



Élaboration et Caractérisation d'un Nanocomposite de Type PMMA/SiO₂

* A. Benmiloud¹, D. Boulerba¹, A. Zoukel¹

¹Laboratory Physico-Chemistry of Materials,, PO Box37, 03000, Laghouat, Algeria.

Article history

Received: 2019-12-25

Accepted: 2020-01-27

Abstract

PMMA/SiO₂ nanocomposite flexible thin films were obtained by « in solution » method. Three different methods (I, II, and III) and solvents (chloroform, acetone, and acetonitrile) were investigated. The films were characterized by the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). For each method, the addition of silica revealed that the chloroform is the best solvent, which promote the interaction between the nanoparticles of silica and the PMMA matrix. From another hand, the method II promotes also these interactions compared to the method I and III. This is confirmed by the large displacement of the peak of carbonyls groups (C=O) in the IR spectrum.

Keywords: Nanocomposites, Poly (methyl methacrylate) (PMMA), silica (SiO₂), Acetone, Acetonitrile, Chloroform.

Résumé

Des films en nanocomposites ont été élaborés à base d'une matrice polymérique à savoir le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), renforcé avec les particules de silice. La voie d'élaboration est appelée « en solution ». Trois différentes méthodes (I, II, et III) ont été utilisées pour l'obtention des films. Chaque méthode avec trois différents solvants: Acétone, Acétonitrile, et le chloroforme. Les films ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformer de fourrier. Pour chaque méthode, l'ajout de la silice au PMMA en utilisant les trois solvants révèle que le chloroforme est le meilleur solvant qui favorise l'interaction entre les nanoparticules de silice et la matrice PMMA. D'autre part la méthode II favorise aussi ces interactions par rapport à la méthode I et III. Ceci est confirmé par le grand déplacement de pic FTIR du groupement (C=O).

Mots clés: Nanocomposites, Polyméthacrylate de méthyle (PMMA), silice (SiO₂), Acétone, Acétonitrile, Chloroforme.

* Corresponding author. Tel./fax: +213 669795891.
E-mail address: djilaliboulerba@gmail.com.

1. Introduction

Le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) est largement utilisé dans de nombreuses applications industrielles en raison de son faible coût, excellente résistance, haute transparence et stabilité environnementale unique par rapport aux autres polymères [1-5]. Ainsi, il peut être utilisé pour différentes applications allant de l'optique au capteur de gaz [6-8], en passant par les appareils électriques, médicament (en raison de sa non-toxicité), etc...[9-12]. Des chercheurs ont rapporté que l'incorporation des charges inorganiques dans des films minces en polymères peut améliorer considérablement ses propriétés ; une pratique industrielle courante de nos jours. Par conséquent, ces dernières années, une grande part d'intérêt a été dédié à l'amélioration des propriétés physico-chimiques telles que les propriétés optiques (opacité, couleur), mécaniques (résistance aux chocs, à l'abrasion) et même chimiques (propriétés de barrière : anti-feu, anti-corrosion, anti-UV) [13, 14].

Les nanotubes de carbone [8], le graphène et les nanoparticules d'oxydes (NPs) comme le ZnO [15], TiO₂ [16, 17], et le SiO₂ [18] sont couramment utilisés comme des additifs. Parmi eux, les NPs de silice (SiO₂) qui ont d'excellentes propriétés optiques et mécaniques [19, 20], et ce sont largement utilisées dans les films composites [21-24]. En plus, la silice est une charge inorganique, fréquemment utilisée industriellement pour obtenir un renforcement efficace dans la matrice polymère [25]. Les groupements silanols (Si-OH) qui se trouvent sur la surface de la particule silice permettent des interactions favorisées avec les groupements carbonyles (C=O) des polymères de type poly (méthacrylates). C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier des nanocomposites du type SiO₂-PMMA.

Les propriétés des films nanocomposites dépendent généralement de nombreux facteurs liés entre eux, à savoir la forme, la concentration, la distribution des NPs. De plus, la méthode d'élaboration joue un rôle important dans l'obtention du matériau hybride. Cependant, il existe plusieurs procédés de préparation de nanocomposites, à savoir le procédé d'obtention par mélange à l'état fondu, polymérisation in-situ, et le procédé du mélange en solution. Cette dernière semble être l'une des plus intéressantes [26]. Cette méthode permet d'élaborer des films minces à basse viscosité et température de mise en œuvre.

Dans ce travail, le procédé du mélange en solution est utilisé pour l'élaboration de nos nanocomposites. Différentes méthodes et différents solvants sont utilisés afin d'optimiser les conditions expérimentales, pour obtenir un film ayant une meilleure dispersion et distribution des charges nanométriques au sein de la

matrice polymérique. La spectroscopie FT-IR est utilisée pour la caractérisation des films élaborés.

2. Experimentation

2.1 Matériaux

Le polymère utilisé pour cette étude est le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), de formule brute (C₅H₈O₂)_n produit par la société Chi Mei Corporation, Taïwan. De densité 1.08 g.cm⁻³, de masse molaire 90400 g.mol⁻¹, et d'une transition vitreuse de 95°C.

La charge utilisée est une silice non traitée du type pyrogène amorphe (silice fumée). Elle est commercialisée par la société CALPLAST- ENPC Sétif (Algérie) sous l'appellation commerciale CABOT-SIL « grade M5 ». Le diamètre de particule moyen en nombre de particules est de 7-15 nm, de densité 2.2 g.cm⁻³, et d'une surface spécifique de 200 m².g⁻¹.

Trois solvants sont utilisés dans cette étude ; deux polaires (Acétone, Acétonitrile), et le troisième est apolaire (chloroforme). Leurs propriétés physico-chimiques sont présentées dans le tableau I.

Tableau 1. Quelques propriétés physiques et chimiques des solvants utilisés.

Propriétés	Solvants		
	Acétone C ₃ H ₆ O	Acétonitrile CH ₃ CN	Chloroforme CHCl ₃
Densité (g.cm ⁻³)	0.79	0.79	1.49
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	58.08	41.05	119.38
Température d'ébullition (°C)	56.05	82	62

2.2 Méthodes

Les films en PMMA (Fig. 1) sont obtenus par la dissolution d'une quantité de PMMA en granules (m= 0.2g), dans l'Acétone (V= 25mL). Le mélange est maintenu à une température (T= 40 C°) dans un bécher couvert sous agitation permanente. Une fois le mélange est homogénéisé, le couvercle est retiré. La solution est gardée sous la même température, pour une durée d'environ 4 heures, afin de garantir le séchage et l'évaporation du solvant. La même opération est répétée avec deux autres solvants. À savoir ; l'acétonitrile et le chloroforme.

Trois différentes méthodes sont utilisées afin d'élaborer les films nanocomposites (PMMA/SiO₂): la différence réside dans l'addition des nanoparticules de silice. La première méthode consiste à dissoudre le polymère (PMMA) et les nanocharges (SiO₂) simultanément dans le même solvant. Dans la deuxième méthode les nanocharges (SiO₂) sont ajoutées au mélange (PMMA dissout dans le solvant). Enfin la troisième méthode, chacun du polymère (PMMA) et des nanocharges (SiO₂) sont dissout dans le même solvant séparément puis ils sont mélangés.

2.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse FTIR est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO 4200 afin d'identifier les groupements fonctionnels présents dans le matériau dans la longueur d'onde (4000-400 cm⁻¹) avec une résolution de 1 cm⁻¹. L'IRTF est utilisé non seulement pour l'identification de la microstructure de chacun des polymères, silice et le nanocomposite, mais aussi pour la détermination des différentes interactions produites entre la charge (silice) et la matrice polymère (PMMA).



Figure. 1 Film en PMMA

3. Résultats

3.1 Spectre FTIR du PMMA

La fig. 2 représente les spectres FTIR du composite PMMA obtenus. Le spectre montre :

- La présence d'une bande large qui enveloppe plusieurs épaulements dont les plus importants sont situés à 2995 cm⁻¹ et 2950 cm⁻¹ correspondants à élongations de la liaison (C-H) des groupements (-CH₃) et (-CH₂) respectivement du PMMA [28]. La présence d'une bande située à 1240 cm⁻¹ attribué à la torsion du groupement méthylène (-CH₂) [27].
- La présence d'un pic intense correspondant aux groupements carbonyles (C=O) du polymère pour PMMA/CH à 1729.83 cm⁻¹, PMMA/AC et

PMMA/ACN à 1726.94 cm⁻¹. Un autre pic intense situé à 1448 cm⁻¹ caractéristique à la vibration de la liaison (C-O) du PMMA [27, 29].

- Un pic situé à 750 cm⁻¹ attribué à la vibration de la liaison alpha du groupe méthyl [28].
- La présence d'un pic situé à 668 cm⁻¹ dans le spectre du PMMA dissout dans le chloroforme et son absence dans les deux autres spectres, correspondant à la liaison C-Cl.
- La présence d'une bande à 2251 cm⁻¹ correspondant à la liaison C≡N.

3.2 Spectre FTIR du SiO₂ fumée

Les pics caractéristiques des groupements de la SiO₂ non traité (représentés sur la fig. 3) sont :

- Une bande d'absorption située à l'environ de 3430 cm⁻¹ attribuée au groupement Si-OH.
- Un pic situé à 470 cm⁻¹ correspondant à la déformation de liaison (Si-O-Si) [27].
- Une bande d'absorption située 1100 cm⁻¹ correspondant à la déformation symétrique de liaison siloxane Si-O-Si.

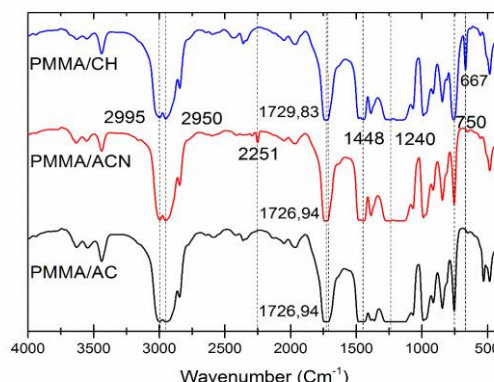


Figure 2. Le spectre FTIR des films en PMMA obtenu par la dissolution dans les trois solvants (CH, ACN, AC)

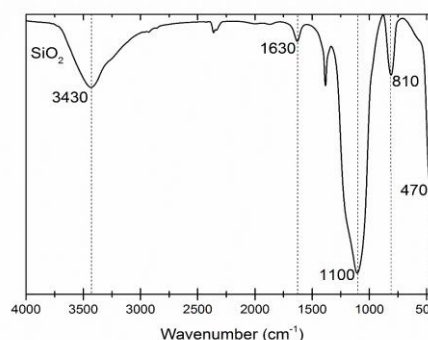


Figure 3. Spectre FTIR de la silice fumée

- Un autre pic situé à environ de 810 cm^{-1} correspondant à l'étirement symétrique de la liaison (Si-O-Si) [27, 28, 30].
- La présence d'un pic à 1630 cm^{-1} correspondants à la liaison -OH de l'eau physioabsorbé [81 de 26].

3.3 Spectres des nanocomposites (NCs)

Les Figures (4, 5 et 6) représentent les spectres FTIR des nanocomposites préparés par les trois méthodes en utilisant les trois solvants:

Dans la région des grandes fréquences, la présence d'une bande très peu intense située à 3439 cm^{-1} attribuée à l'élongation de la liaison (O-H) libre de la molécule SiOH [26].

La présence d'une bande large qui enveloppe plusieurs épaulements dont les plus importants sont situés à 2995 cm^{-1} et 2950 cm^{-1} correspondants à élongations de la liaison (C-H) des groupements (-CH3) et (-CH2) respectivement du PMMA [28]. La présence d'une bande située à 1240 cm^{-1} attribué à la torsion du groupement méthylène (-CH2) [27].

La présence d'un pic intense situé environ 1730 cm^{-1} correspondant aux groupements carbonyles (C=O) du polymère. Deux autres pics intenses situés à 1448 cm^{-1} et 1435 cm^{-1} caractéristiques à la vibration de la liaison (C-O) du PMMA [27, 29].

Les pics situés à ~ 1064 et 1143 cm^{-1} sont attribués à l'élongation asymétrique de la liaison (Si-O-Si) [26, 27, 28]. Un pic situé à 966 cm^{-1} correspondant à la vibration flexible de la liaison (Si-OH).

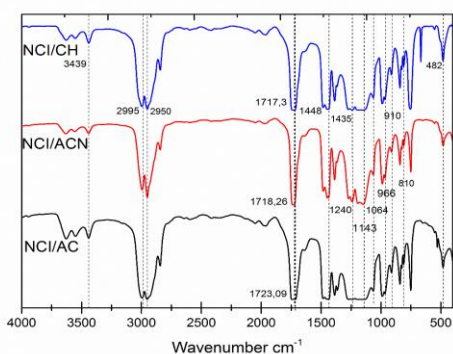


Figure 4. Spectre FTIR des films NCI/ (CH, ACN, AC)

La multiplicité des pics situés à 910-966 cm^{-1} est due au chevauchement des vibrations des liaisons (Si-OH) [Jung et Park, 2000 from 27]. Les pics situés à 810 cm^{-1} , 460 cm^{-1} , caractéristiques aux différents groupements de la silice sont déjà précités (voir spectre de SiO₂ fumé) [26, 27, 30].

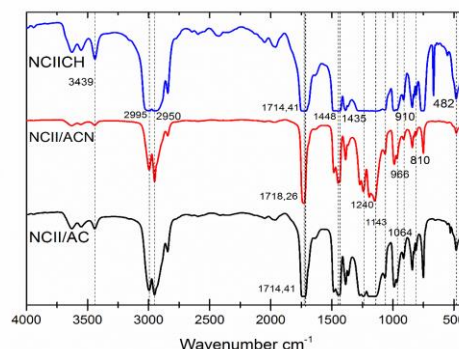


Figure 5. Spectre FTIR des films NCII/ (CH, ACN, AC)

Un pic situé à 482 cm^{-1} correspondant à la déformation de liaison (Si-O-Si) [27]. Ce pic est observé à 460 cm^{-1} dans le spectre de la silice.

L'analyse des résultats obtenus montre que le changement de méthode de synthèse ne modifie pas le spectre FTIR sauf le pic responsable de la vibration de la liaison C=O.

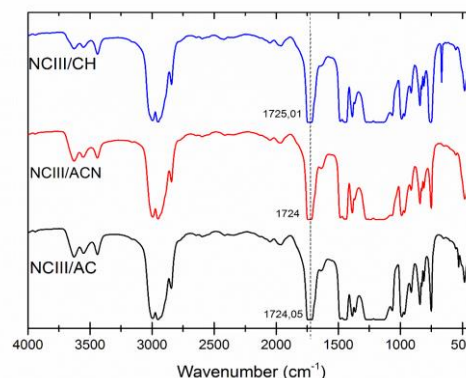


Figure 6. Spectre FTIR des films NCIII/ (CH, ACN, AC)

Les valeurs des déplacements sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau 2. Absorbance de la liaison C=O du nanocomposite dans le spectre FTIR et son déplacement par rapport au PMMA, dans les différents solvants et par les trois différentes méthodes

Méthode	Absorbance			Déplacement		
	CH	ACN	AC	CH	ACN	AC
I	1717.3	1718.26	1723.09	12.53	8.68	3.85
II	1714.41	1718.26	1714.41	15.42	8.68	12.53
III	1725.01	1724	1724.05	4.82	2.94	2.89

Dans les trois différentes méthodes, les déplacements obtenus par le changement de solvant sont toujours plus grands pour le chloroforme. Pour la méthode I, le déplacement dans le spectre du NCI/CH est supérieur à NCI/ACN et encore supérieur à celui du NCI/AC. Dans la méthode II, le déplacement dans le spectre NCII/AC est supérieur à celui de NCII/ACN. Pour la méthode III le déplacement dans le spectre NCIII/CH est supérieur à celui de NCIII/ACN. De plus le déplacement dans le spectre NCIII/AC est sensiblement inférieur par rapport à celui du NCIII/ACN. Cependant, la méthode II représente des valeurs de déplacement plus grandes et ceci pour les différents solvants.

4. Discussion

L'objectif de cette étude est de comprendre l'influence des solvants organiques et la méthode de synthèse sur l'interaction moléculaire entre la charge et la matrice dans le cas des nanocomposites SiO₂/PMMA préparé par une voie de synthèse "en solution". Des solvants polaires et apolaires, ayant une affinité différente pour les sites situés à la surface de la silice, ont été utilisés pour mieux comprendre leur concurrence pour ces sites.

4.1 Effet du solvant

Les résultats obtenus révèlent l'effet du solvant sur le déplacement des groupements carbonyles dans le spectre FTIR, et ce pour chaque méthode de synthèse. Les valeurs de translation minimales sont celles du NCI/AC (3.85 cm⁻¹), NCII/ACN (8.68 cm⁻¹), et NCIII/AC (2.89 cm⁻¹). Par contre pour les translations maximales, pour les trois différentes méthodes, le chloroforme affecte de manière remarquable le spectre FTIR dans la région des carbonyles, et affiche des déplacements maximaux (graphes 4, 5, et 6 et le tableau I). Les valeurs de translation des groupements carbonyles (C=O) sont : 12.53 cm⁻¹, 15.42 cm⁻¹, et 4.82 cm⁻¹ pour le NCI/CH, NCII/CH, et NCIII/CH, respectivement. Le déplacement est interprété par l'interaction entre les molécules du PMMA et la silice par la formation de la liaison hydrogéné entre le C=O du PMMA et le groupement hydroxyle (O-H) de la silice pour former le nanocomposite. La translation minimale obtenue par la dissolution du nanocomposite PMMA/SiO₂ dans l'AC est traduite par la faible interaction entre les molécules du PMMA et SiO₂ dans la MI et MIII. Cependant, dans la MII, la faible interaction est observée pour le solvant ACN. Ceci est dû à l'AC qui joue un rôle d'inhibiteur en formant des liaisons avec chacun du PMMA et du SiO₂ séparément. La translation maximale affichée sur le spectre FTIR, par le chloroforme pourra être expliqué par : la bonne solubilité du PMMA dans le Chloroforme (CH) par rapport au AC et ACN et, ii) la bonne incorporation de la silice dans le PMMA qui est favorisé par ce solvant.

En général, chaque solvant possède des différentes affinités de liaison hydrogène à la surface de la silice. L'acétone et

l'acétonitrile jouent le rôle d'accepteur d'hydrogène alors que le chloroforme est un donneur d'hydrogène [31]. Pour les solvants apolaires tels que le chloroforme (CH), l'absence des groupements polaires (latéraux) implique une faible interaction avec les unités répétées du polymère (PMMA) en comparaison avec les autres solvants (AC et ACN). Ces mécanismes favorisent les interactions entre les molécules du PMMA et les particules SiO₂ pour les films préparés par le chloroforme. Pour le solvant AC, deux interactions auront lieu, une entre les groupements carbonyles de l'AC et le polymère. Une autre entre les groupements carbonyles de l'AC et le OH de la silice qui est due à l'affinité élevé de ce solvant (AC) à la surface de la silice. Par conséquent, les interactions entre les molécules du PMMA et la particule SiO₂ s'affaiblit. Enfin, les molécules ACN présentent une faible affinité à la surface de la silice par rapport à l'AC. Ceci explique la faible interaction entre ce solvant et les particules SiO₂.

4.2 Effet de la méthode de synthèse

Les valeurs de translations maximales du pic attribué au groupement carbonyles (C=O) obtenus par le spectre FTIR varient d'une méthode d'élaboration à une autre. Le chloroforme comme étant le meilleur solvant par rapport à l'ACN et l'AC (Figs. 7, 8), il présente des valeurs beaucoup plus élevées (Tableau II). De plus, d'après la fig. 9, la translation de NCII/CH > NCI/CH > NCIII/CH tel que le déplacement dans le spectre de NCII/CH (15.42 cm⁻¹) est trois fois (3X) le déplacement dans le spectre de NCIII/CH (4.82 cm⁻¹). Le grand déplacement du pic caractéristique au groupement carbonyle du NCII/CH explique la forte interaction entre le PMMA et les nanoparticules de silices dans ces films (NCII/CH) par rapport aux deux autres films (NCI/CH et NCIII/CH). Ce résultat met en évidence l'efficacité de la méthode II comme étant une méthode de synthèse la plus optimale pour l'obtention du nanocomposite [27-30].

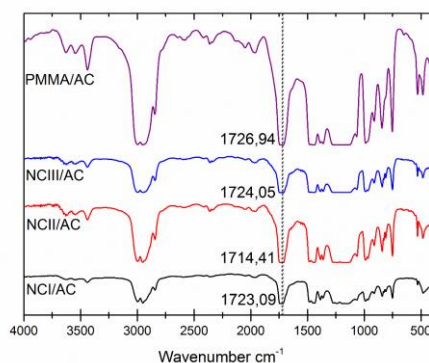


Figure 7. Spectre FTIR des films : PMMA, NCI/AC, NCII/AC, et NCIII/AC

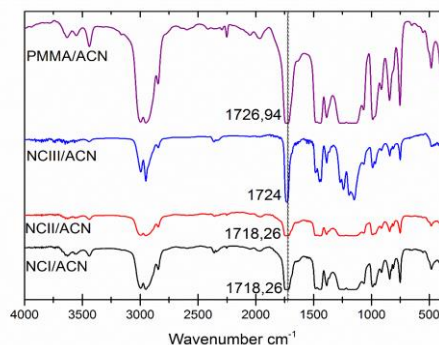


Figure 8. Spectre FTIR des films : PMMA, NCI/ACN, NCII/ACN, et NCIII/ACN

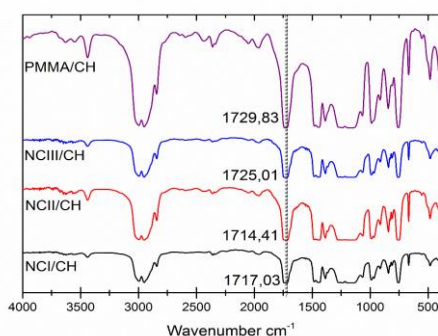


Figure 9. Spectre FTIR des films : PMMA, NCI/CH, NCII/CH, et NCIII/CH

5. Conclusion

Dans ce travail, l'objectif principal des travaux présentés était d'élaborer et caractériser un matériau hybride (nanocomposite) où la matrice est le PMMA renforcé avec des nanoparticules de SiO₂. Ce nanocomposite est préparé en utilisant la voie de synthèse dite « en solution » avec différentes méthodes de préparation (I, II, et III), aussi en utilisant trois différents solvants : l'acétone, l'acétonitrile et le chloroforme. Pour cela notre travail est réparti en deux parties :

- Elaborations des échantillons : films nanocomposites.
- Caractérisation des échantillons : spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

Ce travail nous a permis d'étudier non seulement l'influence du solvant mais aussi la méthode de préparation sur l'interaction charge/matrice (SiO₂/PMMA). Les résultats obtenus par la spectroscopie infrarouge ont montré que :

Les nanocomposites synthétisés en utilisant le solvant chloroforme (que ce soit la méthode de préparation utilisée) présentent les plus importants déplacements du pic carbonyle (C=O). Cela indique que l'introduction du

chloroforme comme solvant permet d'avoir une meilleure interaction entre la charge (SiO₂) et la matrice polymère (PMMA).

Les nanocomposites synthétisés par la méthode II (que ce soit le solvant utilisé) présentent les plus importants déplacements du pic carbonyle (C=O). Cela nous montre que la méthode II semble être optimale vue la bonne dispersion et distribution de la silice au sein du polymère.

References

- [1] Shekar BC, Sathish S, Sengoden R. Spin coated nano scale PMMA films for organic thin film transistors. *Phys Proc*2013;49:145–57.
- [2] Garcia B et al. Structural and electrical characterization of isotactic pmma thin films deposited by spin coating. *MacromolSymp*2009;283:342–7.
- [3] Lee LH, Chen WC. High-Refractive-Index Thin Films Prepared from Trialkoxysilane-Capped Poly(methylmethacrylate)- Titania Materials. *Chem Mater*2001;13:1137–42.
- [4] Porter CE, Blum FD. Thermal Characterization of PMMA Thin Films Using Modulated Differential Scanning Calorimetry. *MacromolSymp*2000;33: 7016–20.
- [5] Tran TA, Said S, Grohens Y. Compared study of cooperativity in PMMA nanocomposites and thin films. *Composites A*2005;36:461–5.
- [6] Matusevich V, Wolf F, Tolstik E, Kowarschik R.A Transparent Optical Sensor for Moisture Detection Integrated in a PQ-PMMA Medium. *IEEE Photonics TechnolLett*2013;25:969–72.
- [7] Abraham JK, Philip B, Witchurch A, Varadan VK, Reddy CC. A compact wireless gas sensor using a carbon nanotube/PMMA thin film chemiresistor. *Smart MaterStruct*2004;13:1045.
- [8] Philip B, Abraham JK, Chandrasekhar A, Varadan VK. Carbon nanotube/PMMA composite thin films for gas-sensing applications. *Smart Mater Struct*2003;12:935.
- [9] Mallette JG, Marquez A, Manero O, Castro-Rodríguez R. Carbon black filled PET/PMMA blends: Electrical and morphological studies. *Polym Eng Sci* 2000;40:2272-8.
- [10] Bhattacharjee S, Sarkar PK, Prajapat M, Roy A. Electrical reliability, multilevel data storage and mechanical stability of MoS₂-PMMA nanocomposite-based non-volatile memory device. *J Phys DAppl Phys*2017;50:265103.
- [11] Leigh JA. Use of PMMA in expansion dental implants. *J Biomed Mater Res*1975;9:233–42.
- [12] Bettencourt A, Almeida AJ. Poly(methyl methacrylate) particulate carriers in drug delivery. *J Microencapsulation* 2012;29:353–67.

- [13] BerryKR Jr, Russell AG, Blake PA, Roper DK. Gold nanoparticles reduced in situ and dispersed in polymer thin films: optical and thermal properties. *Nanotechnology* 2012;23:375703.
- [14] Stamm M, Sommer JU. Entropy and enthalpy at play. *Nat Mater*2007;6:260–261.
- [15] Rajaura RS, SharmaV, Ronin RS, Gupta DK, Srivastava S, Agrawal K, Vijay Y. Synthesis, characterization and enhanced antimicrobial activity of reduced graphene oxide-zinc oxide nanocomposite. *Mater Res Express* 2017;4 :025401.
- [16] Tang H, Prasad K, Sanjines R, Schmid PE, Levy F. Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films. *J Appl Phys*1994;75:2042–7.
- [17] Evtushenko YM, Romashkin SV, Trofimov NS, Chekhlova TK. Optical Properties of TiO₂ Thin Films. *Phys. Proc* 2015;73:100–7.
- [18] Korposh S, Kodaira S, Lee SW, Batty WJ, James SW, Tatam RP. Deposition of SiO₂/polymer nanoporous thin films on long-periodgrating (LPG) optical fibres and dramatic enhancement of the resonance bands 3rd Int. Conf. on Sensing Technology.ICST2008 (Piscataway, NJ: IEEE);2008:666–9.
- [19] Rahman IAB, Vejayakumaran P, Sipaut C, Ismail J, Chee C. Size-dependent physicochemical and optical properties of silica nanoparticles. *Mater ChemPhys*2009;114:328–32.
- [20] Vaccaro L, Morana A, Radzig V, Cannas M. Bright Visible Luminescence in Silica Nanoparticles. *J Phys Chem*, 2011;C115: 19476–81.
- [21] Mikhailov M, Vlasov VA. Effect of SiO₂ nanoparticles sizes on the optical properties and radiation resistance of powder mixtures ZrO₂ with micron sizes. *RadiatMeas*2016;91:15–20.
- [22] Kobler J, Bein T, Möller K. Colloidal suspensions of functionalized mesoporous silica nanoparticles. *ACS Nano* 2008;2:2324–30.
- [23] Hwang SH, Roh J, Lee J, Ryu J, Yun J, Jang J. Size-controlled SiO₂ nanopartiles as scaffold layers in thin-film perovskite solar cells. *J Mater Chem A* 2014;2:16429–33.
- [24] Soni G, Srivastava S, Soni P, Kalotra P, Vijay YK. Optical, mechanical and structural properties of PMMA/SiO₂ nanocomposite thin films. *Materials Research Express* 2018;5:015302.
- [25] Mammeri F. Relation entre la structure et les propriétés mécaniques de films minces hybrides organiques-inorganiques préparés par voie sol-gel, *Matériaux. Université Pierre et Marie Curie –ParisVI*2003.
- [26] LASMI S. Effets des taux de l'agent traitant et de l'agent compatibilisant sur les propriétés des nanocomposites Polypropylène /Silice. 2014;145.
- [27] SHAHZADAA et al. Synthesis and characterization of in situ prepared poly (methylmethacrylate) nanocomposites. *Bulletin of Materials Science*2007;30:31–35.
- [28] Hasan A et al., Synthesis and characterisation of poly(methylmethacrylate) – Silicacomposites. *Materials Research Express*2018;26.
- [29] Ahmad R, Norouzi et al. PDMS–PMMA bonding improvement using SiO₂ intermediate layer and its application in fabricating gas micro valves. *Microsystem Technologies*2017;10.
- [30] Zheng J et al. Synthesis and Characterization of PMMA/SiO₂ Nanocomposites by In Situ Suspension Polymerization. *Journal of Applied Polymers Science*2010 ;115:1975–1981.
- [31] Nadia N, Ituarte C, Allen HC. Water, chloroform, acetonitrile, and atrazine adsorption to the amorphous silica surface studied by vibrational sum frequency generation spectroscopy. *Chemi Phys Lett*2009;483:84- 89.