	Co-rapporteur	Professeur	Université des sciences et de la technologie (USTHB)
M ^r . MENNAD Boufeldja	Examineur	MCB	Université Ahmed Draia-Adrar



شهادة الترخيص بالإيداع

انا الأستاذ(ة): سويلى معاد SOUILE SOUAD

المشرف مذكرة الماستر.

الموسومة بـ: Contribution à l'étude de l'impact du

PVC sur le PMMA (polymère typique aux panneaux solaires)

من إنجاز الطالب(ة): Nadjari Masrime

و الطالب(ة): Bahar Oun elkeir

كلية: العلوم والتكنولوجيا

القسم: علوم المادة

التخصص: فيزياء طاقوية وطاقات متجددة

تاريخ تقييم / مناقشة: 2021 جوان

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم / المناقشة، وان المطابقة بين
النسخة الورقية والإلكترونية استوفت جميع شروطها.
ويامكانهم إيداع النسخ الورقية (02) والأليكترونية (PDF).

- امضاء المشرف:

سويلى معاد

06 جويلية 2021



د. سميلي بلال
رئيس قسم علوم المادة

Dédicace

Tout d'abord, je remercie dieu le tout puissant de m'avoir accordée la santé et le courage d'arriver au terme de ce travail :

*A ma mère la plus cher pour moi Ce qui est resté sur mon éducation et à ce niveau conducteur qui s'est sacrifié pour mon bon heur et ma réussite et toujours support moi
« Mebarka ».*

A mon père qui toujours avec moi et me soutient pour mon succès « Mabrouk ».

*A mon oncle « Ahmed SAHRAOUI » et sa famille.
Mes sœurs et leurs enfants et mes frères et leurs enfants
Mon fiancé et sa famille.*

Ma collègue Nadjari Nassima (désolé pour le stressé, toi ma meilleur ma chère).

À mes chères Wafaa et Oum el kheir.

A ma familles et tous mes aimes.

À ma chère professeur « SOUILEM Souad »

Je dédie ce travail à tous.

** Oum el kheir**

Dédicaces



Je dédie Ce travaille ... 

A ma mère la plus cher pour moi, pour tout ce qu'elle a fait pour moi, sa tendresse, son amour, son soutient, ses sacrifices pour mon bonheur et ma réussite

A mon père qui est toujours avec moi et m'encourage pour réussir

A mes chers frères (Abdelmadjid et Younes)

A mes chères sœurs (Yamina, Assma, et Fatima)

A tous mes oncles et tantes.

A tous les membres des familles « NADJARI, KASBAOUI » et leurs enfants.

A ma cher collègue « BAHOU OUM elkheir »

A tous mes amis

A ma chère professeur « SOUILEM Souad »

« NASSIMA »

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'université Ahmed – DRAIA, département science de la matière, option de physique énergétique et énergie renouvelable.

Tout d'abord nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir accordé la santé et le courage pour arriver au terme de ce travail.

Nous remercions vivement Madame S. SOULEM, Maître de conférences à l'Université Ahmed DRAIA, pour avoir dirigé ce travail, mais aussi pour le soutien, le suivi, et l'aide sans oublier sa disponibilité et ses conseils précieux, tout au long de ce travail.

Nous adressons nos sincères remerciements à Madame N. DOULACHE, Professeur à l'USTHB, qui nous a fait bénéficier par ses conseils et suggestions.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur M. SAIFY, Maître de conférences à l'Université Ahmed DRAIA, pour avoir accepté la présidence du jury.

Que Monsieur B. MENNAD, Maître de conférences à l'Université Ahmed DRAIA, qui a bien voulu juger ce travail, trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Nous témoignons aussi notre reconnaissance à Monsieur I. BOUKHTACH, qui nous a aidés à l'élaboration de ce travail.

Que toute personne ait contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail, trouve ici ma profonde gratitude et ma sincère reconnaissance.

Résumé

Parmi les nouveaux polymères spécifiques aux panneaux solaires on trouve le PMMA. Ce polyméthacrylate de méthyle (PMMA) - ou verre acrylique - est particulièrement adapté aux applications photovoltaïques en raison de sa parfaite transparence, de sa résistance thermique, de sa légèreté et de sa durabilité. Utilisé comme substitut aux panneaux de verre, il concentre la lumière sur de fines bandes de silicium, ce qui contribue à augmenter l'efficacité du panneau et à réduire la quantité nécessaire de silicium.

Notre travail s'inscrit dans le cadre de trouver une bonne composition de matériaux organique qui assure l'efficacité des panneaux solaires. Dans ce cadre, nous avons exploré la miscibilité des différents mélanges de polymères PVC/PMMA préparés dans le 2-butanone. Pour cela, deux techniques expérimentales ont été utilisées : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR et le diffractomètre de rayon X DRX.

Mots clés : cellule photovoltaïque, PMMA, PVC, le 2-butanone, DRX, FTIR.

Summary

Among the new polymers specific to solar panels is PMMA. This polymethyl methacrylate (PMMA) - or acrylic glass - is particularly suitable for photovoltaic applications because of its perfect transparency, thermal resistance, lightness and durability. Used as a substitute for glass panels, it focuses light on thin strips of silicon, which helps to increase the efficiency of the panel and reduce the amount of silicon needed.

Our work is to find the right organic material composition that ensures the efficiency of solar panels. In this context, we explored the miscibility of the different mixtures of PVC / PMMA polymers prepared in 2-butanone. For this, two experimental techniques were used: the infrared spectroscopy with Fourier transform FTIR and the X-ray diffractometer DRX.

Keywords: photovoltaic cell, PMMA, PVC, 2-butanone, DRX, FTIR..

ملخص

من بين البوليمرات الجديدة الخاصة بالألواح الشمسية PMMA. يعتبر البولي ميثيل ميثاكريلات (PMMA) - أو الزجاج الأكريليكي - مناسباً بشكل خاص للتطبيقات الكهروضوئية نظراً لشفافيته المثالية ومقاومته الحرارية وخفته ومثابته. يستخدم كبديل للألواح الزجاجية ، فهو يركز الضوء على شرائح رقيقة من السيليكون ، مما يساعد على زيادة كفاءة اللوحة وتقليل كمية السيليكون المطلوبة.

يتمثل عملنا في إيجاد تركيبة المواد العضوية الصحيحة التي تضمن كفاءة الألواح الشمسية. في هذا السياق ، استكشفنا اختلاط الخلائط المختلفة من بوليمرات PVC / PMMA المحضرة في 2-بيوتانول. لهذا الغرض ، تم استخدام تقنيتين تجريبتين: التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء مع تحويل فورييه FTIR ومقياس حيود الأشعة السينية DRX.

الكلمات المفتاحية: الخلية الكهروضوئية ، PMMA ، PVC ، 2-بيوتانول ، DRX ، FTIR.

Glossaire

Liste des abréviations

AED	Analyse Enthalpique Différentielle.
DRX	Diffraction des Rayons X.
FTIR	Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier.
PE	Polyéthylène.
PET	Polyéthylène téréphthalate.
PEN	Polyéthylène naphthalate.
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle.
PP	Polypropylène.
PS	Polystyrène.
PVC	Polyvinyle chloride.

Liste des symboles

ΔC_p	Saut de la capacité calorifique.
ΔC_{p0}	Saut de la capacité calorifique pour un matériau totalement amorphe.
D	Paramètre de rigidité.
f	Fréquence.
h	Constante de Planck.
ΔH	Enthalpie de recouvrance.
ΔH_{cr}	Enthalpie de cristallisation.

ΔH_f	Enthalpie de fusion.
ΔH_0	Enthalpie de fusion d'un polymère totalement cristallin.
k	Constante de Boltzmann.
ΔS	Entropie d'activation.
t	Temps.
T	Température.
T_{cr}	Température de cristallisation.
T_f	Température de fusion.
T_{f2}	Température du deuxième pic endothermique de pré-fusion.
T_{fi}	Température du pic endothermique intermédiaire de pré-fusion.
T_g	Température de transition vitreuse.
T_{max}	Température au maximum.
ϵ_0	Permittivité du vide.
θ	Demi angle de déviation.
λ	Longueur d'onde.
τ	Temps de relaxation.
χ_{Cr}	Taux de cristallinité.
ω	Pulsation.

Table des matières

Introduction

Introduction générale	01
------------------------------	-----------

Chapitre I

Généralités sur la captation solaire, les polymères et leurs mélanges

I. Généralités sur la captation solaire.	03
I.1. Introduction	03
I.2. Les différents capteurs solaires	03
I.2.1. Les capteurs solaires thermiques	04
I.2.2. Les capteurs solaires photovoltaïques	05
I.2.3. Les capteurs hybrides photovoltaïques / thermiques (hpv/t)	07
I.3. Utilisation des polymères dans la couverture des capteurs solaires	08
II. Les polymères	08
II.1. Introduction	08
II.2. Consommation mondiale des matériaux polymériques	09
II.3. Consommation nationale des matériaux polymériques	10
II.4. Rappel et définitions	10
II.4.1. Les polymères	10
II.4.2. La liaison covalente	11
II.4.3. Interactions intermoléculaires	11
II.4.4. Le monomère	11
II.4.5. La macromolécule	11
II.4.6. Masse moléculaire	11

II.4.7. Degré de polymérisation	11
II.5. Classification des polymères	12
II.5.1. Classification selon leurs origines	12
II.5.2. Classification selon leurs structures	12
II.5.3. Classification selon leurs propriétés	12
II.5.4. Classification selon leurs morphologies	14
II.6. Mouvements moléculaires dans les polymères	14
II.6.1. Les transitions de phase dans les polymères	15
II.6.1.1. La transition vitreuse	15
II.6.1.2. Cristallisation	16
II.6.1.3. La fusion	16
III. Les Mélange de polymères	17
III.1. Historique	17
III.2. Structure de polymères blendes	17
III.3. Méthode d'élaboration du mélange de polymères	18
III.3.1. Malaxages à l'état fondu	18
III.3.2. Mélangeage en solution	19
IV. Conclusion	19

Chapitre II

Matériaux et technique expérimentales

A. Matériaux	20
I. Présentation des matériaux de notre étude	20
I.1. Le poly méthacrylate de méthyle	20
I.1.1. Synthèse du PMMA	21
I.1.2. Structure chimique du PMMA	21

I.1.3. Stabilité thermique du PMMA	21
I.1.4. Résistance photochimique	21
I.1.5. principales propriétés du PMMA et limites d'emploi	22
I.2. Le polychlorure de vinyle (PVC)	22
I.2.1. Synthèse du PVC	23
I.2.2. Structure chimique du PVC	24
I.2.3. Stabilité thermique du PVC	25
I.2.4. Résistance photochimique	25
I.3. Mélanges PVC/PMMA	26
I.3.1. Présentation des mélanges PVC/PMMA	26
I.3.2. Morphologie des mélanges PVC/PMMA	27
II. Elaboration des mélanges PVC/PMM	27
II.1. Matériaux et produits chimiques	28
II.1.1. Matériaux	28
II.1.2. Produits chimiques	28
II.2. Protocole d'élaboration des mélanges PVC/PMMA	28
B. Technique expérimentales	30
I. La Diffractométrie des Rayons X (DRX)	30
I.1. principe de la technique	30
I.2. protocole de mesure	31
II. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	32
II.1. principe de la technique	32
II.2. protocole de mesure	33
III. Conclusion	34

Chapitre III

Résultats et discussion

I. Introduction	35
II. Analyse des échantillons préparés par la Diffraction des Rayons X (DRX)	35
III. Etude de la miscibilité des mélanges par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	37
III.1. Caractérisation du PMMA	38
III. 2. Etude de la miscibilité des mélanges PVC et PMMA	40
III. Discussion	42
IV. Conclusion	44

Conclusion générale

Conclusion générale	45
----------------------------	-----------

Références bibliographiques

Références bibliographiques	47
------------------------------------	-----------

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1. Capteur solaire thermique	04
Figure I.2. Principe de la conversion photovoltaïque	06
Figure I.3. Capteur solaire hybride	07
Figure I.4. Produits à base polymères naturels	09
Figure I.5. Produits à base polymères synthétiques	09

Figure I.6. Consommation mondiale des matériaux polymériques	10
Figure I.7. Différentes architectures des polymères	13
Figure I.8. Comparaison des états amorphe et semi-cristallin	14
Figure I.9. Schéma de l'évolution des grandeurs thermodynamique (V ou H) en fonction de la température	16

Chapitre II

Figure II.1. Formule chimique du polyméthacrylate de méthyle (PMMA)	21
Figure II.2. Formule chimique du polychlorure vinyle (PVC)	24
Figure II.3. Protocole d'élaboration des mélanges PVC/PMMA	29
Figure II.4. Schéma de diffraction des rayons X sur les plans d'un réseau cristallin	31
Figure II.5. Vue du diffractomètre PROTO manufacturing	31
Figure II.6. Vue du dispositif CARY 600 (FTIR)	31

Chapitre III

Figure III.1. Spectrogrammes de DRX du PMMA après la dissolution dans le 2-butanone.	36
Figure III.2. Spectrogrammes de DRX des mélanges PVC/PMMA	37
Figure III.3. Spectres FTIR du PMMA après dissolution dans le 2-butanone	38
Figure III.4. Spectres de transmittance FTIR dans le domaine IR des mélanges PVC/PMMA	40
Figure III.5. Spectres d'absorption FTIR dans le domaine (1650-1850) cm^{-1}	41

Introduction générale

La transformation du rayonnement solaire en énergie dans toutes ses formes (thermique, électrique ou les deux) est assurée via des capteurs solaires. De ce fait, trois types de capteurs sont à distinguer, à savoir :

- Capteur photovoltaïque,
- Capteur thermique,
- Capteur hybride (photovoltaïque et thermique (PV/T)).

Habituellement, lorsqu'on parle de capteurs, les matériaux qui nous parviennent par l'esprit sont les matériaux semi conducteurs (silicium...). Mais, en réalité, la fabrication de cellules photovoltaïques par exemple, ne peut se passer de l'utilisation de matériaux polymères tels que l'éthyle vinyle acétate (EVA) pour l'encapsulation, le tedlar ...etc. L'idée de ce mémoire, c'est de contribuer à l'étude et la caractérisation d'un mélange de polymères, à savoir, le chlorure de polyvinyle (PVC) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui nous ont été fournis par le laboratoire LPM de l'USTHB, au sein duquel ces mélanges ont été élaborés lors de la préparation d'un mémoire de master [DER 15]. Ces mélanges pourraient éventuellement servir ou être utilisés dans la fabrication des cellules Photovoltaïques PV, avec des performances élevées et sans avoir recours à synthétiser de nouveaux matériaux.

Ainsi, l'utilisation abondante des matériaux polymères fait que leur étude en sciences des matériaux ainsi que dans d'autres études est particulièrement importante. Les mélanges de tels matériaux, pourraient donner naissance à de nouveaux matériaux aux propriétés nouvelles et intéressantes avec les moindres coûts [MZI20].

Le développement des matériaux plastiques ou polymères, a été essentiellement favorisé par 4 facteurs :

- ✓ Amélioration de la qualité du produit final(en particulaires pour les plastiques standard).
- ✓ Progrès des techniques de mise en forme
- ✓ Poursuite de la baisse de prix.
- ✓ Elévation et élargissement du niveau des connaissances et de développement à l'échelle industrielle.

Le travail présenté dans ce mémoire n'est qu'une modeste contribution à l'étude de l'impact du PVC (Polyvinyle chlorure) sur le PMMA (Polyméthacrylate de méthyle), qui constitue un matériau typique pour une utilisation dans la fabrication de panneaux solaires.

Ce manuscrit est présenté en trois chapitres :

- La première chapitre, consacrée à une étude bibliographique présente, les généralités sur les capteurs solaires, les polymères et les mélanges de polymères.
- Quant au deuxième chapitre, il a été réservé à la présentation des matériaux PVC, PMMA et de leurs mélanges ainsi qu'à la description des techniques expérimentales utilisées dans ce travail.
- Dans le troisième et dernier chapitre, les résultats des caractérisations que nous avons effectuées sont présentés et discutés.

Le mémoire se termine par une conclusion.

Chapitre I

Généralités sur la captation solaire, les polymères et leurs mélanges

I. Généralités sur la captation solaire.

I.1. Introduction.

Au même titre que l'eau et l'air, le soleil est à la base de la vie sur Terre, à laquelle il apporte chaleur et lumière. Inépuisable, disponible, non polluante, La terre reçoit une fraction de l'énergie solaire de l'ordre de $1.7 \cdot 10^{14}$ kW. L'énergie de 84 minutes d'ensoleillement sur la surface de la terre pourrait permettre la couverture des besoins énergétiques du monde sur la période d'une année [KAL09]. Le défi est de recueillir une part, même infime, de cette énergie calorifique et rayonnante.

Deux grandes technologies ont été identifiées pour en tirer le meilleur profit :

- d'une part le solaire photovoltaïque, qui transforme directement le rayonnement du soleil en électricité grâce à des panneaux formés de cellules de semi-conducteurs,
- d'autre part le solaire thermique qui capte la chaleur du soleil. La chaleur collectée est utilisée comme telle ou bien transformée en énergie mécanique, puis en électricité. Dans ce dernier cas, on parle de solaire thermodynamique.

Et afin de produire simultanément la chaleur et l'électricité, une autre technologie a été développée au cours des années soixante-dix en associant les deux types citées précédemment.

I.2. Les différents capteurs solaires.

I.2.1. Les capteurs solaires thermiques.

Coffre rigide et vitré à l'intérieur duquel une plaque et des tubes métalliques noirs (absorbeur) reçoivent le rayonnement solaire et chauffent un liquide caloporteur (eau/air)[ALI19].

La conversion de l'énergie solaire en énergie thermique repose sur le fait de piéger le rayonnement électromagnétique entre deux surfaces, qui sont : le vitrage et l'absorbeur. Ce dernier communique cette énergie au fluide caloporteur utilisé, que ce soit l'eau ou l'air. Les capteurs solaires plans se composent principalement des éléments suivants :

- Un vitrage : simple ou double en verre ou en polymère, sert à transmettre 80 à 95 % du rayonnement solaire à l'absorbeur.
- Un absorbeur : opaque en métal peint en noir qui a pour rôle d'absorber le rayonnement solaire puis le transmettre au fluide, cet absorbeur doit avoir un facteur d'absorption élevé, un pouvoir émissif aussi faible et une bonne conductivité thermique.
- Un ensemble de tubes ou une gaine : pour la circulation du fluide caloporteur, la circulation de ce fluide peut être naturelle ou forcée.
- Un isolant : pour limiter les pertes thermiques vers l'arrière et les côtés latéraux du capteursolaire, les isolants qui conviennent sont la laine de verre et les mousses polyuréthanes.
- Le boîtier : contient les éléments cités précédemment et celui-ci doit être résistant à la corrosion.

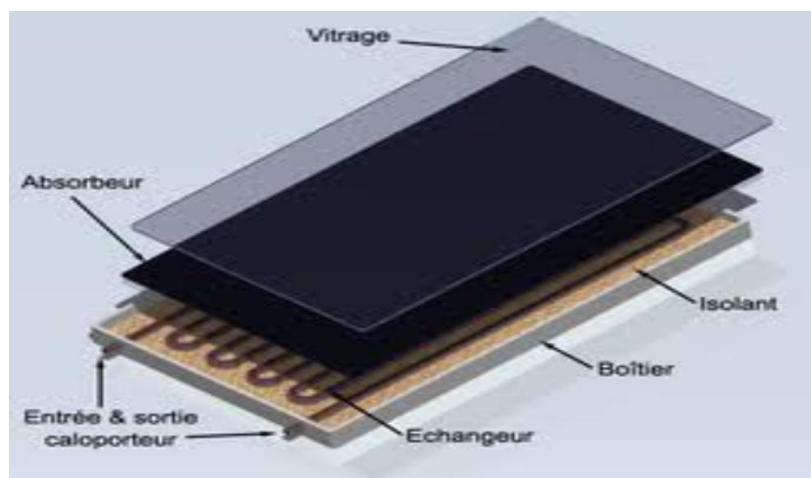


Fig.I.1. Capteur solaire thermique.[GHE18]

Les capteurs solaires thermiques peuvent être classés en deux groupes, à savoir:

- **Les capteurs solaires thermiques à eau:** Dans ces types de capteurs solaires, l'eau circule dans les tubes munis d'ailettes afin d'augmenter la surface d'échange. L'utilisation de l'eau comme agent thermique est favorisée grâce à grande une capacité calorifique, cependant il faut reconnaître qu'elle présente quelque inconvénient, tels que : la possibilité de gel pendant les nuits d'hiver ou bien le risque d'ébullition quand elle s'expose à la hausse de températures.
- **Les capteurs solaires thermiques à air:** Généralement, le conduit d'air est formé par deux surfaces parallèles : le verre et l'absorbeur. Contrairement à l'eau, l'air a une faible capacité calorifique ce qui conduit à augmenter les surfaces de captation. L'air ne présente pas le risque de gel ou d'ébullition, il est abondant et gratuit.

I.2.2. Les capteurs solaires photovoltaïques.

Le terme «photovoltaïque» souvent abrégé par le sigle«PV», à été formé à partir des mots «photo» un mot grec signifiant lumière et «Volta» le nom du physicien italien Alessandro Volta qui a inventé la pile électrochimique en 1800. L'effet photovoltaïque est la conversion directe de l'énergie solaire en électricité, été découvert en 1839 par le physicien français Alexandre-Edmond Becquer. L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites respectivement dopée de type n et dopée de type p. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau n diffusent dans le matériau p. La zone initialement dopée n devient chargée positivement, et la zone initialement dopée p chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone n et les trous vers la zone p. Une jonction (dite p-n) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones n et p, une diode est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la bande de valence dans la bande de conduction. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone rejoignent les trous de la zone p via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule [\[RNC02\]](#).

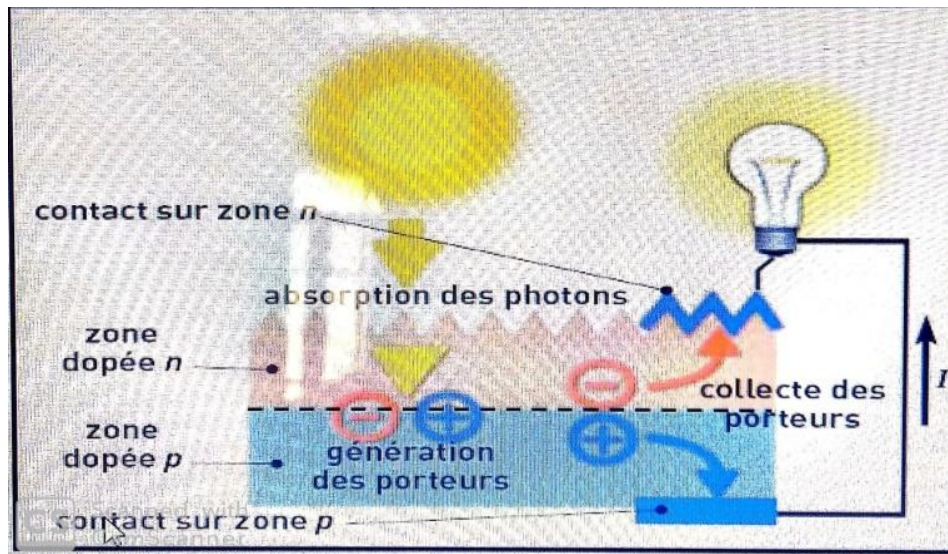


Fig. I.2.Principe de la conversion photovoltaïque [RNC02].

Les panneaux photovoltaïques sont composés de cellules solaires, ces éléments minces et plats, sont des composants optoélectronique, ils sont fabriqués à partir des matériaux semi-conducteurs qui possèdent des propriétés physique intermédiaire (Gap) entre les conducteurs et les isolants. Les composants principaux d'une cellule solaire sont [MAK12],[AMR06],[ABD15] :

- Verre : c'est du verre trempé avec une faible teneur en oxyde de fer pour assurer une bonne transmission.
- EVA : l'éthylène-acétate de vinyle,c'est une résine transparente, formée de chaînes de copolymères d'éthylène et de vinyle acétate, elle présente de grandes propriétés adhésives (bonne transmission optique, très faible taux d'absorption d'eau et une bonne résistivité électrique).
- Tedlar :il est constitué d'un polymère fluoré appelé polyvinyle fluoré(PVF) ou bien d'un plastique appelé(PET),il est utilisé en arrière du module.
- Cadre :qui sert à protéger les constituants suscités comme il facilite le transport et l'installation.
- La cellule solaire : est la base du module PV, elle est formée avec un ou plusieurs matériaux semi-conducteurs (homo-jonction ou hétérojonction) avec un dopage différent dans ces couches.

I.2.3. Les capteurs solaires hybrides.

Un capteur solaire hybride permet de convertir une partie de l'énergie solaire captée en électricité et de valoriser l'énergie thermique habituellement perdue sous forme de chaleur. Le concept consiste à superposer les deux fonctions énergétique électrique et thermique. Dans ce type de composant hybride, les cellules PV sont en contact avec un échangeur de chaleur dans lequel circule un fluide caloporteur [CHA14].

Les capteurs solaires hybrides sont composés d'une couche de verre, Un vide pour de la circulation du fluide, Le module PV utilisé est en silicium pour assurer un bon rendement, Absorbent, Tube pour le passage du fluide en spirale avec une seule entrée et une seule sortie, et un isolant.

Les capteurs hybrides photovoltaïque-thermique HPV/T peuvent être classés en deux groupes, à savoir :

- **HPV/T à air** : C'est un système de circulation d'air qui est installé sous le module PV, tout en permettant le refroidissement du module, l'air se réchauffe et sera utilisé pour le préchauffage intérieur ou la ventilation.
- **HPV/T à eau** : C'est un système de tubes prévus pour la circulation de l'eau et antigel, les tubes se trouvent derrière le module PV.

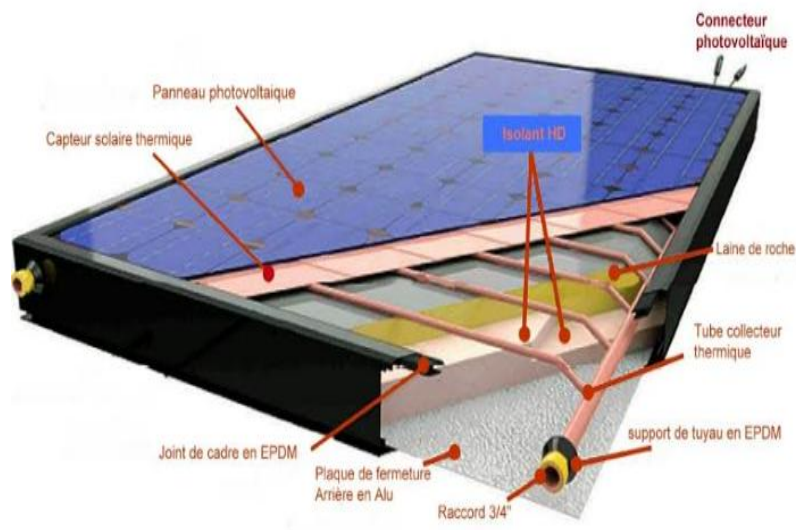


Fig. I.3. Capteur solaire hybride.

I.3. utilisation des polymères dans la couverture les capteurs solaires.

En raison de ses propriétés hautement souhaitables, transmission jusqu'à 91% du rayonnement solaire, le verre est le matériau de couverture le plus utilisé dans les systèmes solaires. Lorsque le verre présente un bon coefficient de transmission du rayonnement solaire donc il possède une faible teneur en fer. En ce qui concerne le verre utilisé pour la protection supérieure du module PV, il doit être du verre trempé et résistant aux sollicitations mécaniques et à l'humidité.

Mais le verre n'est pas entièrement satisfaisant pour l'utilisation comme couverture dans les capteurs solaires. Sa faible résistance aux chocs, le rend très sensible à la rupture. D'autres inconvénients existent et on peut citer, sa haute densité et sa mauvaise résistance aux contraintes thermiques. Les polymères ou plus précisément, les matières plastiques présentent beaucoup d'avantages par rapport au verre, d'après **Blaga[BLA78]**. Un avantage important est que leur densité étant inférieure à la plupart des autres matériaux, tout comme ils ont une résistance conséquente à l'érosion supérieure à celles des matériaux classiques[**CHE81**]. Le capteur solaire comprend des couvercles habituellement conçus par le verre en raison de ses propriétés, **Blaga[BLA78]** dans sa même étude a mentionné que dans de petites applications, la température requise pour le chauffage et le refroidissement de l'espace est modérée, de sorte que les plastiques peuvent être utilisés comme matériaux de construction de la plupart des composants du système solaire. Le même auteur a présenté dans son article la manière d'utiliser les plastiques dans les installations d'énergie solaire et a cité les matières plastiques couramment utilisés pour le vitrage dans les capteurs solaires que sont: le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA), le polycarbonate (PC)

En effet, plusieurs technologies utilisées aujourd'hui sont à base de matériaux polymères. Ainsi, la forte demande de ces matériaux pour des applications diverses a conduit à la synthèse d'une large gamme de polymères aux propriétés spécifiques. Dans la suite nous présentant des rappels de quelques généralités sur les polymères et leurs mélanges.

II. Les polymères.

II.1. Introduction.

Les matériaux polymères (ou matières plastiques) représentent une classe de matériaux de plus en plus importante par rapport aux métaux et aux céramiques. Avant la découverte de la

synthèse des polymères au début du 20^{ème} siècle les matériaux polymères utilisés anciennement sous formes naturelles (bois, résines, fibres). Un développement remarquable, surtout pour les thermoplastiques, a été observé à partir de 1926 avec les travaux du chimiste allemand Staudinger. Celui-ci mit en évidence, lors de ses investigations, que les matières plastiques sont effectivement formées de longues chaînes moléculaires, appelées macromolécules. Ce concept constitue encore aujourd'hui la base scientifique de l'étude systématique des matières plastiques. Une nouvelle impulsion importante pour le développement des matières plastiques survint à partir du milieu des années 1950 avec la conversion d'une matière première, le charbon, en dérivés pétrochimiques. Les principaux thermoplastiques dérivés sont le polypropylène (PP), le polyéthylène (PE), le polystyrène (PS), le poly(chlorure de vinyle) (PVC) et polyméthacrylate de méthyle (PMMA). A partir de cette découverte, ces matières ont pu être produites d'une manière plus économique.

Les matières plastiques importantes à l'échelle industrielle correspondent à 30 ou 40 types de polymères différents, proposés selon 13 000 combinaisons et sous 25 000 marques commerciales environ [EHR 00]. D'une grande variété, ces matériaux ont rapidement envahi tous les domaines industriels. Notons qu'une grande partie des matières plastiques a la capacité d'être recyclée diminuant ainsi leur impact sur l'environnement.



Fig. I.4. Produits à base polymères naturels.



Fig. I.5. Produits à base polymères synthétiques.

II.2. Consommation mondiale des matériaux polymères.

Les matériaux polymériques (ou plastiques) sont les matériaux les plus fabriqués par l'industrie et occupent la troisième (3) place désormais après le ciment et l'acier [GEY17]. Dû à

la croissance rapide de sa production des matériaux polymériques. la production mondiale des matériaux plastiques en 2017 a atteint 350 millions des tonnes [PLA18].

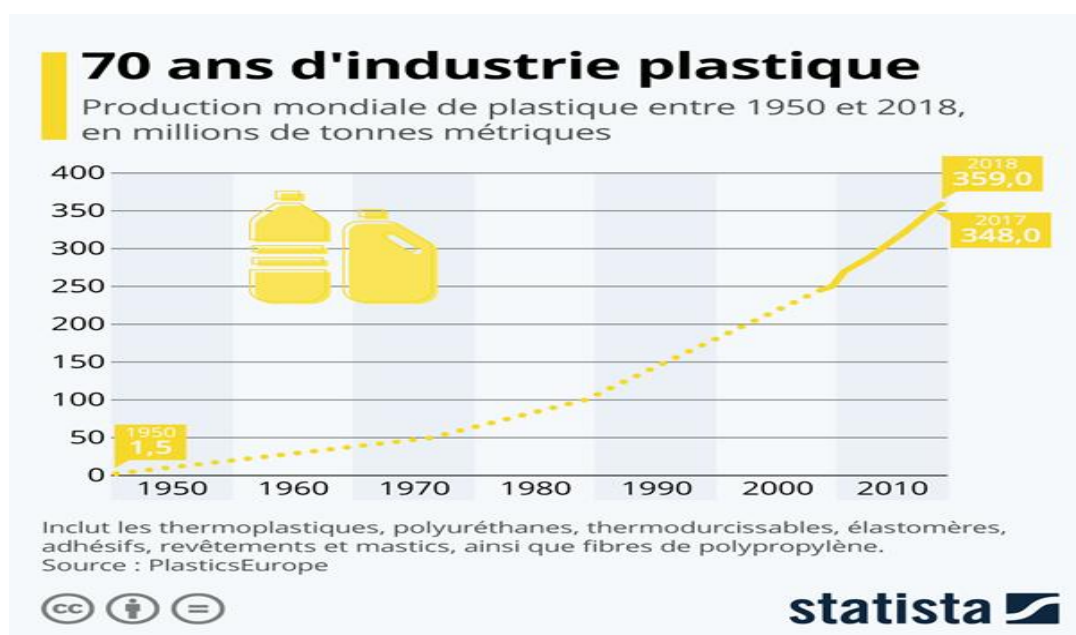


Fig. I.6. Consommation mondial des matériaux polymériques.

II.3. Consommation nationale des matériaux polymériques.

L'Algérie est classée le 2ème importateur de matières plastique en 2015 en Afrique et Moyen-Orient, d'importations de 817kt, sous leurs formes primaires. L'augmentation des importations de matières premières plastique de 13% par an entre 2007 et 2015. Elle est également le plus grand importateur de technologies de l'emballage sur le continent africain, en 2012 les importations ont évolué de 149 millions d'euros à 229 millions d'euros en 2016.

II.4. Rappels et définitions.

II.4.1. Les polymères.

sont des substances macromoléculaire formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base appelées monomères. les atomes sont associées par des forces de cohésion chimique (liaison covalente) dans une macromolécule, ce dernier peut également être physiquement liées les unes aux autres ou chimiquement liées comme le cas des macromolécules réticulées [CHA08].

II.4.2. La liaison covalente.

Est une liaison chimique forte. Elle correspond à la liaison entre deux atomes se caractérisant par la mise en commun des électrons provenant séparément de chacun d'eux. La liaison est la base de la formation de la chaîne carbonée d'un polymère. L'énergie varie entre 100 à 450 kJ/mol.

II.4.3. Interactions intermoléculaires.

Les forces intermoléculaires sont des forces d'attraction entre les molécules, ces dernières sont plus faibles que celles des liaisons covalentes (liaisons fortes). Les trois types d'interactions intermoléculaires qui assurent la cohésion des liquides et des solides moléculaires sont : les interactions de Van der Waals, la liaison hydrogène, l'interaction ion-dipôle.

II.4.4. Le monomère.

C'est l'unité de base de formation des macromolécules, elle est la substance qu'elle est convertie en motif de répétition de séquence de polymère et elle est capable de former des liaisons covalentes avec une séquence de molécules additionnelles semblables ou non dans la réaction de formation de polymère adaptée utilisée pour le procédé particulier.

II.4.5. La macromolécule.

L'assemblage d'un grand nombre de monomères forme les macromolécules. La dimensionnalité d'une macromolécule est directement liée au nombre de liaisons covalentes établies avec ses voisins. L'entrelacs des macromolécules ainsi formées donne naissance à un matériau polymère.

II.4.6. Masse moléculaire.

Les différences de poids moléculaire peuvent être principalement attribuées à des différences du nombre de monomères. Ainsi, les chaînes moléculaires n'ont pas la même longueur, l'obtention de macromolécules de masses moléculaires différentes.

II.4.7. Degré de polymérisation.

Noté (dp) est le nombre des unités monomères dans la chaîne de polymère. Lorsque (dp) est inférieur à 30, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur à 30, c'est un polymère.

chaînes polymériques auront donc des tailles et des masses moléculaire très importants pouvant dépasser 10^6 g/mol.

II.5. Classification des polymères.

Il est possible de classé les polymères selon différents critères; leurs structures, leurs propriétés thermiques et mécaniques, leurs morphologies...

II.5.1. classification selon leurs origines, on distingue:

- **polymères naturels** sont obtenus à partir de sources végétales ou animales, ils sont sous forme de fibres végétales comme: le bois, le papier, le coton, le latex.... Ou animales comme le cuir, la soie et le laine.
- **polymères artificiels** : sont des dérivés des polymères naturels (caoutchouc réticulé par soufre).
- **polymères synthétiques** : sont entièrement fabriqués par l'homme à partir de molécules monomères qui n'existent pas dans la nature. Les structures réalisées par la synthèse (polymérisation) sont souvent proches de celles des polymères nature (PVC, PE ...).

II.5.2. Classification selon leurs structures.

La structure des macromolécules est un critère important de classement des polymères, comme suit :

- Selon le motif ou l'unité de répétition, les polymères sont classifiés en :
 - a) Homopolymère** : constitué de motifs monomères tous identiques. Ex: polychlorure de vinyle (PVC), polyméthacrylate de méthyle (PMMA).
 - b) Copolymère** : constitué de motifs monomères différents. Ex : styrène-butadiène (sigle SBR, en anglais : styrene-butadienerubber)
- Selon l'organisation de la macromolécule, des polymères d'architectures différentes peuvent être obtenus :
 - a) Polymères linéaires** : Les polymères à molécules linéaires sont formés de longues chaînes moléculaires dont le squelette est composé d'atomes de carbone ou de groupements d'atomes attachés par des liaisons covalentes ; le monomère possède dans ce cas deux extrémités. Ce genre de structure est soluble dans un certain nombre de solvants organiques. Ex:Le polystyrène (PS), polyaramide (PA).

b) Polymères ramifiés : Dans ce type de polymères généralement amorphes, certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale; ils ne présentent donc pas un ordre à longue distance. **Ex :** polyéthylène (PE)

c) Polymères réticulés:Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents. **Ex:** le polyvinylpolypyrrolidone (PVPP).

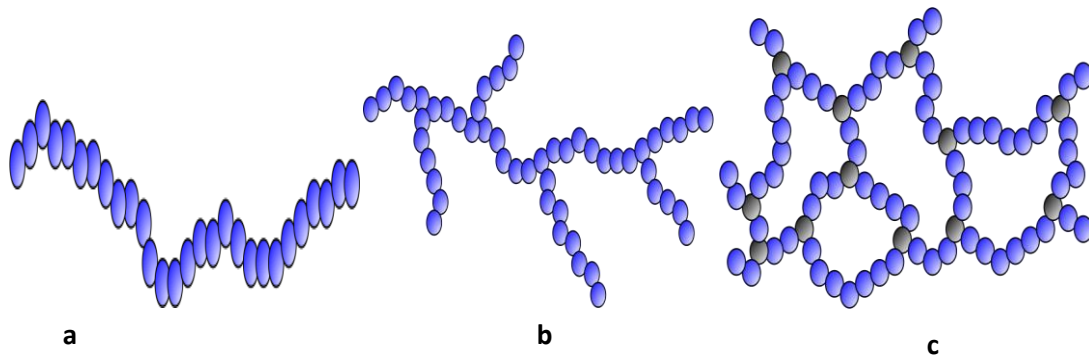


Fig. I.7 .Différentes architectures des polymères :a) Polymères linéaires, b) Polymères ramifiés, c) Polymères réticulés.

II.5.3.classification selon leurs propriétés.

On peut classer les polymères selon le facteur de température en deux familles :

a) les thermoplastiques : à faible élévation de la température les polymères sont passons de l'état rigide à l'état fondu, du structure amorphe (polystyrène, polyméthacrylate de méthyle,...), ou semi cristallin (polyéthylène, nylon,...) [MZI20].

b) les thermodurcissables : Une augmentation de température entraîne le durcissement du matériau, en lui conférant sa structure définitive, de façon irréversible. Dans cette famille, les polymères produits par la transformation irréversible sont même si la chaleur n'est pas indispensable (Epoxy, Polyuréthannes).

c) les élastomères : sont des polymères qui ont des propriétés élastiques réversibles. Dans les propriétés mécaniques les polymères possèdent aussi des propriétés physiques (l'effet de la densité, la température de fusion, et la température vitreuse qui sont modifie par l'architecture moléculaire) [JAL13].

II.5.4. Classification selon leurs morphologies :

La morphologie désigne généralement la structure du polymère à l'échelle microscopique. On rencontre généralement soit des polymères amorphes, soit des polymères semi cristallin [ZAI13].

a) amorphe : Il est caractérisé par l'absence d'ordre à longue portée. Au niveau macroscopique, cet état confère à ces systèmes une apparente homogénéité responsable de leur transparence à la lumière visible [RON11]. Ces polymères n'ont pas de point de fusion, ils sont caractérisés par une température de transition vitreuse T_g . Ex: polycarbonate (PC), polystyrène (PS), polyméthacrylate de méthyle (PMMA)..

b) semi cristallin : La morphologie de ce type de matériaux est unique dans la nature de par la coexistence de deux phases : cristalline et amorphe. Le polymère possède des zones ordonnées distribuées dans une matrice amorphe, caractérisée par des températures de transition vitreuse T_g et de fusion T_f .

A l'état macroscopique, la morphologie d'un matériau semi-cristallin est caractérisée par le taux de cristallinité. Ex Polyéthylène téréphtalate (PET), polypropylène (PP), nylon.



Fig. I.8. Comparaison des états amorphe et semi-cristallin

II.6. Mouvement moléculaire dans les polymères.

Dans un polymère, il peut se produire quatre catégories de mouvements moléculaires :

- 1- Translation de molécules entières qui permet l'écoulement.
- 2- Flexion et torsion combinée de segments (40 à 50 atomes) de carbone de molécules qui conduisent à l'élasticité du matériau (force de rappel).

- 3- Mouvement de quelque atome le long de la chaîne principale ou à côté des groupes fonctionnels.
- 4- Vibration des atomes autour de leur position d'équilibre cependant, les atomes n'ont pas des positions d'équilibre régulier au sein du polymère amorphe contrairement aux mailles cristallines.

Les mouvements sont classés par énergie d'activation décroissante. Les propriétés thermiques des polymères reliées à la conductivité thermique et au coefficient de dilatation linéique qui est fonction de type des liaisons qui assurent la cohésion des atomes ou des molécules du matériau. Ces propriétés thermiques des polymères sont très importantes pour leurs diverses utilisations. L'étude de la variation de la propriété physique des matériaux en fonction de la température relève d'approches macroscopiques du comportement des matériaux, cette propriété conduisant à des considérations thermodynamiques liées aux phénomènes de transport et de relaxation.

II.6.1. les transitions de phase dans les polymères.

II.6.1.1. la transition vitreuse.

Une caractéristique commune à l'ensemble des matériaux amorphes (polymères, verres...) est l'existence d'une température dite de transition vitreuse. Lorsque le polymère est refroidi depuis son état liquide, du fait qu'il est constitué de longues chaînes enchevêtrées, il ne peut, ou qu'en partie, cristalliser lorsque sa température descend en dessous de celle de fusion T_f . La phase amorphe entre donc dans l'état du liquide surfondu. Si le refroidissement se poursuit, on atteint une température, dite de transition vitreuse, T_g , où la forte viscosité du polymère bloque les réarrangements des atomes qui permettrait d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Les polymères amorphes peuvent donc être :

- **À l'état vitreux** : pour des températures inférieures à T_g le matériau apparaît dur et parfois fragile. La cohésion du matériau est assurée par les liaisons faibles (Van Der Waals, hydrogène, etc.).
- **À l'état caoutchoutique**, le matériau paraît mou et se comporte à haute température comme un liquide visqueux. Sa viscosité est fortement influencée par la longueur des chaînes [CHL15].

Le passage de la température de transition vitreuse, ces temps de relaxation vont brusquement augmenter, ce qui empêchera les groupements importants de bouger (mécanismes de relaxation α). donc dans un état hors équilibre «piègera» le matériau amorphe.

A plus faibles températures : il n'existera pas des vibrations ou des rotations de faibles amplitudes correspondant au mécanisme de relaxation β (les mouvements moléculaires vont être réduits). Le matériau sera comme figé tant que ses temps de relaxation seront importants (A très basse température).

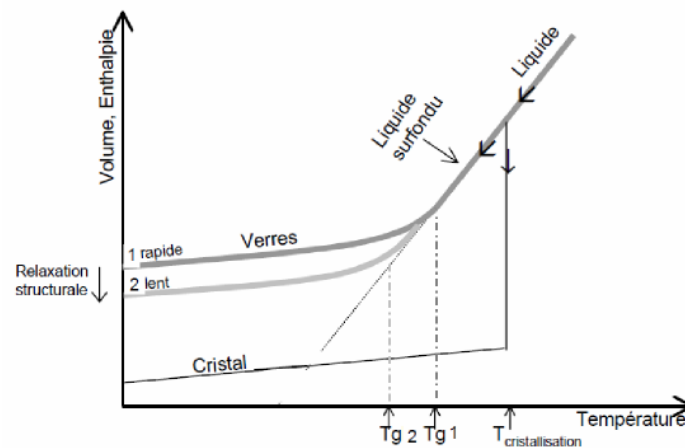


Fig. I.9. Schéma de l'évolution des grandeurs thermodynamique (V ou H) en fonction de la température [LAH09].

II.6.1.2. La cristallisation.

La variation de température de certains polymères détermine l'état cristallin. C'est la diminution de température de polymères qui provoque une variation marquée de leur volume massique. cette dernière correspond à la réorganisation de l'agencement des chaînes qui passent d'une disposition caractéristique de l'état liquide (agitation thermique forte, longue distance absence) à celle caractéristique de l'état cristallin (plus faible agitation thermique, distance courte). dans ce cas de changement d'état, le polymère est en état surfondu (le polymère doit se trouver à une température inférieure à cette température de fusion, mais supérieure à sa température de transition vitreuse) [MZI20].

La température de cristallisation c'est la température à laquelle se produit ce changement si :

- Le polymère en cristallisant, son énergie diminue (la chaleur de cristallisation doit alors être dissipée pendant le refroidissement).
- La vitesse de refroidissement n'est pas trop rapide, ce qui fait intervenir l'aspect cinétique de la cristallisation[MAN04].

II.6.1.3. La fusion.

La discontinuité des fonctions enthalpie ou volume spécifique qui définissent l'état du matériau ce provoque par l'augmentation de la température. [AMA06 .DOU07].

Ce changement se produit à une température de fusion T_f à laquelle, il y a disparition totale des zones cristallines par destruction des liaisons intermoléculaires (liaisons faiblesse type Van Der Waals).lorsque le polymère est chauffé les petites lamelles cristallines sont les première à fondre et les lamelles épaisses fondent a plus haute température.

III. Les mélanges de polymères.

III.1. Historique.

En 1931 ,le PVC a été commercialisé et mélangée avec l'acrylique (utilisé comme un modificateur de résistance aux chocs pour recouvrir les câbles)ont été brevets en 1936 par Fikentscher et Schmidt[FIK36].ce derniers son mélanger avec NBR en 1937 déposée par Ernst Badum ,ils sont publié comme des premiers mélanges thermoplastique commerciaux au sens moderne du terme en1942[ERN42,UTR95].La prochaine étape majeure a été la mise au point de mélanges de PVC avec du caoutchouc chloré, CR, en 1941,puis dix ans plus tard, avec de l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)[PAR51,UTR95].Il a été démontré qu'un nombre important de structures polymères variées présentent une miscibilité avec le PVC [NAK95, RUS03].

III.2. Structure des polymères blends.

Le mélange de polymères est un mélanges d'au moins de deux polymères de différentes natures obéissant à des systèmes pluriphases.lastructure du mélange dépendra de leur composition et des conditions de transformation. [BOU11]

La miscibilité du mélange dépend à la masse molaire des polymères, leurstructure, leur technique et des conditions de mélangeage, les forces spécifiques et les forces dispersives de Van der Waals, aux interactions dipôle/dipôle, dipôle/molécules polarisables.

La miscibilité est une notion qui amène à donner les définitions des différents degrés de miscibilité qui traduisent en quelque sorte le potentiel d'affinité et d'interprétation des chaînes macromoléculaires au niveau microscopique, elle peut être totale, partielle ou nulle.

Les différents degrés de miscibilités sont:

- a) **Mélange de polymères miscibles** : le mélange miscible c'est pour lequel l'homogénéité se prolonge vers le niveau moléculaire de sorte qu'il n'y ait aucune séparation de phase. Les polymères pouvant développer des interactions chimiques auront une plus forte probabilité d'être miscibles (particulier). La composition de mélange de polymères miscibles comme un seul polymère dont les caractéristiques dépendent de celles des polymères purs constituant le mélange.
- b) **Mélange de polymères non miscibles** : un mélange non miscible présente deux phases distinctes. Pour les polymères non miscibles, on a souvent une phase dispersée dans une autre.
- c) **Mélange de polymères partiellement miscible** : Les mélanges partiellement miscibles ne présentent des structures homogènes que sur une certaine plage limitée de concentrations; en dehors de cette plage de concentration, une séparation de phases se produit et les phases sont plus riches en termes de l'un des composants du mélange [THO14].

III.3. Méthodes d'élaboration des mélanges de polymères.

Un mélange polymérique peut être obtenu par mélangeage d'au moins deux polymères chimiquement différents, soit thermiquement par malaxage à l'état fondu, soit en solution, par leur solvatisation dans un solvant approprié.

III.3.1. Malaxages à l'état fondu.

Cette opération est toujours réalisée dans une extrudeuse où les deux constituants sont chauffés à une température supérieure à la température de fusion la plus élevée des deux polymères. Les matériaux seront alors assez mous pour qu'on puisse les mélanger comme des pâtes à gâteau [AOU11].

III.3.2. Mélangeage en solution.

La préparation des polymères en solution est réalisée à partir des solutions des polymères dans un même solvant. Le mélange peut être récupéré à partir de la solution par précipitation ou par évaporation du solvant. Cette méthode est utilisée dans l'étude académique à l'échelle de laboratoire [HFK05]. Les conditions de séchage (pression, température, taux d'humidité...) sont des facteurs très importants et qui influent énormément sur la qualité du produit fini.

IV. Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons présenté un rappel bibliographique sur les polymères et leurs mélanges, les différents capteurs solaires, l'utilisation des polymères dans les capteurs, et leurs composants. Dans le chapitre 2, nous étudierons les matériaux polymères (PVC/PMMA) et les techniques expérimentales que nous avons utilisées dans notre étude.

Chapitre II

Matériaux et Techniques Expérimentales

A. MATERIAUX

I. Présentation des matériaux de notre étude.

I.1. Le poly méthacrylate de méthyle.

Le polyméthacrylate de méthyle, fréquemment abrégé en PMMA, de l'anglais PolymethylMethacrylate, est un polymère thermoplastique hautement transparent, obtenu par polymérisation du monomère méthacrylate de méthyle. Sa transparence, son aspect visuel et sa résistance aux rayures font que le PMMA peut être considéré comme une alternative légère au verre. Il est parfois appelé verre acrylique [KAL14].

Le PMMA a été produit pour la première fois en 1933, par la société Röhm and Haas. Les plus grandes marques de PMMA sont Altuglas, Plexiglas et Diakon[REA12]. Il est utilisé essentiellement dans les industries chimiques et biomédicales, les applications de vitrage et pour la fabrication des aquariums géants et des peintures à l'eau [SOP09]

I.1.1. Synthèse du PMMA.

En 1877 les chimistes allemands Fittig et Paul ont découvert le procédé de polymérisation qui transforme le méthacrylate de méthyle en poly méthacrylate de méthyle. Le méthacrylate de méthyle (MAM) se polymérise par une polymérisation radicalaire en chaîne ou par une polymérisation anionique en milieu anhydre. La polymérisation du PMMA se fait selon trois procédés classiques; par coulée, en suspension et en masse[FRA13]:

- La polymérisation par coulée permet d'obtenir des plaques de forte épaisseur, à parfait état de surface, entre deux plaques de verre.
- Les deux autres procédés, suspension et masse, permettent d'obtenir des granulés et des plaques extrudées.

I.1.2. Structure chimique du PMMA.

Le PMMA est constitué de l'unité ($C_5O_2H_8$), le PMMA peut être atactique, isotactique ou syndiotactique. C'est un polymère non toxique

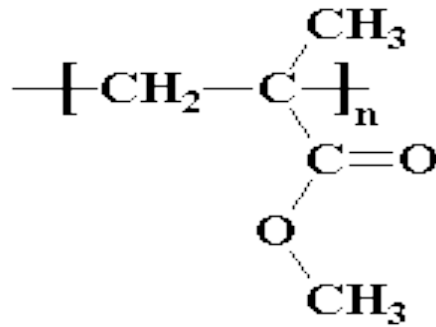


Fig.II.1. Formule chimique du poly méthacrylate de méthyle (PMMA)

I.1.3. Stabilité thermique du PMMA.

Beaucoup d'études ont été consacrées à la dégradation thermique du PMMA et ont montré qu'il se dépolymérise à 99 % en libérant le monomère (MAM). Les études les plus récentes permettent une bonne interprétation des phénomènes observés et ont montré que la dégradation thermique du PMMA polymérisé par voie radicalaire se déroulerait en trois étapes [KAS86]. Le PMMA synthétisé par voie anionique ou stabilisé lors du procédé de synthèse, se dégraderait directement par scission aléatoire de la chaîne polymérique [COQ95].

Malgré les nombreuses études effectuées sur la dégradation thermo-oxydante du PMMA, les mécanismes de dégradation du PMMA sous air sont comparativement moins bien connus que sous atmosphère inerte. L'oxygène jouerait un rôle de stabilisant sur les radicaux issus des scissions tête-tête, lors de la première étape de dégradation [LAA05, KAS86, MAN(88,89,91), FER03, HOL01, SON92].

I.1.4. Résistance photochimique.

Il a été montré que l'existence des facteurs tels que la tacticité, les groupements de bout de chaîne, la concentration en co-monomères, le rapport du mélange, le poids moléculaire initial et la microstructure des chaînes, influencent la vitesse et le taux de dépolymérisation. Donc la

présence du group α -méthyle permet au PMMA de ne pas subir la dégradation chimique et photochimique.

I.1.5. Principales propriétés du PMMA et limites d'emploi.

- Le PMMA est le plus transparent de tous les plastiques ; il est plus transparent que le verre ordinaire, même en forte épaisseur, laissant passer 92 % de la lumière en plaques de 3 mm.
- Ses qualités visuelles de coloration et de fini de surface, dur, lisse, brillant sont excellentes.
- propriété optique exceptionnelle (transmission lumineuse supérieure à celle du verre, transparence, limpidité, brillance). Indice optique de 1,49
- Ses caractéristiques mécaniques, surtout la rigidité et la stabilité dimensionnelle sont bonnes.
- L'absorption d'eau est faible.
- La tenue aux UV et la résistance au vieillissement sont supérieures à celles de nombreux plastiques.
- Les propriétés de conduction de la lumière le long de fil ou joncs sont exceptionnelles (fibres optiques courtes).
- La densité est de 1,17 à 1,20, ce qui est beaucoup plus léger que le verre.
- Toutes les opérations ultérieures à froid ou à chaud, comme le cintrage, le pliage et le thermoformage, le coupage au laser, le collage aux cyanoacrylates, le soudage aux solvants type chlorométhane, sont facilitées.
- Le PMMA peut prendre de nombreuses formes diverses, essentiellement feuilles, plaques, produits moulés, mais aussi tubes, films, monofilaments, tiges, etc.

Les limites d'emploi sont les suivantes :

- fragilité ;
- sensibilité à la rayure mais possibilité de repolir, sensibilité à l'entaillage ;
- inflammabilité ;
- faible tenue en température, de 85 à 160 °C (température de transition vitreuse, 105 °C) ;
- faible résistance aux hydrocarbures et aux solvants ;
- technicité requise pour l'injection et l'extrusion ;

I.2. Le polychlorure de vinyle (PVC).

Le poly (chlorure de vinyle), dont le symbole international PVC découle de l'appellation anglaise « Poly Vinyl Chloride », est une matière thermoplastique amorphe ou faiblement cristalline, de synthèse composée de carbone, d'hydrogène et de chlore. Le carbone et l'hydrogène proviennent du pétrole (43 %) tandis que le chlore est originaire du sel (57 %) [ZDE 07]. Le PVC est le deuxième plastique le plus largement utilisé au monde. Il est obtenu par polymérisation radicalaire en bloc ou en suspension de chlorure de vinyle [CHE96].

Dans l'industrie, il existe quatre types de PVC :

- Le **PVC rigide**, principalement utilisé dans le bâtiment pour la confection des canalisations ou des fenêtres.
- Le **PVC expansé**, plus connu sous le nom Forex, principalement utilisé pour la fabrication d'enseignes.
- Le **PVC souple** qui sert à fabriquer certains revêtements de sol
- Les **films de PVC** comme le film étirable ou les films adhésifs utilisés dans le marquage publicitaire.

I.2.1. Synthèse du PVC.

Le PVC est une production de la réaction de polymérisation du monomère chlorure de vinyle de formule semi-développée : $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ (gaz incolore, liquide à -14°C sous une pression de 4 bars). Le chlorure de sodium (source marine ou minérale) est la matière première principale utilisée dans la fabrication de ce monomère. Il existe plusieurs procédés industriels de polymérisation du chlorure de vinyle monomère:

- **La polymérisation en suspension**: consiste à disperser le monomère de chlorure de vinyle en fines gouttelettes dans de l'eau ensuite, à activer la réaction par des amorceurs solubles dans le monomère. En fin de polymérisation, on obtient des grains de PVC (de diamètre moyen d'environ 120 à 150 μm) en suspension dans l'eau. Cette méthode est la plus utilisée aujourd'hui dans la synthèse du PVC (environ 80% des cas).

- **La polymérisation en émulsion**: La réaction a lieu en milieu aqueux où le monomère est maintenu en émulsion à l'aide d'agents tensioactifs du type savon. Par ce procédé, on forme une émulsion stable constituée de particules de dimensions comprises entre 0,1 et 1 μm appelée *latex*. Après passage dans des sécheurs atomiseurs, on obtient des grains de PVC ayant la forme de sphères creuses (céno-sphères) de faible diamètre (10 à 100 μm) qui peuvent être

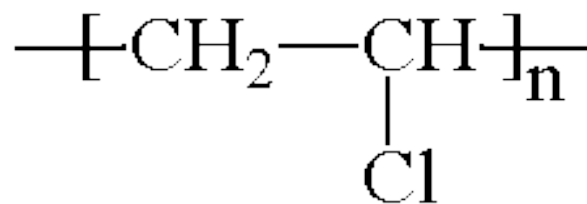
classifiées et broyées. C'est la deuxième méthode utilisée après la polymérisation en suspension (environ de 12%) [ANT98].

- **la polymérisation en masse** : Ce procédé consiste à polymériser le monomère en l'absence totale d'eau et d'agent dispersant. (environ de 8%) [ANT98].

Les résines de poly(chlorure de vinyle) ne sont jamais utilisées telles quelles. Pour être mises en œuvre correctement, elles nécessitent d'être formulées, c'est-à-dire de recevoir l'ajout d'adjuvants qui vont, d'une part, éviter une décomposition du polymère par déhydrochloruration comme les stabilisants [ANN13] et, d'autre part, assurer un bon écoulement dans les appareils de transformation comme les lubrifiants. D'autres adjuvants vont être incorporés pour obtenir des propriétés particulières de l'objet fini telles que souplesse on parle des plastifiants. De plus les colorants, ajoutés à faibles doses permettent d'obtenir une gamme de coloris très étendue.

I.2.2. Structure chimique du PVC.

Historiquement, le monomère de chlorure de vinyle est produit par réaction entre l'éthylène et du chlore gazeux mais de nos jours, on peut faire réagir de l'acétylène avec de l'acide chlorhydrique en présence d'oxygène. Le produit intermédiaire de cette réaction, qui est le dichlorométhane, se transforme en chlorure de vinyle sous l'effet de la chaleur [BAR07]. D'où la réaction de polymérisation du chlorure de vinyle monomère par voie radicalaire donne naissance à des macromolécules linéaires de masses moléculaires moyennes souvent comprise entre 100 000 et 200 000 g/mol avec une masse moléculaire moyenne en nombre de 45 000 à 64 000 g/mol. Donc la formule générale de PVC issue de la répétition du monomère ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$).



figII.2. Formule chimique du polychlorure vinyle (PVC)

La stabilité dimensionnelle de la structure PVC dépend de son taux de cristallinité se limite généralement à 10-15%. Néanmoins il est amorphe ou semi-cristalline[[TRO96](#)],il peut être isotactique, syndiotactique ou atactique[[ROS16](#)].

I.2.3. Stabilité thermique du PVC.

La stabilité de PVC est nettement inférieure à celle de composés de structure similaire [[STA53,ASA6](#)].La molécule du PVC est sensible à l'action de la chaleur, à partir d'un certain niveau. Cette action combinée à celle de l'oxydation et de la lumière peut conduire à un dégagement d'acide chlorhydrique puis à l'apparition d'une teinte jaunâtre, brunâtreAux températures requises pour son traitement et sa fabrication à l'état fondu et aux températures nécessaires à sa transformation, le PVC subit des changements chimiques et une dégradation par déshydrochloration[[MIN66, OWE12, WYP15, YU 16](#)]. la liaison carbone-chlore est la plus labile dans la structure du PVC et constitue la principale raison de la faible stabilité thermique du PVC,qui été attribuée par de nombreux chercheur.Présence de segments structuraux thermiquement labiles [[AYR74, BRA75, ROG92, XIE94, BAC95, STA02,VAN07, YU 16](#)]. En général, le premier processus de dégradation thermique de PVC, qui se produit à basse température, consiste principalement en une déshydrochloration[[MON91, PET99, YAN02](#)].

Plusieurs matériaux à base de PVC ont été préparés par la méthode en solution, Les méthodes de mise en solution se fait à basses températures qui sont nettement inférieures à celles utilisées pour la méthode de fusion, et c'est En raison de la faible stabilité thermique de ce polymère [[UTR14](#)].

I.2.4. Résistance photochimique.

Qu'ils soient purs ou composites, afin d'assurer l'utilisation à long terme des polymères, leur résistance doit être déterminée (limitée au vieillissement chimique ou photochimique)[[MZI20](#)]

Compte tenu des précautions spéciales prises tant au stade de la formulation qu'à celui de la transformation, les compositions à base de PVC présentent une bonne tenue au vieillissement naturel, qui peut être encore améliorée par l'addition d'agents de protection

anti-UV et le choix de colorants ou pigments sélectionnés en vue d'utilisations particulières [DJO 07].

I.3. Mélanges PVC/PMMA.

I.3.1. Présentation des mélanges PVC/PMMA.

La miscibilité du PVC avec le PMMA est le paramètre principal de la variation des propriétés des mélanges PVC/PMMA, ces mélanges peuvent être des matériaux monophasiques ou multiphasiques, selon les conditions et la méthode de préparation (température, concentration, composition...). Cet état de l'art est emprunté de la thèse de T.MZIR [MZI20]

La miscibilité du mélange PVC/PMMA a été étudiée. Des expériences utilisant la viscosimétrie et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont montré que les mélanges PVC / PMMA sont miscibles. La miscibilité des mélanges PVC/PMMA est expliquée en termes d'interactions donneur-accepteur entre les atomes de chlore (une espèce accepteur faible) du PVC et les atomes d'oxygène (une espèce donneuse) du PMMA et du PEO [RAM02]. La caractérisation physico-chimique des mélanges PVC/PMMA obtenus par malaxage thermique, en absence et en présence de plastifiant, effectuée par analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) et spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), a montré que les deux polymères étudiés sont miscibles jusqu'à un taux de 60% en poids de PMMA [BEL01, BEL03]. Des résultats similaires ont été obtenus par Dixit et al [DIX09]. Cette miscibilité est due à une interaction spécifique du type liaison hydrogène, mise en évidence par la spectroscopie Infra rouge à transformée de Fourier (FTIR), entre le groupement carbonyle (C=O) du PMMA et l'hydrogène du groupement (CHCl) du PVC [BEL01, BEL0]. L'étude de la dégradation thermique des mélanges PVC-PMMA rigides et plastifiés a montré que le PMMA exerce un effet stabilisant sur la dégradation thermique du PVC, se traduisant par un ralentissement de la deshydrochloruration en chaîne et la formation de polyènes courts [BEL03, AOU11]. L'étude de la variation des propriétés mécaniques telles que le comportement à la traction, la dureté et la résistance au choc en fonction de la composition des mélanges montrent que toute une gamme de propriétés peut être générée en fonction de la composition des mélanges [BEL03, BEL06]. Plusieurs autres travaux de recherche sur les mélanges de PVC/PMMA sont publiés en vue d'étudier leurs propriétés physiques, thermiques et mécaniques [POD94, RUP04].

I.3.2. Morphologie des mélanges PVC/PMMA :

Généralement, les propriétés physiques des mélanges de polymères vont dépendre de la compatibilité des polymères de base et de la répartition des différentes phases en leur sein, pour ce la, il est très importants de connaître la morphologie de polymères à différentes proportions et d'étudier son développement au cours de son utilisation. La nature de propriétés finales du mélange obtenu sont déterminées par le type de morphologie formée et le dimensionnement de chaque phase (propriétés mécanique, thermiques, diélectriques...) [WIL98].

Dans le cas de PVC/PMMA la compatibilité entre le PVC et le PMMA est sans doute le point le plus important au niveau de leurs caractéristiques. Selon cette compatibilité de mélanges et les conditions expérimentales de préparation, la morphologie des mélanges obtenus peuvent être :

- **Hétérogène (non miscible) :** Dans ce cas, la morphologie du mélange formé par le PVC et le PMMA est multiphasée, quelles que soit les conditions de préparation. Ses propriétés physiques dépendront alors de la répartition des deux phases et le mélange obtenu, présentera donnera deux températures de transition vitreuses (T_g).
- **Homogène (miscible) :** Dans ce cas, la structure de mélange PVC/PMMA formé est monophasée, dont la dispersion des phases est homogène. Ce mélange présente une température de transition vitreuse unique, intermédiaire entre celle du PVC et du PMMA.
- **Métastable (partiellement miscible) :** La miscibilité dans ce cas dépend des conditions expérimentales de préparation dont la structure correspond soit à l'existence d'une phase unique homogène, soit à l'existence de deux phases distinctes. Il a été rapporté dans la littérature, que la morphologie des mélanges obtenus est fortement influencée par plusieurs paramètres, notamment : la tacticité, la nature du solvant utilisé pour la dissolution des polymères, la température de préparation des mélanges l'ajout d'agent réactifs lors de la préparation des mélanges, le temps de mélangeage et enfin, la vitesse et l'appareillage utilisé (intensité du mélangeage) [PRU88, PRU88', JIA98, HAB05].

II. Elaboration des mélanges PVC/PMMA.

Nous avons utilisé pour réaliser ce travail, les échantillons élaborés DERRI Aldjia, [DER15]. De ce fait, la partie II.1. de ce mémoire a été empruntée du mémoire de DERRI Aldjia réalisé à l'université des sciences et de la technologie Houari Boumedienne (USTHB).

II.1. Matériaux et produits chimiques.

II.1.1. Matériaux.

- a- **Le PVC** : Le PVC utilisé dans ce mémoire, est fourni par l'ENIP de SKIKDA sous la forme d'une poudre blanche avec une masse molaire moyenne de $89.000 \text{ g.mol}^{-1}$.
- b- **Le PMMA** : Le PMMA est fourni par la firme good fellow (Allemagne) sous la forme de films minces de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur avec une masse volumique de 1.18 g/m^3 et une masse molaire moyenne de $57.000 \text{ g.mol}^{-1}$.

II.1.2. Produits chimiques.

Pour la réalisation de ce travail trois solvants ont été utilisés : 2-butanone, le méthanol et l'acétone

- 1- Le méthanol a été utilisé pour le nettoyage des films de PMMA.
- 2- L'acétone a été utilisée pour le nettoyage du matériel.
- 3- Le 2-butanone également connu sous le nom de méthyléthylcétone (MEC), de formule moléculaire brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, est un liquide incolore avec une odeur forte et sucrée, il est surtout utilisé comme solvant. Son pouvoir de dissolution lui permet de dissoudre des gommes, des résines, plusieurs polymères synthétiques, des graisses et des huiles. Le 2-butanone est un produit naturel. Il est fabriqué par certains arbres et trouvé dans certains fruits et légumes en petites quantités. Il est également rejeté dans l'air par les gaz d'échappement des voitures et des camions.

II.2. Protocole d'élaboration des mélanges PVC/PMMA

Les mélanges polymère / polymère comme le mélange PVC/PMMA peuvent être préparés sous forme de mélange par deux (2) méthodes différentes : par la méthode thermique ou par la méthode de solvation [HON75, PEA80]. En conséquence, nous avons développé et caractérisé les mélanges PMMA/PVC avec différentes teneurs en PMMA, en les dissolvant dans le solvant mélange selon le protocole indiqué dans le schéma ci-dessous (figure II.3).

Les polymères basiques sont dissous dans le 2-butanone dans les proportions souhaitées. Les deux solutions obtenues par dissolution dans le solvant sont mélangées par un agitateur à tige magnétique pendant 24 heures puis ce mélange est versé dans des boîtes de pétri en verre à température ambiante pendant 48 heures pour que le solvant s'évapore. Les films obtenus sont introduits dans une température de 50°C pendant 5 heures, afin d'éliminer toute trace de solvant. Pour obtenir des films de quelques micromètres d'épaisseur, le volume de solution déposé sur le substrat est choisi [MZI20].

Les films PVC/PMMA obtenus sont récupérés et nettoyés selon les étapes suivantes :

- Nettoyage par l'eau distillée les boîtes de Pétri.
- Lavage avec le méthanol.
- Lavage avec l'acétone.
- Rinçage avec le 2-butanone.
- Séchage dans l'étuve à 50°C.

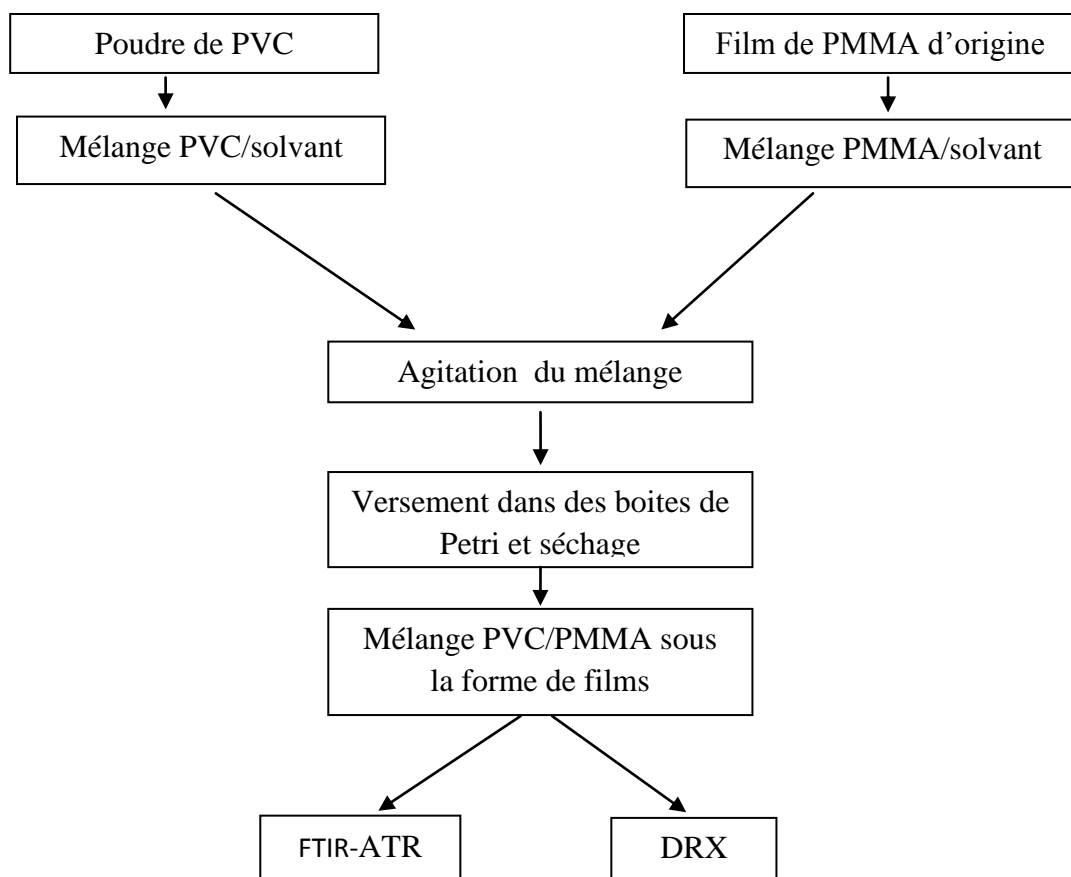


Fig.II.3. Protocole d'élaboration des mélanges PVC/PMMA.

B. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Dans cette étude nous avons utilisé deux techniques expérimentales visant à caractériser les matériaux polymères tant du point de vue structural que physico-chimique. Nous estimant important de rappeler le principe de chacune d'elles ainsi que le protocole d'analyse pris en compte.

I. La Diffraction des Rayons X (DRX).

les rayons X sont des ondes électromagnétiques de très courte longueur d'onde ;les rayons X utilisés dans les études sur les polymères ont des longueurs d'onde d'environ(0.1-0.2nm).la technique DRX est utilisé Pour déterminer les caractéristiques structurales dans les matériaux cristallins et amorphes

I.1.Principe de la technique.

La diffraction est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde des rayons X qui pénètrent dans le matériau ;il y aura l'absorption d l'énergie du rayonnement X et excitation des atomes du matériau avec émission des radiations dans toutes les directions.les rayons X diffusés interfèrent entre eux et l'intensité présente donc des maxima dans certains directions ;on parle alors de phénomène de « diffraction »et on enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ («deux-thêta »)du faisceau [KHE10, EBE97].

Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, constitué de cristallites dispersés dans une matrice amorphe, deux cas de diffraction peuvent alors se présenter :

- diffraction par la zone amorphe:dans cette les zones, la structure présente un ordre à courte distance. On observe alors, en diffraction X, des maxima diffus correspondant à des distancesentre proches voisins. L'analyse des spectres DRX permet de distinguer deux picscorrespondant aux distances courtes, entre plus proches voisins (intra-chaînes) et aux distances plus longues (inter-chaînes).

- Diffraction par les zones cristallines: Chaque cristallite peut être partitionné en familles de plans parallèles etéquidistants repérés par les indices de Miller (h, k, l). Les photons X ne peuventse réfléchir sur ces plans que s'ils satisfont à la relation de Bragg :

$$2d_{h,k,l} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec : $d_{h,k,l}$ est la distance interréticulaire, θ est le demi angle de déviation, n est l'ordre de la diffraction et λ est la longueur d'onde des rayons X (figure II.8).

Chaque angle pour lequel un pic est observé, correspond à une famille de plans réticulaires repérés par les indices de Miller (h, k, l).

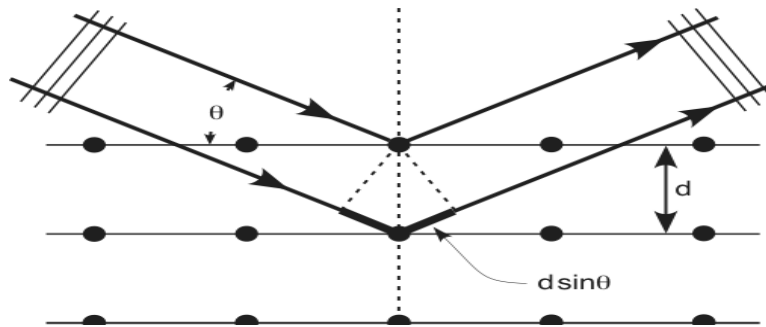


Fig.II.4. Schéma de diffraction des rayons X sur les plans d'un réseau cristallin.

I.2. Protocole de mesure.

Dans notre étude les caractérisations par DRX en incidence rasante ont été réalisées au niveau de l'Université Ahmed DRAYA d'ADRAR avec un diffractomètre PROTO (Fig.II.5), avec un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.540593\text{\AA}$) d'angle d'incidence variant de 5° à 45° en 2θ (pas de $0,02^\circ$ et 2 s/pas).



Fig.II.5. Vue du diffractomètre PROTO manufacturing

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

La spectrométrie infrarouge est une technique très sensible et non destructive.

Elle permet de déterminer la composition et la concentration des liaisons interatomiques présentes au sein du polymère à partir de la détection des modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques. Elle peut donc être utilisée pour identifier un adjuvant de composition inconnue dans une matrice polymère, ou suivre la cinétique de dégradation chimique (disparition et apparition de groupements chimiques) d'un matériau polymère. Il existe deux types de vibration moléculaire à savoir l'élongation symbolisée par ν et la déformation angulaire symbolisée par δ , qui peuvent être symétriques ou asymétriques.

II.1. Principe de la technique.

Le principe de la spectrométrie infrarouge est le suivant : un échantillon irradié par un faisceau infrarouge polychromatique subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie de l'énergie incidente. Suite à une opération mathématique appelée transformée de Fourier, nous obtenons un spectre infrarouge (400-4000 cm^{-1}) présentant des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé. L'identification de ces bandes permet alors de reconstituer la structure chimique entière du produit. Les photons IR ont suffisamment d'énergie pour faire vibrer des groupes d'atomes par rapport aux liaisons qui les relient.

Les deux principaux types de vibration sont l'élongation symbolisée par ν et la déformation symbolisée par δ . En mode de vibration de déformation, la position des atomes change par rapport à l'axe initial de la liaison, il y a donc variation des angles de liaisons. Dans le cas des vibrations d'élongation ou d'étirement, la distance entre deux atomes augmente ou diminue, mais les atomes restent dans le même axe de la liaison. Tout ça à cause de l'énergie du rayonnement IR qu'il est suffisante pour produire des changements dans l'énergie de vibration des molécules.

Les changements nets du moment dipolaire à la suite d'un mouvement vibratoire ou rotationnel des liaisons chimiques est lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement infrarouge, elle peut l'absorber. Les fréquences des mouvements vibrationnels des molécules correspondent exactement aux fréquences de vibration absorbées, c'est la variation du moment

dipolaire augmentée, l'intensité de l'absorption est élevée. Les vibrations ne montrant aucun changement du moment dipolaire sont caractérisées en tant que molécules inactives en infrarouge [GUN02].

Un spectre infrarouge représente généralement la transmittance, c'est-à-dire la proportion de lumière transmise à travers l'échantillon, en fonction du nombre d'onde (qui correspond à l'inverse de la longueur d'onde).

Deux modes d'obtention des spectres sont possibles selon l'épaisseur et la transparence des échantillons :

- Soit en *transmission* pour des films transparents de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres d'épaisseur, où les mesures correspondent à des valeurs moyennes sur l'épaisseur traversée par le faisceau. La spectrométrie infrarouge en mode transmission permet, en plus de l'identification des groupements fonctionnels (analyse qualitative), la détermination de leur concentration (analyse quantitative) via la loi de Beer-Lambert :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{II.2})$$

Où A est l'absorbance (sans unité), ε est le coefficient d'extinction molaire ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), I est l'intensité lumineuse incidente, I_0 est l'intensité lumineuse transmise par l'échantillon, l est l'épaisseur de l'échantillon (cm) et c est la concentration de l'espèce chimique dans l'échantillon ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

- Soit en *réflexion* (ATR pour Réflexion Totale Atténuée) pour des échantillons opaques, trop absorbants ou épais, ce qui permet, dans ce cas, une analyse qualitative de la surface du matériau. Ce mode d'analyse est généralement utilisé dans le cas des polymères chargés de noir de carbone qui absorbe fortement et interfère avec les données infrarouges obtenus pour la matrice polymère.

II.2. Protocole de mesure.

Les analyses ont été réalisées au niveau de l'Université Ahmed DRAYA d'ADRAR, sur un appareil de type « Cary 660 FTIR » avec une résolution est de 4 cm^{-1} pour un domaine d'étude de 4000 à 400 cm^{-1} avec une moyenne de 200 scans pour chaque spectre

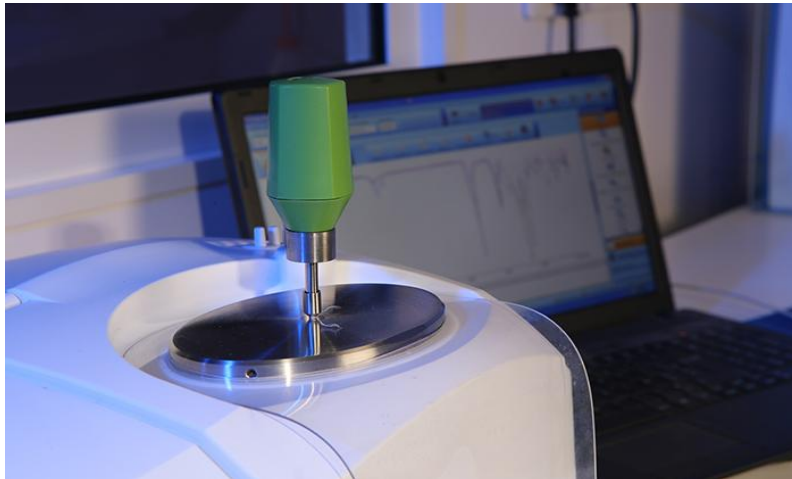


Fig.II.6. Vue du dispositif CARY 600 (FTIR)

III. CONCLUSION.

Dans ce chapitre, nous avons présenté un rappel bibliographique sur le PMMA, le PVC et leurs mélanges et les techniques de caractérisation. Nous avons aussi présenté le protocole expérimental de leur élaboration. Et dans ce qui suit nous allons étudier la miscibilité des mélanges obtenus, par différentes techniques expérimentales.

Chapitre III

Résultats et discussion

I. Introduction.

Ce chapitre est consacré à l'étude de la miscibilité des mélanges des polymères PVC et PMMA. Pour cela, des mélanges de compositions variables de 0 à 100% en poids de PMMA sont préparés dans le 2-butanone (MEC) en tant que solvant. La miscibilité de ces mélanges sera étudiée à l'aide du Diffractomètre des Rayons X (DRX) et la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

II. Analyse des échantillons préparés par la Diffraction des Rayons X (DRX).

La diffractométrie des rayons X (DRX) a été utilisée dans le but d'une caractérisation structurale du PMMA et des mélanges PVC/PMMA. Les spectrogrammes DRX ont été obtenus pour un angle de déviation 2θ compris entre 5° et 45° par un pas de 0.02° . Les mesures ont été effectuées à une température de 22°C .

Le spectrogramme obtenu illustré sur **la figure III.1** montre la structure amorphe du PMMA préparé, il apparaît que le PMMA préparé présente un premier halo se situant dans le domaine ($6^\circ < 2\theta < 22,98^\circ$) correspondant à la partie amorphe caractérisée par les courtes distances entre plus proches voisins (intra-chaînes). Un deuxième halo ($22,98^\circ < 2\theta < 34,27^\circ$), d'intensité moindre, correspond aux distances plus longues (inter-chaînes) **[KHE 10, MZI20]**.

La caractérisation par DRX du PMMA à l'état d'origine tel qu'il nous a été fourni, a été faite par **DERBIL [DER18]**. De même dans cette étude **DERBIL** a constaté que le

spectrogramme obtenu pour un angle de déviation 2θ compris entre 5° et 44° et un pas de 0.05° traduit la structure amorphe du PMMA. Elle a attribué le premier halo situant dans le domaine ($7^\circ < 2\theta < 26,31^\circ$) à la partie amorphe caractérisée par les courtes distances, entre plus proches voisins (intra-chaînes); quant au deuxième halo ($26,31^\circ < 2\theta < 35,6^\circ$), d'intensité moindre, il correspond aux distances plus longues (inter-chaînes) [KHE 10, DER18].

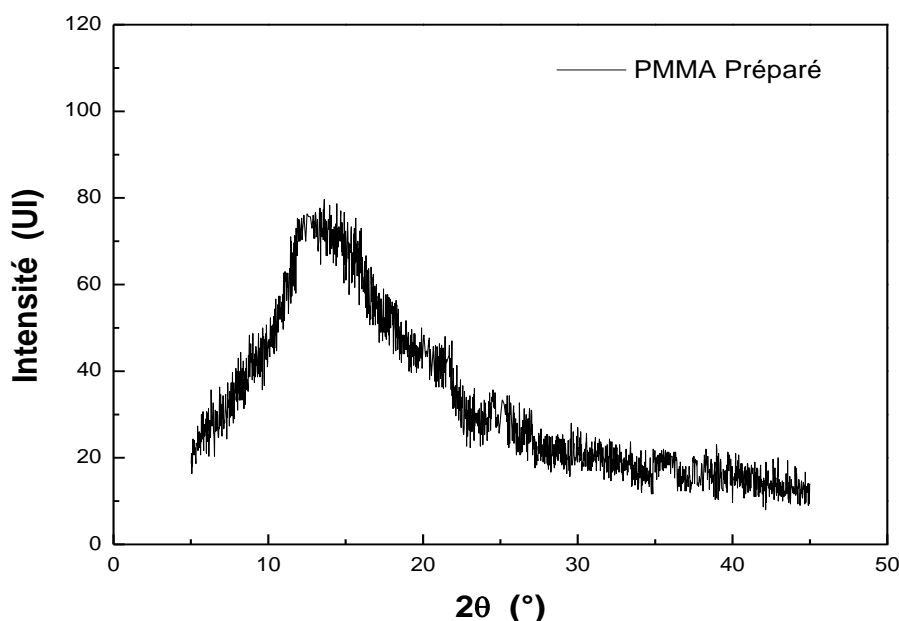


Fig. III.1. Spectrogrammes de DRX du PMMA après la dissolution dans le 2-butanone.

Les spectrogrammes de DRX relatifs aux mélanges sont illustrés sur la **figure III.2**. Les spectrogrammes obtenus montrent clairement que la structure amorphe de nos échantillons est conservée. Nous avons aussi noté un élargissement et une diminution de l'intensité des halos lorsque la concentration de PMMA diminue. Même résultats ont été trouvés avec un mélange de PVC/PMMA préparé dans le solvant Tétrahydrofurane (THF) [MZI20].

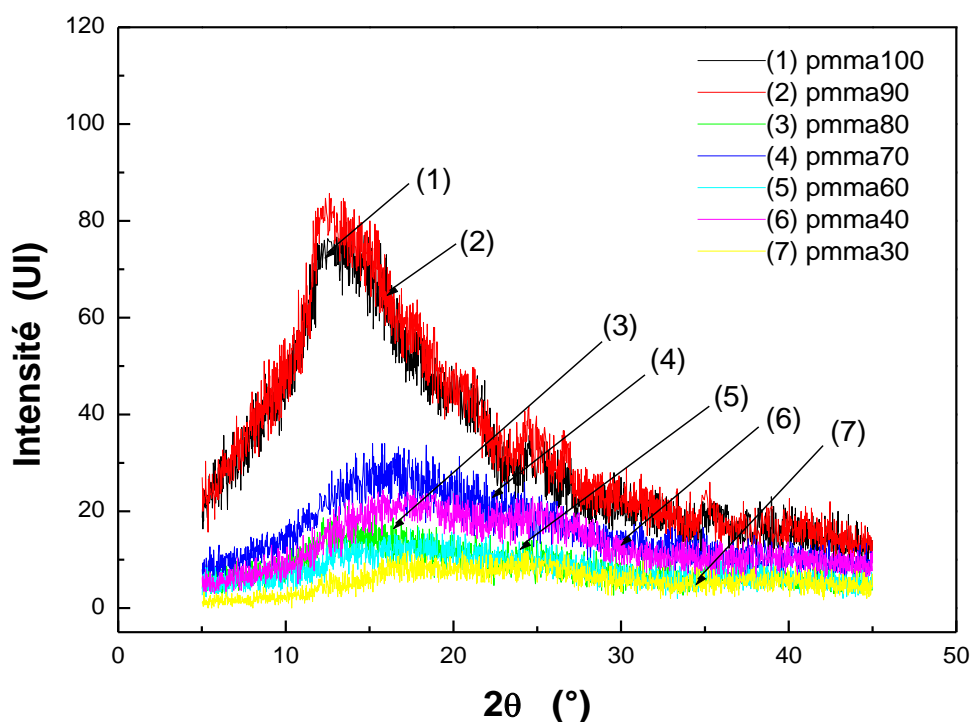


Fig. III.2. Spectrogrammes de DRX des mélanges PVC/PMMA.

III. Etude de la miscibilité des mélanges par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

L'analyse par spectroscopie Infrarouge (IR) est basée sur l'excitation des liaisons moléculaires d'un échantillon par des radiations infrarouges de fréquences comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} . Pour une étude systématique de la miscibilité des mélanges par la technique FTIR, il est nécessaire de caractériser le PMMA préparés et le comparer au polymère d'origine pour identifier ses bandes caractéristiques, et par la suite, suivre l'évolution de ces bandes de transmittance caractéristiques en fonction de la teneur en PMMA et ainsi de mettre en évidence la présence d'interactions spécifiques, qui se traduiraient par un décalage des bandes d'absorption, indiquant, ainsi, une miscibilité des deux polymères

Les spectres FTIR sont enregistrés en transmittance, et en raison des épaisseurs des films préparés qui est de 80 à 150 μm , on a du gratté les échantillons de l'étude pour obtenir une poudre. Un mélange homogène à environ 1% de poudre/poudre KBr est préparé sous forme de pastille permet la mesure des spectres Infrarouge en transmission.

III.1. Caractérisation du PMMA.

La **figure III.3.** illustre le spectre FTIR du PMMA, après sa dissolution dans le 2-butanone. La caractérisation du PMMA à l'état d'origine tel qu'il nous a été fourni, a été faite par **MZIR [MZI20]**. Le spectre FTIR-ATR dans le domaine spectral IR (500-4000) cm^{-1} du PMMA avant sa dissolution dans le solvant, a été obtenu à partir d'un spectromètre de type Spectrum Two, Perkin Elmer, au sein du Laboratoire de synthèse macromoléculaire et thio-organique macromoléculaire de la Faculté de Chimie de l'USTHB..

Les spectres obtenus, que se soit pour le PMMA préparé ou le PMMA d'origine ont permis de retrouver toutes les bandes caractéristiques du PMMA, données dans la littérature; elles sont regroupées, respectivement, dans les **tableaux III. 1 [ZOU15, AOU05, AHM08]**.

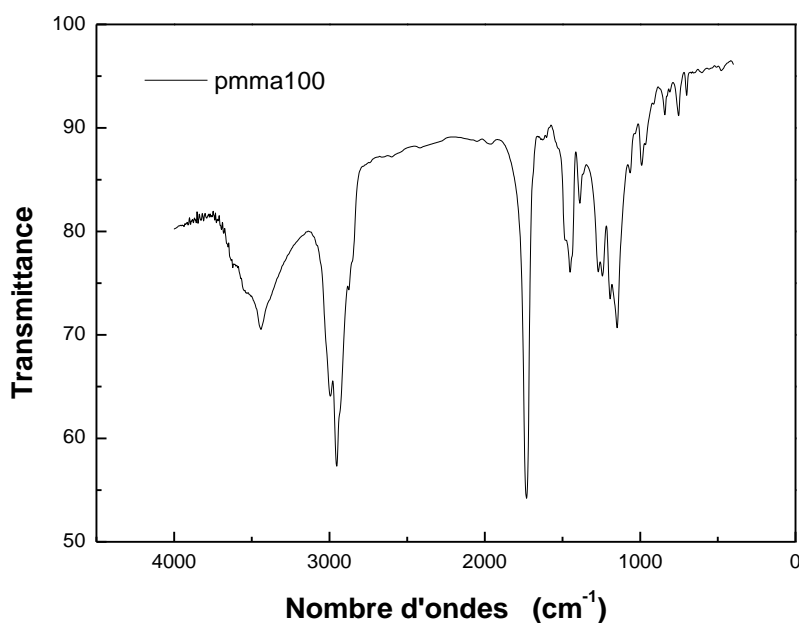


Fig. III.3. Spectres FTIR du PMMA après dissolution dans le 2-butanone.

Tableau III.1. Groupes caractéristiques du PMMA en Infrarouge.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaisons et types de vibration
720	Déformation (balancement) des CH ₂
990	Déformation de la liaison C-O
1135	Elongation de la liaison C-O (C-O-C)
1269	Elongation de la liaison C-O
1387	Déformation des-CH ₃ (sym)
1436	Déformation des CH ₃ (asym)
1448	Déformation des CH ₂
1724	Elongation C=O, bande intense
2852, 2929	Elongation C-H des CH ₂
2876, 2951	Elongation des C-H de CH ₃

Pour le PMMA, les bandes de 3000 à 2850 cm^{-1} sont attribuées à la vibration d'élongation des liaisons C-H et la bande à 1450 cm^{-1} est assignée à la déformation asymétrique du groupement CH₃. Les bandes à 1385 cm^{-1} et 1462 cm^{-1} sont dues à la déformation symétrique de CH₃ des groupements C-CH₃ et O-CH₃, respectivement. La bande à 1425 cm^{-1} est associée à la déformation asymétrique de CH₃ du groupement ester et/ou à la déformation de CH₂. La bande la plus forte à 1724 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du carbonyle (C=O), et les bandes de doublet à 1269 et 1135 cm^{-1} sont affectées aux modes d'élongation de la liaison C-O de l'ester. La bande faible à 3430 cm^{-1} est due à l'harmonique de C=O.

Il est à noter, l'apparition d'un pic large supplémentaire aux environs de 3500 cm^{-1} dans les films étudiés correspondant aux groupements OH. Ce pic traduit l'existence de traces d'humidité dans nos échantillons.

III. 2. Etude de la miscibilité des mélanges PVC et PMMA.

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la composition et la concentration des liaisons interatomiques présentes au sein du polymère à partir de la détection des modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques. Des mesures de FTIR ont été réalisées pour étudier la miscibilité des mélanges et ce, en repérant les interactions entre les groupements moléculaires des deux polymères qui la favoriseraient. Les spectres enregistrés dans le domaine spectral (400- 4000) cm^{-1} sont illustrés sur le graphe de la **figure III.4.**

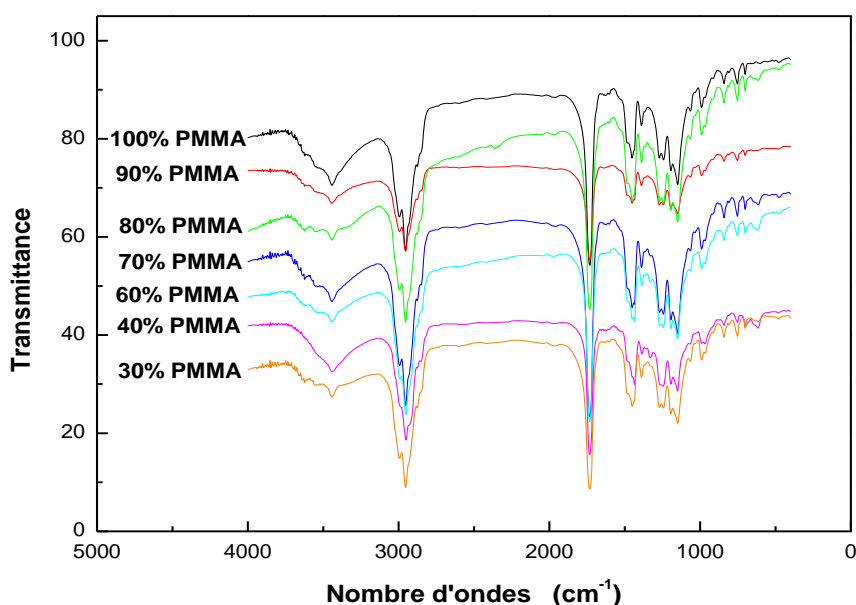


Fig. III.4. Spectres de transmittance FTIR dans le domaine IR des mélanges PVC/PMMA.

Comme pour le PMMA, l'apparition d'un pic large relatif au groupement OH qui traduit la présence de traces d'humidité caractérise le cas de certains mélanges.

La miscibilité des mélanges de (PVC / PMMA) a été étudiée. Plusieurs travaux de recherches ont été menés sur des mélanges préparés par solvataion. Pour cela, des mélanges de compositions variables allant de 0 à 100% en poids ont été réalisés. Leur

caractérisation physico-chimique a été effectuée par analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) et spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). L'analyse des thermogrammes obtenus a montré que les deux polymères étudiés sont miscibles jusqu'à un taux de 60% en poids de PMMA [BEL01, BEL03]. Des résultats similaires ont été obtenus par Dixit et al [DIX09]. Cette miscibilité est due à une interaction spécifique du type liaison hydrogène, mise en évidence par FTIR, entre le groupement carbonyle (C=O) du PMMA et l'hydrogène du groupement (CHCl) du PVC. Cette interaction se traduit par un décalage des positions des sommets de la bande caractéristique du groupement carbonyle C=O, comme cela a été mis en évidence dans la littérature par plusieurs auteurs [AOU06, AOU11, BED92, BEL93].

Dans le but de mettre en évidence ce résultat, nous avons isolé ce pic ; les spectres qui lui sont relatifs sont enregistrés dans le domaine 1650 cm^{-1} à 1850 cm^{-1} et sont représentés sur la **figure III. 5**.

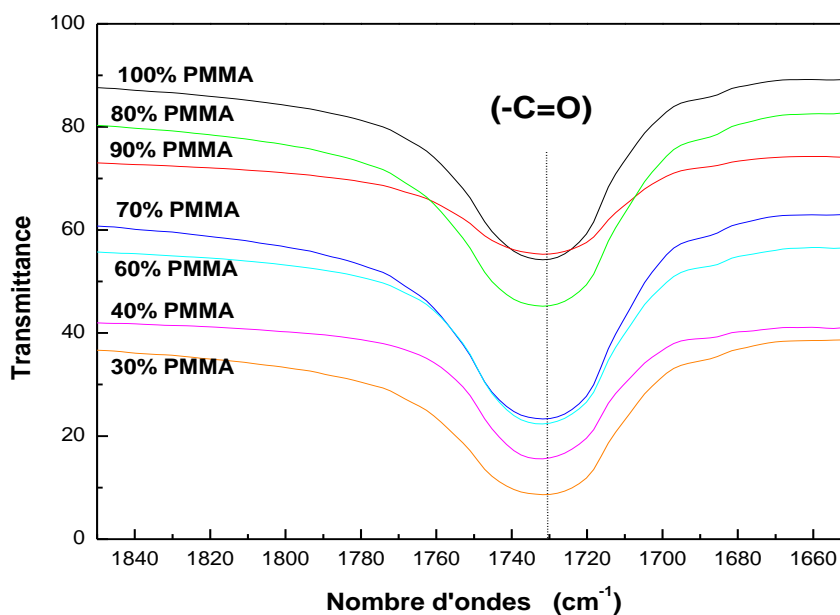


Fig. III.5. Spectres d'absorption FTIR dans le domaine $(1650-1850)\text{ cm}^{-1}$.

Comme on peut le voir, lorsque le PMMA est mélangé avec le PVC, la bande caractéristique du groupement carbonyle C=O à 1731 cm^{-1} ne subit aucun décalage pour les pourcentages inférieurs ou égaux à 60% en PMMA. Ce résultat est

probablement causé par la méthode de préparation des échantillons lors de la caractérisation FTIR. L'épaisseur des films étudiés est de 80 à 150 μm , ces films produisent des pics intenses saturés lorsqu'ils sont mesurés par la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier est utilisée en mode transmission, ce qui nous a mené à les transformer en poudre pour préparer des pastilles d'environ 1% de mélange (PVC/PMMA) sous forme de poudre avec le KBr poudre.

III. Discussion.

Dans la littérature, les mélanges PVC/PMMA ont été étudiés selon différentes approches par différents chercheurs et leur miscibilité a fait l'objet de plusieurs études [CHE 90, RAM02, AOU06].

Nous avons exploré dans cette partie, l'étude la miscibilité des mélanges PVC/PMMA par deux méthodes expérimentales : Diffractomètre des Rayons X (DRX) et la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). L'étude a été réalisée sur des mélanges préparés par la méthode en solution, le solvant utilisé est le 2-butanone.

Tout d'abord, une étude par Diffractométrie des Rayon X a été réalisée sur le PMMA préparé et les mélange PVC/PMMA. L'enregistrement des spectrogramme traduit la structure amorphe du PMMA préparé et des mélange PVC/PMMA. En effet, une structure amorphe ne produit pas des pics de Bragg et l'intensité diffractée évolue dans ce cas d'une manière continue avec l'angle 2θ en faisant apparaître des maxima diffus : c'est l'halo amorphe. L'apparition de ce dernier trouve son explication dans le fait que dans les zones amorphes, la structure présente un ordre à moyenne distance [POP 96].

Le solvant utilisé pour dissoudre les deux polymères étudiés est le 2-butanone (MEC). Ce solvant a été choisi pour cette étude, car c'est un bon solvant pour les chaînes de PVC et de PMMA [DES06, DER15] et il est très volatil ($T_{eb} = 79,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) ce qui rend son élimination facile par évaporation.

Afin de connaître l'effet du solvant sur la structure chimique du PMMA. Une étude par spectroscopie infrarouge FTIR a été réalisée sur le PMMA après dissolution, que l'on a comparé au spectrogramme FTIR/ATR du PMMA avant dissolution [MZI20]. Nous avons focalisé notre attention sur la variation des bandes caractéristiques du PMMA.

L'étude par FTIR a montré:

- Les positions (nombre d'ondes en cm^{-1}) des différentes bandes de vibration restent pratiquement inchangées.
- Pas de changement notable dans la structure chimique des deux polymères pendant la dissolution ou l'évaporation du solvant.
- Evaporation totale du solvant prouvée par l'absence des bandes d'absorption caractéristiques de 2-butanone sur les spectres des polymères préparés.

Après avoir étudié l'effet du solvant sur le PMMA, nous avons mené l'étude expérimentale de la miscibilité des mélanges PVC/PMMA préparés par dissolution dans le même solvant 2-butanone, par spectroscopie infrarouge FTIR utilisée en mode de transmission.

Les interactions susceptibles de se développer entre les deux matériaux ont été étudiées par l'apparition de nouveaux pics, l'observation des élargissements et déplacement des bandes de vibrations caractéristiques. Ces interactions sont dues à des forces de type dipôle-dipôle (Aubin, 1983), vu le caractère dipolaire des deux polymères, et la liaison hydrogène entre le groupement C=O du PMMA et l'hydrogène du groupement CHCl du PVC [PAU 80, RAM 02, PAT 11].

Nous avons remarqué que :

- Les mesures d'absorption IR révèlent que toutes les bandes caractéristiques du PMMA, sont visibles sur le spectre infrarouge de tous les mélanges ; Il n'y a pas de bandes indiquant l'apparition de nouvelles liaisons chimiques.
- Les spectres infrarouge des mélanges PVC/PMMA, montrent que les positions des sommets des bandes de vibration caractéristiques des mélange reste

inchangée par rapport aux produits purs. Cependant plusieurs recherche confirme qu'elle présente un décalage de 1 à 4 cm^{-1} pour des teneurs en PMMA inférieures ou égales à 60%. Le décalage de ces bandes est liée à l'interaction entre le groupement CHCl de PVC et le groupement C=O de PMMA et qui sont à l'origine de la miscibilité de ces mélanges [AOU06, AOU11, BED92, BEL93

IV. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons exploré la miscibilité des différents mélanges de polymères PVC/PMMA préparés en mettant à contribution deux techniques expérimentales : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR et le diffractomètre de rayon X DRX.

A partir des résultats obtenus, nous avons pu conclure que la proportion en PMMA dans le mélange a une très grande influence sur la miscibilité des polymères.

Conclusion générale et Perspectives.

Dans ce travail, nous avons contribué à l'étude des propriétés physico-chimique de mélanges PVC/PMMA au moyen de deux techniques expérimentales. Pour ce faire, des mélanges de composition variable de 0 à 100% en poids de PMMA ont été préparés par la méthode en solution en utilisant le 2-butanone (MEC) comme solvant. Nous avons ainsi réussi à élaborer plusieurs films présentant des propriétés physiques intéressantes.

La première étape a consisté à caractériser le PMMA après dissolution et évaporation du solvant. Le PMMA est caractérisés et comparés au polymère d'origine et l'effet du solvant sur la structure de ce polymère a été étudié.

Les principaux résultats tirés de cette partie sont :

- Les spectres infrarouges du PMMA obtenu montrent la présence de toutes les bandes caractéristiques données dans la littérature et ont permis ainsi de confirmer la structure du PMMA.

Nous avons, ensuite, étudié la miscibilité des mélanges PVC/PMMA préparés par deux techniques expérimentales, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier utilisée en mode de transmission et la diffractométrie des Rayon X.

Malheureusement nous n'avons pas pu confirmer cette miscibilité par le décalage de la bande d'absorption du groupement carbonyle (C=O) du PMMA vers les plus petits nombre d'ondes. La miscibilité des deux polymères est due à la présence d'interactions

spécifiques de type liaison hydrogène entre le groupe carbonyle (C=O) du PMMA et l'hydrogène du groupe (CHCl) du PVC.

Néanmoins, ce thème reste un sujet très riche en perspectives. En effet, nous envisageons de mener :

- Etude de l'influence de la durée d'agitation et la nature et la concentration du solvant sur la miscibilité de ces deux polymères.
- Etude de l'influence de l'irradiation UV sur les propriétés diélectriques des mélanges PVC/PMMA par la technique des courants thermiquement stimulés (CTS).
- Etude de la photodégradation de ces matériaux préparés dans un dispositif de vieillissement accéléré pour mieux contrôler les conditions de vieillissement, telles que : la température, l'humidité, le pH et la présence ou non d'oxygène.

Références bibliographiques

- AID02** Rachid EL AIDANI, Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en e-ptfe/nomex® utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies. (2002)
- AID12** Rachid EL AIDANI, Effet du vieillissement sur les propriétés de la membrane humidifuge en e-ptfe/nomex® utilisée dans les vêtements de protection contre les incendies. (2012)
- AMA06** Z. Amalon , contribution à l'étude de la structure semi-cristalline des polymères à chaînes semi-rigides ,thèse de doctorat université libre de bruxelles,2006.
- AOU11** K. Aouachria , caractérisation des mélanges PVC/PMMA rigides et plastifiés et étude de leur dégradation thermique, Thèse de doctorat, Université Farhat Abass, Setif, 2011
- ARA19** Mémoire de fin d'études de master (génie de procédés des matériaux (Etude du comportement mécanique et détermination des paramètres limites des tubes en PVC))SLAIM_ARABICHE_juillet_2019
- ATI19** Pr. B. Atiallah Ali, cours Transfert de chaleur thermique part B ,licence LMD semestre 04 université Adrar. L2S4_GdE_TTT_partB.pdf.2019.
- BAR75** A. Bartolotta, G. Carini , G. D'Angelo, G. Di Marco, Y. Gorodilov, , E. G. Privalko & G. Tripodo, Fragility in amorphous blends of linear polymers. Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 15 (11), pp. 987, 1975.
- BAR03** A. Bartolotta, G. Carini, G. D'Angelo, G. Di Marco, Y. Gorodilov, , E. G. Privalko & G. Tripodo, Fragility in amorphous blends of linear polymers. Journal of Physics: Condensed Matter, vol. 15 (11), pp. 987, 2003.
- BAR07** Barun G.S., Isabela R., Marie P.L.G., (2007), Surface properties and adhesion of wood fiber reinforced thermoplastic composites, Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects, 302, 388–395
- BEL01** N. Belhaneche –Bensemra , A. Bedda, Analyse de la relation structure-proprietes des melanges PVC-PMMA, Annales de Chimie Science des Matériaux, Vol. 26 (3), pp.79-90, 2001.
- BEL03** N. Belhaneche-Bensemra, B. Belaabed,A. Bedda, Caractérisation des mélanges PVC-PMMA rigides et plastifiés I –étude de la miscibilité. Annales De Chimie-science Des Matériaux, Vol. 28. pp.77-89, 2003.

- BEL06** K. Aouachria, N. Belhaneche-Bensemra, Miscibility of PVC/PMMA blends by vicat softening temperature, viscometry, DSC and FTIR analysis, Polymer Testing, Vol. 25 (8), pp.1101-1108, 2006.
- BLA78** A.Blaga, 'use of plastics in solar energy applications'',solar energy,vol 21.pp.331-338,1978
- CAR93** L.Carrette, Antistatiques, Lubrifiants, Antichocs, Techniques de l'ingénieur, A3236 (1993).
- CAR03** L.Carette, Adjuvants des plastiques : stabilisants, Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques, A3232 (2003).
- CHA04** R.chakrabarti, M, Das , D chakraborty ,physical ,mechanical ,and thermal properties of PVC/PMMA blends in relation to their morphologies 2004 Wiley periodicals ,Inc .J Appl polyn sci,vol.93,pp.2721-2730,2004
- CHA08** Chakrabarti, M. Das , D. Chakraborty , Physical, mechanical, and thermal properties of PVC/PMMA blends in relation to their morphologies 2004 Wiley Periodicals, Inc. J ApplPolymSci, vol. 93, pp.2721–2730,2008
- CHA14** BENBOUZA chaouki (Production et performance des capteurs hybrides (PV/T) à eau intégrés dans le bâtiment-cas de l'Algérie)mémoire magistère en genie climatique option thermique du batiment et refrigeration ,université de constantine .2014.
- CHE13** H. Ben Cheikh El Hocine and M .Marir-Benabba<étude des performances électrique et thermiques d'un capteur hybride PVT>Revue des énergies renouvelables Vol.16N°2 257-268.2013.
- CHL15** Chloé souillard. thèse doctore (Impact de la microstructure chimique sur la mobilité moléculaire des élastomères en régime linéaire) L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon .Ecole doctorale : Ecole doctorale matériaux de Lyon .6/07/2015
- CHO09** N .S.chouhan. M,ferdowsi.*Reviez of energy storage syste;s.In North American Power symposiun(NAPS)*.IEEE ,DOI:10:1109/NAPS.2009.5484062,2009
- CHE81** JOURNAL DE PHYSIQUE CoZZoque Cl, supplément au nO1, Tome 42, janvier 1981 page Cl-401
DURABILITÉ DES MATERIAUX PLASTIQUES TRANSPARENTS UTILISÉS EN COUVERTURE DE CAPTEURS SOLAIRES PLANS
J.L. Chevalier (+), A. Balme (++) et H. Sallee (a).
- COQ95** Coquillaud X ;thèse université de science et technologie de lille ,1995.
- DER15** A. DERRI, Contribution à l'étude des propriétés physico-thermiques des mélanges PVC/PMMA . Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB), , Faculté de physique (2015).
- DES06** V. D. Deshpande, and Umesh Singh. "Correlating miscibility of PVC/PMMA blend with polymer chain orientation." Journal of appliedpolymer science,vol. 101 (1),

pp.624-630,2006.

- DJO07** DJOUDI LYNDA Le Diplôme de Magister en Chimie ETUDE DE LA STABILISATION DU POLYCHLORURE DE VINYLE (PVC) ET LES PHENOMENES DE DEGRADATION 2007 UNIVERSITE MOHAMED KHIDER – BISKRA
- DIX09** M. Dixit, V. Mathur, S. Gupta, M. Baboo, K. Sharma, N. S. Saxena, Investigation of miscibility and mechanical properties of PMMA/PVC blends. *Optoelectronics and Advanced Materials: Rapid Communications*, vol. 3(10), pp. 1099-1105, 2009
- DOU07** N. Doulache ,contribution à l'étude des propriétés physico-thermique des polymères ,le phénomène de vieillissement physique , Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene d'Alger,2007
- EBE97** J.P. Eberhardt, *Analyse Structurale et Chimique des Matériaux*, Dunod, Paris, pp.614, 1997.
- FER03** Ferriol M . Gentilhomme A . CochezM , Oget N. and Mieloszynski J. L ; *Poly. Degrad . And stab.* 2003.
- FIK36** H. Fikentscher , f.schmidt, ger.pat,636,014,toi.G.farbenindustrie,1936.
- FOU08** E. Fournier , M .c . Gill , coagulation , flocution et sedimentation ,filtration ,university and EpEL,2008
- FRA13** Polyméthacrylate de methyl (PMMA Aspects économiques *par* Françoise PARDOS technique de l'ingénieur PMMA AM 3 350v2 .
- GEY18** R. Geyer, J. R. Jambeck ,K. L. Law, Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.*, vol. 3(7), e1700782,2017).la production mondiale des plastique en 2017 est de 350 millions de tonne(Plastics Europe, *Plastics -the Facts 2018*, an analysis of European plastics production, demand and waste data. Disponiblesur : <https://www.plasticseurope.org/>, 2018
- GUN02** Günzler et Gremlich, 2002; Smith, 1996; Pavia, 1979
- GHE18** Amel.GHELLAB.thèse en vue de l'obtention du diplôme de doctorat en sciences rn genie climatique (modelisation et optimisation des capteurs solaires hybrides)(_Université des frères Mentouri Constantine).11.02.2018.
- HAS14** M. Hasan, M. Lee, Enhancement of the thermo-mechanical properties and efficacy of mixing technique in the preparation of graphene/PVC nanocomposites compared to carbon nanotubes/PVC.*Progress in natural science: Materials international*,vol. 24(6), pp. 579-587. 2014
- HFK05** Z. Horak ,IFortelny , J. Kolarik ,D. Hlavat à and A.sikora
- HOR05** Z. Horak ,IFortelny , J. Kolarik ,D. Hlavat à and A.sikora,2005

- HOL01**, Holland B.J.,J N. Hay, Polymer 2001
- HON75** P. D. Hong,H. T. Huang,&C. M. Chou, Study of the solvent effect on miscibility between poly (vinyl chloride) and poly (methyl methacrylate) in the solution state–viscometric measurements. Polymer International, vol. 49 (4), pp. 407-411,1975
- JAL13** Mme . Jalali Hajer_ République Tunisienne (Université de Monastir Institut Supérieure des Sciences Institut Supérieure des Sciences Institut Supérieure des Sciences Institut Supérieure des Sciences Appliquées et de Technologie de Mahdia).mémoire du mastère professionnel en physique matière et interactions.03.07.2013
- KAL09** S. A. Kalogirou, *Solar energy engineering: processes and systems*. Elsevier's Science & Technology, 2009, ISBN 978-0-12-374501-9.
- KAS86** KashiwagiTi. InabaA. BrownJ .E. HatadaK. KitayamaT. Masuda E ; Macromole cuel s 1986;19 :2I 60-8
- KHE10** M.W. Khemici, Etude de L'influence de la cristallinité sur les propriétés physico thermiques des polymères par différentes techniques expérimentales, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Alger, 2010
- KAL14** Kal Naima . « étude expérimentale de comportement mécanique de PMMA à l'état vierge et après vieillissement par UV (mémoire de master en génie mécanique) .2014
- LAH09** N . Lahoud, " Modélisation du vieillissement des isolants organique sous contrainte électriques, application à la fiabilité des matériaux ", Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III, Paul Sabatier, 2009.
- MAN04** J. Manson , L carlsson ,J .P Mercier ,P.E bourban , matériaux compositions à matrices organiques : constitutions , procédés ,propriétés, presses internationales polytechnique pour 1^{er} édition canadienne,2004
- MAN88** Manring LE.; Macromolécules 1988;21: 528
- MAN89** Manring LE., Sogah DY, Cohen G M; Macromolecules1;22:4652-4 1989
- MAN91** Manring LE. Macromolécules 1991;24:3304-9.
- MIN94** K. E Min, J. C. Lim, W. Y. Seo, Plasticizer effect on miscibility of isotactic poly (methyle methacrylate) poly (vinyle chloride) blends. Journal of applied polymer science, vol. 51(8), pp. 1521-1525, 1994.
- MZI20** Tawous. DAHMANE-mzir (Contribution à l'Etude des Propriétés Physico-Thermiques de Mélanges Composés de Polymères par Différentes Techniques Expérimentale). thèse de doctorat3^{ème} cycle en physique de matériaux après correction 05 OCT 2020.
- NAK95** N. Nakgima ,S.Y. kwak , blends of PVC with Miscibe Polymers Analysis through Frequency-and Temperature-dependence of visco-elastic behavior ,International Polymer

- Processing, Vol.10(1),pp24-29,1995.
- CHO09** N .S . chouhan . M ,ferdowsi .*Reviez of energy storage systems. In North American Power symposium (NAPS)*.IEEE ,DOI:10:1109/NAPS.2009.5484062,2009
- NGU15** NGUYEN Ngo clam..*_Étude de la microstructure des liants ettringitiques influence sur les propriétés macroscopiques: Résistance et Variation dimensionnelle*_Thèse présentée devant L'Institut National des Sciences Appliquées de lyon pour obtenir le grade de docteur .école doctorale méga .spécialité génine civil N° d'ordre 2015 – ISAL – 0006 03.02.2015.
- OWE85** A. J. Owen, R. Bonart , Cooperative relaxation processes in polymers. polymer, vol. 26 (7), pp. 10341038, 1985
- OWE12** A. J. Owen, R. Bonart, Cooperative relaxation processes in polymers. polymer, vol. 26 (7), pp. 10341038, 2012.
- PAR51** C.L. parker ,sound record from polyvinyl halide ,butadiene-acrylonitrile rubber ,and vinsol.us-pat.2.539,385.to Radio corporation of America.30janv1951.
- PAT 11** G. Patel, M. B. Sureshkumar, P. Patel, Structural, Optical and Mechanical Properties of PVC/PMMA Polymer Blend by Spectroscopic Techniques. In AIP Conference Proceedings, Vol. 1391, (1), pp. 645-648), 2011
- PAU80** D. R. Paul, & J. W. Barlow, Polymer blends. Journal of Macromolecular Science — Reviews in Macromolecular Chemistry, vol. 18 (1), pp. 109-168, 1980.
- RAM02** S .Ramesh ^a A .H Yahaya ^b A .K Arof ^c*Etudes de miscibilité des électrolytes polymères à base de mélanges PVC (PVC / PMMA et PVC / PEO) Ionique à semi-conducteurs Volume 148, Numéros 3-4 , 2 juin 2002 , Pages 483-486
- RNC02** Ressources naturelles du canada, Les systèmes photovoltaïques (guide de l'acheteur), division de l'énergie renouvelable et électrique ,n°M92-28/2001F,Ottawa ,Canada 2002.
- ROG72** Ch. E. Rogers and D. Machin, The concentration dependence of diffusion coefficients in polymer penetrant systems, CRC Critical Rev. in Macromol . Sci. vol. 245, 1972.
- RUS03** M. Rusu, D. L. Rusu, Polyvinyl chloride-based blends. Handbook of polymer blends and composites. Rapra Technology Limited, Shawburg , pp. 73-120, 2003
- SON92** J. Song., fisher C.H., Schnabel W. Polymdeg read And stad.1992
- SOP09** E. Sophie, J. Mohrb, Study of the surface modification of the PMMA by UV-radiation, Procedia Engineering, vol. 1, pp. 237-240, 2009.
- THO14** S. Thomas ,Y . Grohens &P ,jyotheshkeumar .(Eds).characterization of polymer blends: miscibility, morphology and interfaces ,John Wiley &sons,2014
- TIW10** G.N.Tiwari S, Dubey, fundamentals of photovoltaic Modules and their Application, RSC Energy, series N°2.2010.

- UTR94** L.A. Utracki , encyclopaedie dictionary of commercial polymer blends, ed, chem. tech pub, Toronto, Canada,1994
- UTR95** L.A . Utracki, histoy of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature).polymer engineering et science,vol.35(1),pp.2-17,1995
- VAN82** J. Vanderschueren, A. Janssens, M. Ladang, J. Niezette, Effect of tacticity on the transition behaviour of poly (methyl methacrylate)/poly (vinyl chloride) blends. Thermally stimulated depolarization study, Polymer, vol. 23 (3) pp. 395-400, 1982
- VER92** P. Verrier, Plastifiant, Techniques de l'ingénieur, A3231 (1992).
- WIL98** R. C. Willemse, A. P. de Boer, J. Van Dam, et A. D. Gotsis , « Co- continuous morphologies in polymer blends: a new model ». Polymer, vol. 39(24), pp. 5879-5887, 1998.
- WY01** G. Wypych, Handbook of SolVents (+ Solvent Data Base on CDROM). Chem. Tec Publishing, Toronto, and William Andrew Publishing, New York, 2001.
- WYP15** G. Wypych, Handbook of SolVents (Solvent Data Base on CDROM). Chem. Tec Publishing, Toronto, and William Andrew Publishing, New York, 2015.
- XLDCS** Le Capteur solaire thermique pdf
- YU 16** J. Yu, L. Sun, C. Ma ,Y. Qiao , H. Yao, Thermal degradation of PVC: A review. Waste management, vol. 48, pp. 300-314, 2016
- WYP01** G. Wypych, Handbook of SolVents (+ Solvent Data Base on CDROM). Chem. Tec Publishing, Toronto, and William Andrew Publishing, New York, 2001
- ZAI13** Ahmed Zaidi .(république Algérienne démocratique & populaire. mémoire de magister génie mécanique (contribution à l'étude de l'usinage des matériaux polymères) .2013
- ZDE07** Zdenek HRUSKA, Patrice GUESNET, Christian SALIN, Jean-Jacques COUCHOUD,10 Juil 2007.
- ZOU15** Mme BENABID-ZOUAI Fatma-Zohra ? DOCTEUR en SCIENCES
Etude des mélanges PVDF/PMMA et de leurs nanocomposites PVDF/PMMA/Maghnite en vue d'application comme revêtement 24 juin 2015 .
UNIVERSITE Ferhat ABBAS SETIF-1.