

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

والبحرر العلمى وزارة العلمى العالى

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولى

معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

*Laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire et Matériaux (LCOMM)*

## THESE de DOCTORAT de 3<sup>ème</sup> CYCLE

Spécialité : Chimie Verte et Matériaux Innovants

Intitulée

# Polymérisation des Monomères Bio-sourcés par la Maghnite

Présentée par : *Sarra Benguella*

Le 07/12/2020

Devant le jury :

<b>Président</b>	BENKOUIDER Ali Mustapha	Pr	Université Mustapha Stambouli de Mascara
<b>Examineur</b>	REGUIG Bendoukha Abdelkarim	Pr	Université Mustapha Stambouli de Mascara
<b>Examineur</b>	MOUFFOK Benali	Pr	Université Djillali Liabès de Sidi Bel abbés
<b>Examineur</b>	BOUSALEM Smain	Pr	Centre Universitaire Belhadj Bouchouaib d'Ain Timouchent
<b>Rapporteur</b>	HACHEMAOUI Aicha	Pr	Université Mustapha Stambouli de Mascara

Année Universitaire : 2019-2020

## REMERCIEMENTS

---

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et Matériaux de l'université Mustapha Stambouli, Mascara, dirigé par Professeur A. Hachemaoui.

Je tiens à remercier Professeur A. Hachemaoui, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et accepté de diriger ma thèse de doctorat. Je voudrais lui exprimer respect et gratitude pour la confiance qu'elle m'a accordée, ses conseils et encouragements tout au long de ce travail.

Que Professeur A. Yahiaoui, Doyen de la Faculté des Sciences, de l'université Mustapha Stambouli, Mascara, qu'il trouve ici, l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir soutenu.

Je tiens à témoigner ma reconnaissance à Pr. MM. Chehimi, ICMPE, UMR 7182 CNRS, université Paris Est, pour m'avoir accepté de réaliser les synthèses et les caractérisations des nanocomposites, dans son laboratoire, je lui adresse mes vifs sincères remerciements.

Mes vifs remerciements vont au Pr. A. M. Benkouider, de l'université, Mustapha Stambouli, Mascara, pour avoir accepté de présider le jury de la thèse de doctorat.

Mes remerciements les plus sincères vont aux, Pr A. Reguig Bendoukha de l'université Mustapha Stambouli, Mascara, Pr. Moufok Benali, de l'Université Djillali Liabès Sidi Bel Abbès, Pr. Bousalem Smail, Professeur au Centre Universitaire Belhadj Bouchouaib Ain Temouchent, pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie chaleureusement Dr. Y. Khane, de l'université de Ghardaia, et Dr. B. Bensafi de l'université d'Oran 1, grâce à leurs conseils et encouragements, j'ai pu avancer dans mes recherches.

Je remercie également Mr Djafri Senouci, ingénieur à l'université Mustapha Stambouli, Mascara, pour son amabilité, serviabilité et courtoisie.

Je n'oublie de remercier toute ma famille, amis, collègues du laboratoire et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Je confectionne une attention particulière à ma cousine Melle Nassima Djafri, et amies Melles Leila Mouacher et Fatima Zahra Aris pour leurs présence si affectueuse et leur soutien moral, qu'elles trouvent ici, l'expression de mes sentiments les plus sincères.

## *Je dédie cet ouvrage*

---

*A ma très chère MIMA, « quelle repose en paix »*

*A mon cher père et ma chère mère si dévoués*

*A mes très chères tata, Ayada et Fatiha si affectueuses*

*A mes sœurs d'amour, Rimel, Leila, Wassila, je n'imaginerai pas ma  
vie sans elles*

*A mes petits neveux et nièces si attachants*

*Tous les mots ne s'auraient décrire l'amour que j'ai pour vous*

*« Nous devons avoir de la persévérance et surtout de la confiance en nous-  
mêmes »*

*Marie Curie*

*Physicienne, Chimiste, Scientifique (1867-1934)*



## CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

**Figure I.1.** Structure de quelques polymères biodégradables issus de ressources fossiles.

**Figure I.2.** Structure chimique du PLA et ses constituants.

**Figure I.3.** Structure du polyamide.

**Figure I.4.** Structure isoprénique.

**Figure I.5.** Structure de plusieurs types de terpènes.

**Figure I.6.** (a) Schéma de polymères peignes à branches homopolymères, (b) à branches réparties de façon aléatoire, (c) à base de copolymères diblocs ou multiblocs, (d) type « peigne-b-peigne ».

**Figure I.7.** Schéma d'une (co)polymérisation de macromonomères.

**Figure I.8.** Schéma du greffage « divergent ».

**Figure I.9.** Schéma du greffage « convergent ».

**Figure I.10.** Exemple sur une polymérisation par étape (polycondensation).

**Figure I.11.** Exemple sur une polymérisation en chaîne (polyaddition).

**Figure I.12.** Décompositions possibles du peroxyde de benzoyle.

**Figure I.13.** Schéma d'une polymérisation cationique.

**Figure I.14.** Schéma d'une polymérisation par ouverture de cycle.

**Figure I.15.** Représentation de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et octaèdres  $(\text{Al}(\text{OH})_6)$ .

**Figure I.16.** Représentation d'un empilement de couches de tétraèdres et d'octaèdres.

**Figure I.17.** Structure du feuillet.

**Figure I.18.** Echange cationique.

**Figure I.19.** Réaction de sel de diazonium modifié par la MMT  $\text{Na}^+$ .

**Figure I.20.** Types de nanocomposites.

**Figure I.21.** Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution.

**Figure I.22.** Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse

**Figure I.23.** Principe de polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire.

**Figure I.24.** Classement phylogénétique.

**Figure I.25.** Structure d'une bactérie.

**Figure I.26.** Différentes morphologies des bactéries.

**Figure I.27.** Basillus Subtilis observé en microscopie électronique.

**Figure I.28.** Appareil reproducteur des Aspergillus.

**Figure I.29.** Image de l'Aspergillus Niger observé en microscopie électronique.

**Figure I.30.** Culture sur gélose âgées de 8j (images 1 et 2) d'un Aspergillus Niger, têtes aspergillaires (images 3, 4 et 6), longueur du conidiophore, aspect des têtes aspergillaires noires à maturité.

## **CHAPITRE II. POLY ( $\beta$ P-CO-CL), SYNTHÈSE ET ÉTUDE CINÉTIQUE**

**Figure II.1.** Synthèse et mécanisme réactionnel du poly ( $\beta$ P-co-CL).

**Figure II.2.** Evolution du rendement en fonction de la quantité du catalyseur

**Figure II.3.** Evolution du rendement en fonctions du temps.

**Figure II.4.** Evolution du rendement en fonction de la température.

**Figure II.5.** Effet des différents solvants sur la copolymérisation.

**Figure II.6.** Effet de la fraction molaire sur la copolymérisation.

**Figure II.7.** Spectre FTIR du CL,  $\beta$ P, et du poly ( $\beta$ P-co-CL).

**Figure II.8.** Spectre UV du poly ( $\beta$ P-co-CL).

**Figure II.9.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du poly ( $\beta$ P-co-CL).

**Figure II.10.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du poly ( $\beta$ P-co-CL).

**Figure II.11.** Thermogramme DSC du poly ( $\beta$ P-co-CL).

### **CHAPITRE III. POLY (AL-CO-LIM), SYNTHÈSE ET ÉTUDE CINETIQUE**

**Figure III.1.** Chemin réactionnel du poly (AL-co-Lim).

**Figure III.2.** Effet de quantité de  $Mg H^+$  sur le rendement de la copolymérisation.

**Figure III.3.** Effet du temps sur le rendement de la copolymérisation.

**Figure III.4.** Effet de la température sur le rendement de la copolymérisation.

**Figure III.5.** Effet de rapport molaire sur le rendement de la copolymérisation.

**Figure III.6.** Effet du solvant sur le rendement de la copolymérisation.

**Figure III.7.** Spectre infrarouge du AL, Lim et du poly (AL-co-Lim).

**Figure III.8.** Spectre RMN  $^1H$  du poly (Al-co-Lim).

**Figure III.9.** Spectre RMN  $^{13}C$  du poly (Al-co-Lim).

**Figure III.10.** Spectre DSC du poly (AL-co-Lim).

### **CHAPITRE IV. SYNTHÈSE DU PAM2-CO-PCL ET APPLICATION DE BIODEGRADABILITE**

**Figure IV.1.** Synthèse de la PCL-Am (1).

**Figure IV.2.** Synthèse de la PAm2-co-PCL.

**Figure IV.3.** Spectre FTIR du PCL, PCL-Am(1), et du (PAm2-co-PCL).

**Figure IV.4.** Diffractogrammes de  $Mg H^+$ , PCL-Am (1) and PAm2-co-PCL.

**Figure IV.5.** Image MEB de PCL-Am (1).

**Figure IV.6.** Image MEB de PCL-co-PAam2.

**Figure IV.7.** Thermogramme DSC du PAm2-co-PCL.

**Figure IV.8.** Thermogramme ATG du PAm 2-co-PCL.

**Figure IV.9.** Spectre RMN  $^1H$  du PCL-Am (1).

**Figure IV.10.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du PCL-Am (1).

**Figure IV.11.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PAm2-co-PCL.

**Figure IV.12.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du PAm2-co-PCL.

**Figure IV.13.** Spectra Ultra Violet du PAm2-co-PCL.

**Figure IV.14.** Photos de dégradation du PAm (2)-co-PCL au fil des jours.

**Figure IV.15.** Spectre IR de la biodegradation du PAm2-co-PCL par BS et AN.

## CHAPITRE V. SYNTHÈSE DU BPAM2-CO-PCL ET TESTE DE BIODEGRADABILITE

**Figure V.1.** Schéma de réaction du PCL-BAm (1) et du (PBAm2-co-PCL).

**Figure V.2.** Spectre FTIR du PCL, PCL-BAm(1) et du (PBAm2-co-PCL).

**Figure V.3.** Diffractogramme DRX du (PCL-BAm (1)) et du PBAm2-co-PCL.

**Figure V.4.** Thermogramme ATG du (PBAm2-co-PCL).

**Figure V.5.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PCL-BAm (1).

**Figure V.6.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du (PCL-BAm (1)).

**Figure V.7.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du (PBAm2-co-PCL).

**Figure V.8.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du (PBAm2-co-PCL).

**Figure V.9.** Photos de biodégradation du PBAM2-co-PCL, après incubation, dans le milieu pauvre.

**Figure V.10.** Photos d'évolution de l'*Aspergillus Niger* sur le PBAM2-co-PCL dans un milieu solide pauvre (sans glucose), en boîtes pétrià 30°C, a) avant incubation, b) après incubation.

**Figure V.11.** Courbe de croissance d'une population de champignons *Aspergillus Niger* seuls et en présence de polymère.

## CHAPITRE VI. PHOTOSYNTHESE DU MELANGE AL ET CL, PAR ARGILE MODIFIEE AU SEL DE DIAZONIUM

**Figure VI.1.** Schéma In Situ Photopolymerisation du mélange AL et CL, initiée par la MMT-DMA.

**Figure VI.2.** Synthèse du Sel de Diazonium.

**Figure VI.3.** Schéma des différentes étapes de Synthèse du sel de Diazonium.

**Figure VI.4.** Spectre IR du sel de Diazonium.

**Figure VI.5.** Schéma de diazotation.

**Figure VI.6.** Schéma de synthèse du MMT-DMA.

**Figure VI.7.** Spectre IR de la MMT-DMA.

**Figure VI.8.** Diffractogramme DRX du la MMT- $\text{Na}^+$  et MMT-DMA.

**Figure VI.9.** Fragment de spectres RMN  $^1\text{H}$  extrait du spectre RMN du Poly(AL-co-CL)/MMT-DMA.

**Figure VI.10.** Image Meb de la Cloisite  $\text{Na}^+$ .

**Figure VI.11.** Image Meb de la MMT-DMA.

**Figure VI.12.** Schéma de photopolymérisation du PLA/MMT-DMA.

**Figure VI.13.** Schéma de photopolymérisation du PCL/MMT-DMA.

**Figure VI.14.** Schéma de photopolymérisation du Poly (AL-co-CL)/MMT-DMA.

**Figure VI.15.** Diffractogramme DRX du Poly (AL-co-CL)/MMT-DMA.

**Figure VI.16.** Spectre IR du Poly(LA-co-CL)/MMT-DMA.

**Figure VI.17.** Spectre UV du Poly (AL-co-CL)/ MMT-DMA.

**Figure VI.18.** Thermogravimétrie des nanocomposites.

**Figure VI.19.** Spectre  $^1\text{H}$  RMN de la photopolymerisation Poly (Al-co-Cl)/MMT-DMA.

**Figure VI.20.** Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN de la photopolymerisation Poly (Al-co-Cl) MMT-DMA.

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

**Figure VII.1.** Photos de l'appareil Meb.

**Figure VII.2.** Préparation du sel de diazonium.

**Figure VII.3.** Préparation de la MMT-DMA.

**Figure VII.4.** Photos prise lors de la polymérisation, et filtration du poly ( $\beta$ p-co-Cl).

**Figure VII.5.** Protocole expérimental de la synthèse PAm2-co-PCL.

**Figure VII.6.** Photo du réacteur utilisé pour la photo-polymérisation des nanocomposites.

## **CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

**Tableau I.1.** Quelques types de polymères biodégradables.

**Tableau I.2.** Caractéristiques de différentes familles d'argiles traitées, couramment rencontrées.

## **CHAPITRE II. POLY ( $\beta$ P-CO-CL), SYNTHÈSE ET ETUDE CINÉTIQUE**

**Tableau II.1.** Effet du rapport  $\text{Mag H}^+ / \beta\text{P, CL}$  sur le rendement de la copolymérisation.

**Tableau II.2.** Effet du temps sur le rendement de la copolymérisation.

**Tableau II.3.** Effet de la température sur le rendement de la copolymérisation.

**Tableau II.4.** Effet des différents solvants sur la copolymérisation.

**Tableau II.5.** Effet de la fraction molaire des monomères  $\text{CL}/\beta\text{p}$  sur la copolymérisation.

**Tableau II.6.** Tests de solubilités du poly ( $(\beta\text{P-co-CL})$ ) dans divers solvants.

## **CHAPITRE III. POLY (AL-CO-LIM), SYNTHÈSE ET ETUDE CINÉTIQUE**

**Tableau III.1.** Effet de quantité de la  $\text{Mag H}^+$  sur le rendement de la copolymérisation.

**Tableau III.2.** Effet du temps sur le rendement de la copolymérisation.

**Tableau III.3.** Effet de la température sur le rendement de la copolymérisation.

**Tableau III.4.** Effet de rapport molaire sur le rendement de la copolymérisation.

**Tableau III.5.** Effet du solvant sur le rendement de la copolymérisation.

**Tableau III.6.** Tests de solubilité du poly (AL-co-Lim), (+) : soluble ; (-) : insoluble.

## **CHAPITRE IV. SYNTHÈSE DU PAM2-CO-PCL ET APPLICATION DE BIODEGRADABILITÉ**

**Tableau IV.1.** Mesure de la quantité de PCL qui reste à chaque fois dans le bécher.

## **CHAPITRE V. SYNTHÈSE DU BPAM2-CO-PCL ET TESTE DE BIODEGRADABILITÉ**

**Tableau V.1.** Croissance du *A.N* cultivé avec le polymère dans le milieu liquide.

## **CHAPITRE VI. PHOTOSYNTHESE DU MELANGE AL ET CL, PAR ARGILE MODIFIÉE AU SEL DE DIAZONIUM**

**Tableau VI.1.** Pics de diffraction  $2\theta$ ,  $d_{001}$ -espacements,  $\Delta d_{001}$  espacements de MMT- $\text{Na}^+$ , MMT-DMA, des nanocomposites poly (AL-co-CL) et tailles des cristallites D.

**Tableau VI.2.** Composition chimique de la MMT- $\text{Na}^+$  et la MMT-DMA.

## **PARTIE EXPERIMENTALE**

**Tableau VII.1.** Sels Nutritifs ajoutés dans le milieu

**Tableau VII.2.** Milieu Minimal (OCDE)



I'ISO : International Standard Organisation

L'AIPEA : Association Internationale Pour l'Etude des Argiles

ROP : Ring-Opening Polymerization

POC : Polymérisation par Ouverture de Cycle

VIH : Virus Immunodéficience Humaine

ADN : Acide Désoxyribo Nucléique

PLA : Poly (Acide Lactique)

PCL : Poly ( $\epsilon$ -Caprolactone)

PBS : Poly Butylène Succinate

PBAT : Poly Butylène Adipate Téréphtalate

PE : Poly Ethylène

PET : Poly Ethylène Téréphtalate

PHA : Polyhydroxyalcanoates

PP : PolyPropylène

PMMA : Poly Methacrylate de Methyle

Poly ( $\beta$ p-co-Cl) : Poly ( $\beta$ -Pinène-co- $\epsilon$ -Caprolactone)

Poly (AL-co-Lim) : Poly (Acide Lactique-co-Limonène)

PAm2-co-PCL : PolyAcrylamide-co-Poly- $\epsilon$ -Caprolactone

Le PCL-Am (1) : Poly- $\epsilon$ -Caprolactone-co-Amide

PBisAm2-co-PCL : PolyBis-Acrylamide-co-Poly- $\epsilon$ -Caprolactone

PCL-BisAm (1) : Poly- $\epsilon$ -Caprolactone-co-Bis-Amide

PAm : PolyAcrylamide

Poly(Al-co-Cl)/MMT-DMA : Poly(Acide Lactique-co- $\epsilon$ -Caprolactone)/ MMT-DMA

PLA/ MMT-DMA : PolyAcide Lactique/ MMT-DMA

PCL/ MMT-DMA : PolyCaprolactone/MMT-DMA

MA : Anhydride Maléique

$\beta$ p :  $\beta$ -pinène

Lim : Limonène

AL : Acide Lactique

CL :  $\epsilon$ -Caprolactone

NMP : N-Méthyl-2-Pyrrolidone

DMSO : Sulfoxyde de DiMéthyle

THF : Tetra Hydro Furane

DMF : DiMethyl Formamide

AIBN : N,N'-Azo-Bis Isobutyronitrile

DMA : N, N-diméthylaminobenzènediazonium

MMT-DMA : Cloisite Na<sup>+</sup> et N-diméthylaminobenzènediazonium

Mag H<sup>+</sup> : Maghnite H<sup>+</sup>

nDP : Degré de Polymérisation

C.E.C : Capacité d'Echange Cationique

$d_{001}$  : Distance Inter Réticulaire

T-O : 1 Couche Octaédrique et 1 Couche Tétraédrique

TMS : TétraMéthylSilane

CH<sub>4</sub> : Méthane

AlCl<sub>3</sub> : Chlorure d'Aluminium

BF<sub>3</sub> : Fluorure de Bore

AlOH<sub>3</sub> : Hydroxyde d'Aluminium

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Oxydes de fer de magnétite

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : Oxydes de magnétite

CaCO<sub>3</sub> : Oxydes de Carbonates calcite

Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> : Oxydes de Carbonates de dolomite

SiO<sub>4</sub> : Oxyde de Silicate

Al(OH)<sub>6</sub> : Oxyde d'Aluminium

AgNO<sub>3</sub> : Nitrate d'Argent

HF<sub>4</sub> : Acide TétraFluoroborique

NaNO<sub>2</sub> : Nitrite de Sodium

NaBF<sub>4</sub> : TétraFluoroborate de Sodium

Si<sup>4+</sup> : Silicium

Al<sup>3+</sup> : Aluminium

Mg<sup>2+</sup> : Magnesium

Fe<sup>2+</sup> : Fer

Na<sup>+</sup> : Sodium

Ca<sup>2+</sup> : Calcium

C : Carbone

O : Oxygène

N : Azote

Si : Siloxane

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> : DihydrogénéPhosphate de Potassium

KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> : Phosphate Dipotassique

MgSO<sub>4</sub> : Sulfate de Magnésium

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

NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> : Nitrate d'Ammonium

NaCl : Chlorure de Sodium

FeSO<sub>4</sub> : Sulfate de Fer

ZnSO<sub>4</sub> : Sulfate de Zinc

MnSO<sub>4</sub> : Sulfate de Manganèse

ATP : Adénosine TriPhosphate

NAD : Nicotinamide adénine dinucléotide

FMN : Flavin MonoNucleotide

FAD : Flavin Adenine Dinucleotide

µm : Micrometre

Å : Angstrom

nm : Nanomètre

ml : Millilitre

Kcal : Kilo Calorie

% : Pourcentage

°C : Degrés Celsius

J : Constante de couplage

ε : Constantes Diélectriques

ppm : Partie par Million

µV.s/mg : Micro Volte par Milligramme

FT-IR : Infra Rouge

UV-VIS : Ultraviolet Visible

RMN <sup>1</sup>H : Raisonance Magnétique Nucléaire de Proton

RMN <sup>13</sup>C : Raisonance Magnétique Nucléaire de Carbone 13

DSC : Calorimétrie Différentielle à Balayage

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

ATG : Analyse Thermogravimétrique

DRX : Diffraction des Rayons X

T<sub>g</sub> : Température de Transition Vitreuse

$T_m$  : Température de Fusion

$T_c$  : Température de Cristallisation

$\Delta H_f$  : Enthalpies de Fusion

$\Delta H_c$  : Enthalpies de Cristallisation

E.coli : Escherichia Coli

BS : Bacillus Subtilis

AN : Aspergillus Niger

s (Singulet)

d (Doublet)

dd (Doublet de Doublet)

t (Triplet)

q (Quadruplet)

m (Multiplet)

sept (Septet)

quint (Quintuplet)

# **SOMMAIRE GENERALE**

---

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>REFERENCES.....</b>	<b>4</b>

## **CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>I. POLYMERES.....</b>	<b>6</b>
<b>I.1. POLYMERES BIODEGRADABLES.....</b>	<b>6</b>
I.1.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles.....	7
I.1.2. Polymères Biodégradables issus de ressources renouvelables.....	8
I.1.3. Polyamides.....	9
<b>I.2. TERPENE.....</b>	<b>10</b>
I.2.1. $\beta$ -pinène.....	11
I.2.2. Limonène.....	11
<b>I.3. POLYMERES EN PEIGNE.....</b>	<b>12</b>
I.3.1. Polymérisation de macromonomères.....	13
I.3.2. Greffage « divergent ».....	13
I.3.3. Greffage « convergent ».....	14
<b>II. POLYMERISATION.....</b>	<b>14</b>
<b>II.1. POLYMERISATION RADICALAIRE.....</b>	<b>16</b>
<b>II.2. POLYMERISATION CATIONIQUE.....</b>	<b>17</b>
<b>II.3. POLYMERISATION PAR OUVERTURE DU CYCLE.....</b>	<b>17</b>
<b>III. ARGILES.....</b>	<b>18</b>
<b>III.1. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES ARGILES.....</b>	<b>19</b>
<b>III.2. CHARGE GLOBALE DU FEUILLET.....</b>	<b>22</b>
<b>III.3. CLASSEMENT DES STRUCTURES DES MINERAUX ARGILEUX.....</b>	<b>22</b>



III.3.1. Minéraux de type 1 : 1.....	22
III.3.2. Minéraux de type 2 : 1.....	23
III.3.3. Minéraux de type 2 :1 :1 .....	23
III.4. MODIFICATION DES ARGILES.....	23
III.4.1. Adsorption.....	23
III.4.2. Echange cationique .....	23
III.5. GREFFAGE DES SELS DE DIAZONIUM.....	24
IV. BIONANOCOMPOSITES.....	25
IV.1. MELANGE DIRECT DU POLYMERE ET NANOPARTICULES EN SOLUTION.....	28
IV.2. MELANGE DANS LE POLYMERE FONDU.....	28
IV.3. POLYMERISATION IN SITU EN PRESENCE DE NANOPARTICULES .....	29
V. APPLICATION BIOLOGIQUE DES POLYMERES.....	30
V.1. LE MONDE DES MICROORGANISMES.....	31
V.1.1. Le monde des bactéries.....	32
V.1.1.1. Structure et Anatomie.....	33
V.1.1.2. Morphologie.....	33
V.1.1.3. Nutrition.....	35
V.1.2. Le monde des champignons.....	35
V.1.2.1. Morphologie microscopique.....	36
V.1.2.2. Besoins nutritifs, conditions environnementales.....	37
V.1.2.3. Culture et identification.....	38
V.2. ADHESION POLYMERE-BACTERIE.....	39
V.3. METHODES DE BIODEGRADATION.....	39
V.3.1. Méthodes Microbiologiques.....	39
V.3.2. Méthode des zones claires.....	40

V.3.3. Méthode d'envahissement.....	40
V.4. PARAMETRES INFLUENÇANT LA BIODEGRADATION.....	41
V.4.1. Effet de la composition chimique.....	41
V.4.2. Effet de la morphologie.....	41
V.4.3. Effet des radiations et des traitements chimiques.....	41
V.4.4. Effet de masse .....	41
REFERENCES.....	43

**CHAPITRE II. SYNTHÈSE ET ÉTUDE CINÉTIQUE DU  
POLY (βP-CO-CL)**

I. INTRODUCTION.....	52
II. SYNTHÈSE DU POLY (βP-co-CL).....	54
III. ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA COPOLYMERISATION DU MÉLANGE βP ET CL.....	56
III.1. EFFET DU RAPPORT EN MASSE $M_{\text{ag-H}^+}$ (βP, CL) SUR LA COPOLYMERISATION.....	56
III.2. EFFET DU TEMPS SUR LA COPOLYMERISATION DU βP ET CL.....	57
III.3. EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LA COPOLYMERISATION.....	58
III.4. EFFET DU SOLVANT SUR LA COPOLYMERISATION DU MÉLANGE βP ET CL.....	59
III.5. EFFET DE FRACTION MOLLAIRE SUR LA COPOLYMERISATION.....	61
IV. SOLUBILITÉ.....	62
V. CARACTÉRISATIONS DU POLY (βP-co-CL).....	63
V.1. CARACTÉRISATION PAR FTIR.....	63
V.2. CARACTÉRISATION PAR UV.....	64

V.3. CARACTERISATION PAR RMN.....	65
V.4. CARACTERISATION PAR DSC.....	67
VI. CONCLUSION.....	69
REFERENCES.....	70

### **CHAPITRE III. SYNTHÈSE ET ÉTUDE CINÉTIQUE DU POLY (AL-CO-LIM)**

I.INTRODUCTION.....	73
II. SYNTHÈSE DU POLY (AL-CO-LIM).....	73
III. ÉTUDE CINÉTIQUE DE LA COPOLYMERISATION DU MÉLANGE AL ET LIM.....	74
III.1. EFFET DU RAPPORT EN MASSE $M_{\text{Ag-H}^+}/(\text{AL}, \text{LIM})$ SUR LA COPOLYMERISATION.....	74
III.2. EFFET DU TEMPS SUR LA COPOLYMERISATION DU AL ET LIM.....	75
III.3. EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LA COPOLYMERISATION.....	76
III.4. EFFET DU RAPPORT MOLLAIRE SUR LA COPOLYMERISATION.....	77
III.5. EFFET DU SOLVANT SUR LA COPOLYMERISATION.....	78
IV. SOLUBILITE.....	79
V. CARACTERISATIONS DU POLY (AL-CO-LIM).....	80
V.1. CARACTÉRISATION PAR FTIR.....	80
V.2. CARACTÉRISATION PAR UV.....	82
V.3. CARACTÉRISATION PAR RMN.....	83
III.4. CARACTERISATION PAR DSC.....	83
VI. CONCLUSION.....	85
REFERENCES.....	86

**CHAPITRE IV. SYNTHÈSE DU PAM2-CO-PCL ET APPLICATION DE  
BIODEGRADABILITE**

I. INTRODUCTION.....	87
II. SYNTHÈSES DES POLYMERES.....	88
III. CARACTÉRISATIONS DES POLYMERES.....	89
III.1. CARACTÉRISATION PAR FTIR.....	89
III.2. CARACTÉRISATIONS PAR DRX.....	91
III.3. ETUDE PAR MEB.....	92
III.4. ETUDE PAR DSC.....	93
III.5. ETUDE PAR ATG.....	94
III.6. ETUDE PAR RMN.....	96
III.7. ETUDE PAR UV.....	100
IV. SOLUBILITE.....	100
V. BIODEGRADATION IN VITRO DU PAM2-CO-PCL EN MILIEU SOLIDE.....	101
V.I. RÉSULTAT DE L'ÉVOLUTION VISUELLE ET INFRAROUGE DE LA DÉGRADATION IN VITRO DE PAM2-CO-PCL.....	101
V. CONCLUSION.....	105
REFERENCES.....	106

**CHAPITRE V. SYNTHÈSE DU  $\beta$ PAM2-CO-PCL ET TESTE DE  
BIODEGRADABILITE**

I. INTRODUCTION.....	110
II. SYNTHÈSE DES POLYMERES.....	110

III. CARACTERISATIONS DES POLYMERES.....	111
III.1. CARACTERISATION PAR FTIR.....	111
III.2. CARACTERISATION PAR DRX.....	113
III.3. CARACTÉRISATION PAR ATG.....	114
III.4. CARACTÉRISATION PAR RMN.....	115
IV. ETUDE DE BIODEGRADATION DU PβAM2-CO-PCL.....	118
IV.1. RESULTATS DE BIODEGRADATION DU COPOLYMERE.....	118
IV.1.1. Essais de croissance en milieu solide.....	118
VI. CONCLUSION.....	122
REFERENCES.....	123

**CHAPITRE VI. PHOTOSYNTHESE DU MELANGE AL ET CL, PAR  
ARGILE MODIFIEE AU SEL DE DIAZONIUM**

I. INTRODUCTION.....	124
II. SYNTHESSES DU DMA ET MMT-DMA.....	126
II.1. PREPARATION DU SEL DE DIAZONIUM N, N-DIMETHYLANILINE.....	126
II.2. PREPARATION DE LA MMT-DMA.....	128
III. CARACTERISATION DU MMT-DMA.....	130
III.1. CARACTERISATION PAR FTIR.....	130
III.2. CARACTERISATION PAR DRX.....	131
III.3. CARACTERISATION PAR RMN.....	133
III.4. CARACTERISATION PAR MEB.....	134
III.5. COMPOSITION CHIMIQUE.....	135
IV. SYNTHESE DES NANOCOMPOSITES A BASE DE MMT-DMA.....	136

IV.1. HOMOPOLYMERISATION DU PLA/MMT-DMA.....	137
IV.2. HOMOPOLYMERISATION DU PCL/MMT-DMA.....	138
IV.3. COPOLYMERISATION.....	139
V. CARACTERISATIONS DES NANOCOMPOSITES.....	139
V.1. CARACTERISATION PAR DRX.....	139
V.2. CARACTERISATION PAR FTIR.....	141
V.3. CARACTERISATION PAR UV-VISIBLE.....	142
V.4. ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE.....	143
V.5. CARACTERISATION PAR RMN.....	145
VI. CONCLUSION.....	148
REFERENCES.....	149
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>152</b>
<b>PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>155</b>

# **INTRODUCTION GENERALE**

---

Les concepts qui concernent la nanoscience et la nanotechnologie ont été donnés par le physicien Richard Feynman, dans une conférence intitulée 'There's Plenty of Room at the Bottom, en 1959, l'utilisation du terme nanotechnologie n'a commencé qu'à partir de 1974.

Le terme de « nanomatériaux » a été défini par l'ISO (International Standard Organisation), l'Organisation internationale de normalisation internationale, le plus grand producteur et éditeur mondial de normes internationales. Le préfix « nano », vient du grec *nanos* qui veut dire « nain ».

Les nanocomposites sont des matériaux constitués d'au moins deux phases, dont l'une étant de l'ordre du nanomètre, l'intérêt de travailler à l'échelle nanométrique est que les éléments possèdent des propriétés différentes de celles qu'ils auraient à l'échelle normale ou renforcées. Pour cela, ces dernières années, les nanomatériaux polymères sont très explorés, leurs extraordinaires propriétés leur révèlent des applications dans l'ingénierie telles que l'électronique, emballage alimentaire, automobile et aérospatiale [1].

Les polymères à base de pétrole utilisés dans diverses applications [2] peuvent être extrêmement avantageux dans le domaine de la technologie d'ingénierie [3]. Ces matériaux peuvent non seulement présenter quelques inconvénients du fait que les ressources pétrochimiques mettent des milliers de siècles à se construire naturellement mais aussi, causer des problèmes cruciaux de pollution [4]. Sous l'effet du soleil, de la température et de l'humidité, les plastiques peuvent se décomposer de manière naturelle. La pollution causée par leurs déchets dégrade l'environnement et provoque des effets nocifs pour l'homme, la faune et la flore. Par conséquent, un grand nombre de scientifiques, très préoccupés par ce problème emploient leurs efforts et proposent des techniques et synthèse de biopolymères ou polymères "verts" [5], des polymères respectueux de l'environnement à partir de ressources renouvelables dont la cellulose, l'amidon, le chitosane, la lignine, et les protéines [6].

Les polymères courants (par exemple, le polyéthylène, le polyéthylène téréphtalate) et les microbes polyester, sont largement exploitées [5]. Ces biomatériaux sont de plus en plus en remplacement des polymères et des plastiques conventionnels [7]. Comme exemple, nous pouvons citer l'utilisation de films à base d'amidon comme alternative potentielle aux polymères dérivés du pétrole [8].



Les biomatériaux ont suscité beaucoup d'intérêt dans la communauté scientifique en raison de leur importance dans la médecine et l'ingénierie de l'environnement et jouent un rôle important dans les applications telles que l'électronique, l'emballage alimentaire, l'aérospatiale, les matériaux médicaux [9].

L'utilisation du poly(L-lactide) (PLA) comme matrice pour des nanomatériaux est largement reportée dans la littérature, [10]. Les biomatériaux à partir du (PLA), révèlent des propriétés mécaniques faibles ce qui limite leurs applications, [11].

Le poly (acide lactique) (PLA) et la poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) aux propriétés mécaniques complémentaires (PCL ductile et PLA rigide) sont largement utilisés dans le domaine biomédical. Cependant, leurs propriétés mécaniques et thermiques présentent quelques limites, des charges de nanoparticules sont proposées pour les améliorer et en apporter d'autres. En effet, l'insertion de polymères dans des silicates stratifiés modifie considérablement leurs propriétés physiques, plus particulièrement, la stabilité thermique et la résistance au feu [12], [13].

La PCL connaît également un grand essor, en grande partie grâce à ces propriétés biologiques telles que la biocompatibilité, et les effets antimicrobiens qu'elle possède. Plusieurs stratégies telles que le greffage de branches dans le squelette du PCL ou la copolymérisation avec d'autres composants ont été suggérées [14], afin d'élargir leurs champs d'applications. Ils sont utilisés dans les implants, les cathéters et les matériaux de pansement [15, 16], mais aussi, dans le domaine optique et électrique [17].

L'objectif de ce travail est de basculer aux matériaux propres par le biais de synthèse de biopolymères et de bionanocomposites qui peuvent être utilisés dans différents domaines et en particulier le biomédical.

Ainsi, ce travail s'articule autour de six chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique portant sur les polymères biodégradables, biosourcés et peignes ; aux argiles et aux nanocomposites. Leurs caractéristiques, propriétés et applications sont reportées.

Dans le deuxième et troisième chapitre nous reportons le protocole de synthèse de deux copolymères biodégradables et biosourcés, poly ( $\beta$ p-co-CL) et poly (AL-co-Lim) respectivement et les caractérisations avec différentes techniques spectroscopiques (IR, UV, RMN, DSC).

La réalisation d'une étude cinétique est également décrite dans ces deux chapitres en faisant varier les différents paramètres influençant la synthèse (température, temps de réaction, nature du solvant, proportion des monomères et quantité du catalyseur).

Le quatrième et le cinquième chapitre sont consacrés à la synthèse de copolymère peignes et réticulés, PAm2-co-PCL et PβAm2-co-PCL respectivement par polymérisation radicalaire. En premier temps, les macropolymères PCL-Am (1) et PCL-βAm (1) sont obtenus à partir de POC initié par Mag H<sup>+</sup> et fonctionnalisé par l'acrylamide et le bis Acrylamide respectivement. Dans un deuxième temps le peroxyde de benzoyle est ajouté aux deux macropolymères respectivement. Les deux copolymères sont caractérisés par UV, IR, RMN, MEB, DSC, ATG et DRX, qui révèle une structure ramifiée en amide.

L'utilisation du PAm2-co-PCL dans l'évolution d'une dégradation *in vitro* par le champignon l'*Aspergillus Niger* (AN) et la bactérie *Bacillus Subtilis* (BS) a été suivie visuellement et par IR. Tandis que l'évolution de la dégradation fongique du PβAm2-co-PCL en milieu solide et liquide en utilisant l'*Aspergillus Niger* révèle la décomposition des segments amide et acide.

L'objectif du sixième chapitre est d'explorer le potentiel de la MMT-DMA, obtenue par le couplage du sel de diazonium de la N,N-diméthylaniline à la surface de la Cloisite Na<sup>+</sup> (MMT-Na<sup>+</sup>) dans la préparation de biopolymères hybrides à partir d'un mélange de monomères d'acide lactique (AL) et d'ε-caprolactone (CL). Le bionanocomposite est caractérisé par UV, IR, RMN, MEB, DSC, ATG et DRX.

Comme perspectives, l'élaboration de nanocomposites pourra être développée et pourra nous mener à des applications intéressantes surtout dans les domaines, biomédical (présence du Ag) et électronique (présence de l'aryle).

**REFERENCES**

- [1] H. Essabir et col, « Thermo-Mechanical Performances of Polypropylene Biocomposites Based on Untreated, Treated and Compatibilized Spent Coffee Grounds », *Composites Part B: Engineering* 149, 1-11, 2018.
- [2] P. Bordes et col, « Nano-biocomposites: Biodegradable Polyester/Nanoclay Systems », *Progress in Polymer Science* 34 (2) 125-155, 2009.
- [3] K.T. Lau et col, « Properties of Natural fibre Composites for Structural Engineering Applications », *Part B: Engineering*, 136, 222-233, 2018.
- [4] A. Gandini et col, « From monomers to Polymers from Renewable Resources : Recent advances », *Progress in Polymer Science*, 48, 1-39, 2015.
- [5] H. Fatehi et col, « A Novel Study on Using Protein Based Biopolymers in Soil Strengthening », *Construction and Building Materials* 167, 813-821, 2018.
- [6] W.C. Li et col, « Plastic Waste in The Marine Environment, a Review of Sources, Occurrence and Effects », *of The Total Environment*, 566, 333-349, 2016.
- [7] D. Vollath, « *Nanomaterials An Introduction to Synthesis, Properties, and Applications Second Edition* », *Nanomaterials*, 386, 2013.
- [8] A.C. Albertsson et col, « *Chemistry and Biochemistry of Polymer Biodegradation (Griffin G.J.L)* », *Journal Chemistry Education*, 72, 1995.
- [9] M. L. Sanyang et et col, « *Bio-based Polymers and Nanocomposites Preparation* », *Preparation, Processing, Properties & Performance*, 2019.
- [10] M.D. Hossain et col, « *Synthesis of (ε-caprolactone)/Clay Nanocomposites Using Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Surfactants as Organic Modifier and Initiator* », *Applied Polymer Science*, 119, 936-943, 2011.
- [11] Q. H. Zeng, et col, « *Clay Based Polymer Nanocomposites : Research and Commercial Development* », *Nanoscience and Nanotechnology*, 5, 1574-1592 (19), 2009.
- [12] J. M. Garcés and col, « *Polymeric Nanocomposites for Automotive Applications* », *Advanced Materials*, 12 (23), 1835-1839, 2000.

[13] B. Chen et col « A critical appraisal of polymer–clay nanocomposites », *Chemical Society Reviews*, 37 (3), 568-94, 2008.

[14] W. Ji et col, « Bioactive Electrospun Scaffolds Delivering Growth Factors and Genes for Tissue Engineering Applications », *Pharmaceutical Research*, 28 (6), 1259-1272, 2011.

[15] R. M. Slawson et col, « Germanium and Silver Resistance, Accumulation, and Toxicity in Microorganisms », *Plasmid*, 27 (1), 72-79, 1992.

[16] D. R. Monteiro et col, « The Growing Importance of Materials that Prevent Microbial Adhesion : Antimicrobial Effect of Medical Devices Containing Silver », *International Journal of Antimicrobial Agents*, 34 (2), 103-110, 2009.

[17] R. Nazar et col, « Silver Polymer Nanocomposites by Photoreduction of AgNO<sub>3</sub> and Simultaneous Photocrosslinking of the Acrylic Matrix: Effect of PVP on Ag Particle Formation », *Journal of Polymer Engineering*, 38(8), 803-809, 2018.

**CHAPITRE I.**  
**ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

## **I. POLYMERES**

Le polymère est une molécule à longue chaîne, formée par un grand nombre d'unités (monomères), qui se répètent[1]. Il est utilisé dans la fabrication de nombreux produits, malgré les problèmes de pollution qu'il peut engendrer après son utilisation. C'est à partir des mesures de viscosité et de la diffraction des rayons X de ce matériau que le terme de macromoléculaire, lui a été attribué.

### **I.1. POLYMERES BIODEGRADABLES**

Un biopolymère est défini comme un polymère biosourcé et/ou biodégradable, ou encore biorésorbable, (Tableau I.1).

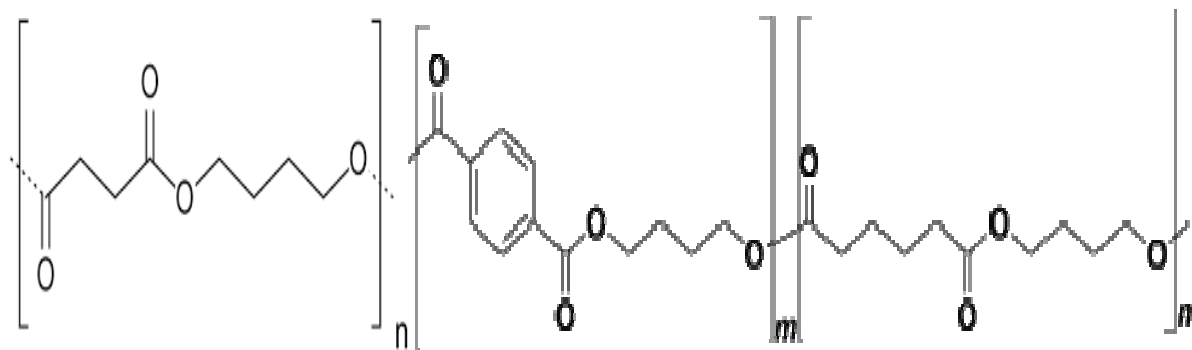
**Tableau I.1.** Quelques types de polymères biodégradables

<b>Polymères</b>	<b>Famille</b>	<b>Polymères</b>	<b>Famille</b>
Amidon	A base d'amidon	Gluten	A partir de polypeptides
Copolymère aliphatique aromatique	Polymère de synthèse	Protéines de soja	A partir de polypeptides
Copolyester de diacide et glycols	Polymère de synthèse	Poly lactides	A partir de fermentations de sucres
Polycaprolactones	Polycaprolactones	PHB	Polymères bactériens
Amidon plastifié	A partir de farine de céréales	Diacétate de cellulose	Dérivés de cellulose

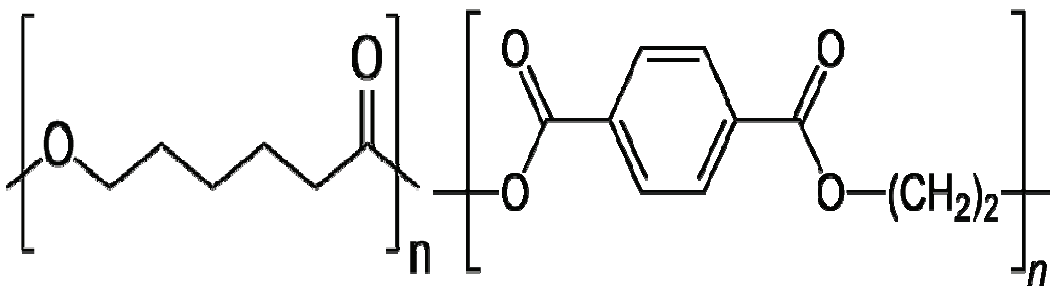
L'intérêt porté à ces matériaux, est grandissant. Leur facilité d'emploi et leur prix compétitif, font d'eux, des matériaux de choix pour diverses applications (l'emballage, l'agriculture, la médecine...). Parmi les polymères biodégradables, on distingue deux grandes familles.

### I.1.1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles

Il s'agit d'élaborer des polymères à partir de ressources pétrochimiques, associant les propriétés des polymères conventionnels et la propriété d'être dégradés par les microorganismes, on distingue les polyoléfines bio(oxy)dégradables et les polyesters aliphatiques, les plus connus sont le PBS (poly butylène succinate), le PBAT (poly butylène adipate téréphtalate), et le PCL (poly caprolactone). Il existe aussi des polymères traditionnels d'origine fossile comme le PE ou le PET auxquels on ajoute un additif qui favorise sa biodégradabilité. Il s'agit d'élaborer des polymères à partir de ressources pétrochimiques, associant les propriétés des polymères conventionnels et la propriété d'être dégradés par des microorganismes. Ils présentent de bonnes propriétés mécaniques à faible coût, la figure I.1 présente la structure de quelques polymères biodégradables issus de ressources fossiles.



PBS (poly butylène succinate) PBAT (poly butylène adipate téréphtalate)



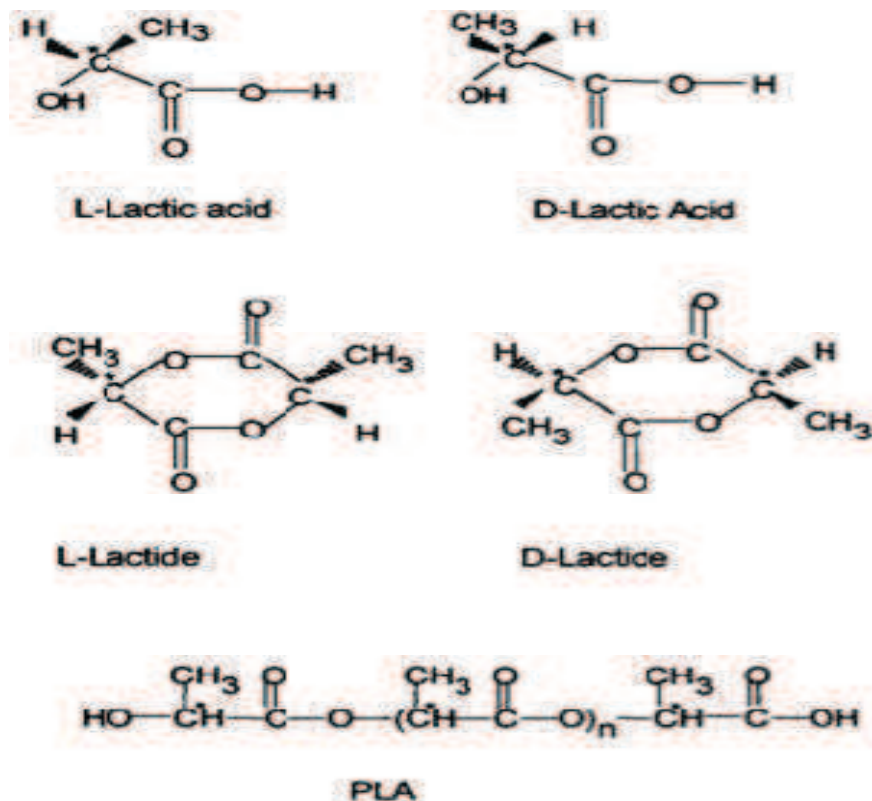
PCL (poly caprolactone)

PET Poly(téréphtalate d'éthylène)

**Figure I.1.** Structure de quelques polymères biodégradables issus de ressources fossiles.

### I.1.2. Polymères Biodégradables issus de ressources renouvelables

Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories: les polymères d'origine bactérienne comme les lipides de type acide gras tels les polyhydroxyalcanoates (PHA), les polymères issus des ressources végétales: polysaccharides, protéines et lipides, et les polymères dont les monomères sont issus de la biomasse: l'acide polylactique (PLA) [2-5] qui a été découvert pour la première fois en 1780 par le chimiste suédois Scheele en examinant le lait caillé puis commercialisé pour la première fois en 1881 [6]. Le PLA, est un polyester aliphatique biodégradable, obtenu par fermentation du maïs, de la pomme de terre et de canne à sucre. Il est synthétisé par polycondensation de l'acide lactique ou par polymérisation ouverture de cycle du lactide[6]. Grâce à ses bonnes propriétés, (meilleure résistance mécanique, thermique et sa simple employabilité), mais aussi quelques inconvénients (faible température de transition vitreuse et faible stabilité thermique), [7] Ce polymère occupe 43% du marché par rapport aux autres polymères [8]. La structure chimique du PLA et ses constituants sont donnés par la figure I.2.



**Figure I.2.** Structure chimique du PLA et ses constituants.[9]



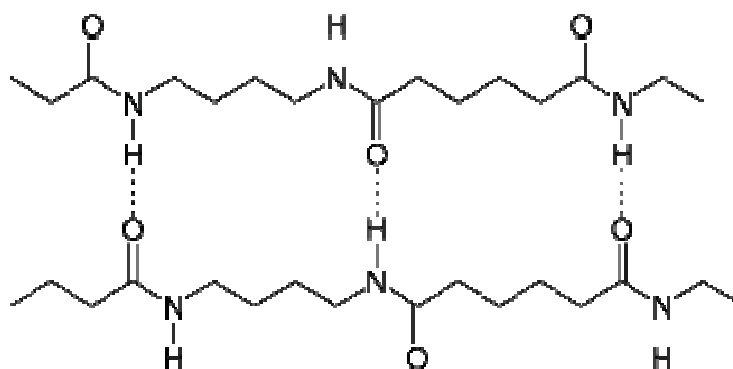
Le PCLa été mélangé au PLA pour améliorer la résistance aux chocs, pour avoir un comportement ductile [10], enfin pour la synthèse de matériaux d'emballage durables et biodégradables.

### **I.1.3. Polyamides**

Les polymères thermoplastiques synthétiques appelés polyamides sont mieux connus sous leur nom commercial « nylons ». Les premiers polyamides ont été découverts par W.H. Carothers et ses collaborateurs aux Etats-Unis en 1929 [11]. A travers leurs recherches, ces derniers ont découvert que la condensation des diacides et diamines donnaient de longues chaînes dotées de propriétés intéressantes. Le premier polyamide mis au point industriellement était le polyamide 6 [12].

Le Polyamide 6 est un polymère semi cristallin ou amorphe dont la formule chimique contient la fonction amide (-C(=O)-NH-) dans la chaîne carbonée de façon régulière. Le polyamide a une température de fusion d'environ 220 C°, et une température de transition vitreuse d'environ 120 C°, c'est un matériau solide qui possède une bonne résistance à l'abrasion, de bonnes propriétés électriques, et une excellente résistance aux acides organiques et aux alcalis caustiques, très connu pour la fabrication des cordes de parachutes, des ceintures de sécurité, des textiles, des douilles, des interrupteurs, des prises et des disjoncteurs [12].

Les poly (ester amide)s, sont très indiqués pour la protection de l'environnement, car, ils présentent une bonne biodégradabilité dans l'eau de mer [13], la figure I.3 présente la structure de la chaîne polyamide.

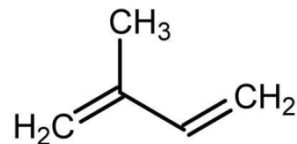


**Figure I.3.** Structure du polyamide.

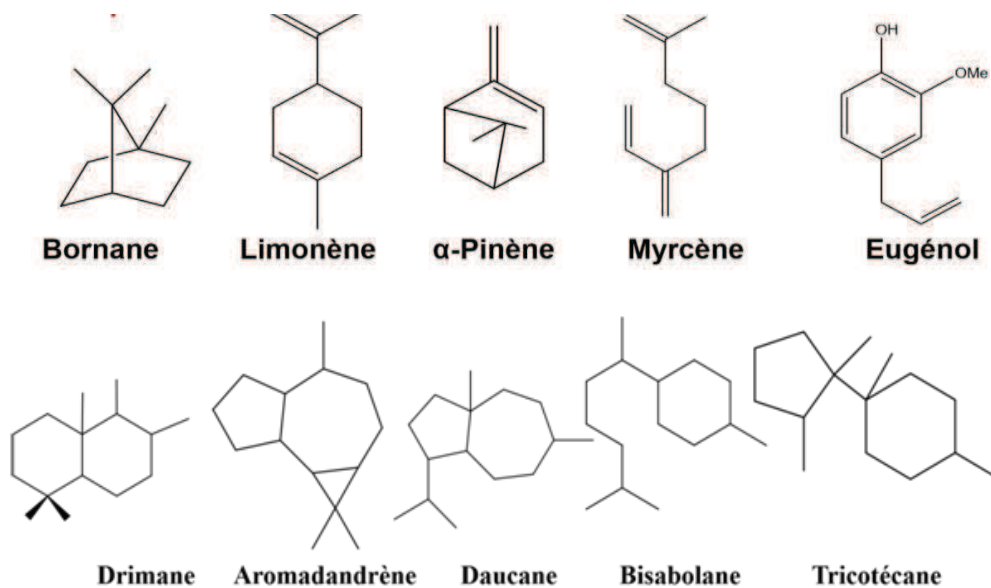
## I.2. POLYMERES BIOSOURCES

Du fait de l'épuisement des réserves pétrolières, les terpènes, issue de la biomasse, ont occupé une place importante dans le développement durable actuel, cependant comme les biopolymères, leurs propriétés présentent quelques limites (en autres mécaniques).

Les terpènes ( $C_{10}H_{16}$ ) sont des hydrocarbures terpénoïde bicyclique à double liaison [14], constituent une classe importante des métabolites secondaires des végétaux, il se trouve également dans les organismes vivants (algues, mousses, champignons, insectes), ils sont conçus selon le nombre d'unités isopréniques  $C_5H_8$  (2-méthylbuta-1,3-diène). La Figure I.4 présente la structure isoprénique, et la Figure I.5, la structure de plusieurs types de terpènes.



**Figure I.4.** Structure isoprénique.



**Figure I.5.** Structure de plusieurs types de terpènes.

Grace à leurs propriétés (anti VIH, antifongiques, cytotoxiques, antibactériennes, et anti-inflammatoires), les terpènes sont exploités dans l'industrie (médicale, cosmétique, agro-alimentaire et phytothérapeutique).

Par exemple, les triterpènes de formule, utilisé dans la production de médicaments stéroïdiques possédant des propriétés : contraceptives, anabolisantes et anti-inflammatoires [15].

La térébenthine quantà elle, est utilisée dans la fabrication de peinture, le camphre est utilisé dans les industries pharmaceutiques et plastiques, les carotènes colorant de carotte sont réponsus dans la biochimie humaine [16].

Dans le cadre de notre travail, notre choix s'est porté sur deux sortes de terpène, le  $\beta$ -pinène et le limonène.

### **I.2.1. Le $\beta$ -pinène**

Le  $\beta$ -pinène est un monomère alicyclique naturel, synthétisé à partir de la distillation de la térébenthine, La résine obtenue par polymérisation du  $\beta$ -pinène est utilisé dans la fabrication des adhésifs, vernis, emballages alimentaires et production de chewing-gums, il est doté d'une grande solubilité dans les solvants hydrocarbonés, une compatibilité avec les cires, un point de ramollissement élevé, et un point d'ébullition entre 163 et 166 °C [17].

Cependant, la température d'homopolymérisation du  $\beta$ -pinène est basse, ce qui entraine la limitation des applications commerciales de ce polymère [18]. La copolymérisation du  $\beta$ -pinène avec d'autres monomères tels que l' $\epsilon$ -caprolactone est proposé.

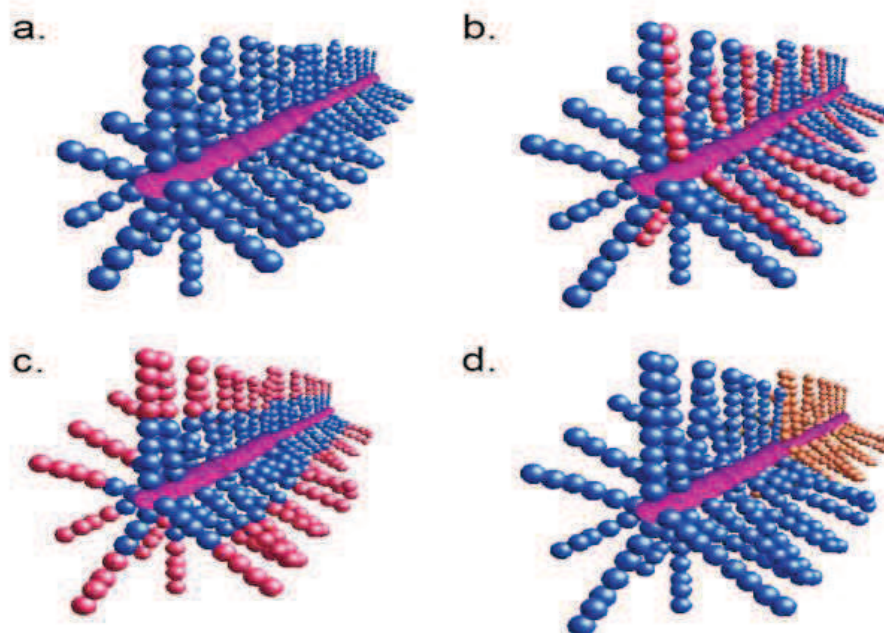
### **I.2.2. Le limonène**

Le limonène 1-méthyl-4-prop-1-èn-2-yl-cyclohexène, est un monoterpène formé de deux unités isoprène, qui sont des blocs de construction moléculaires à cinq carbonés. C'est un liquide incolore à température ambiante, qui a une forte odeur d'orange, il rentre dans de multiples utilisations, la cosmétique entant qu'extrait d'agrumes (l'orange), l'alimentation comme arôme, la fabrication de médicaments, la production d'insecticide botanique, le dégraissage des machines comme solvant, il rentre entant que sous-produit dans l'industrie du jus d'orange, du citron et du pamplemousse [19].

Le limonène est un composé optiquement actif, et existe sous deux formes énantiomériques: R et S, sa température de fusion est de  $-73.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sa température d'ébullition de  $175.5\text{-}176\text{ }^{\circ}\text{C}$ , une densité de  $0.8411\text{ g/cm}^3$  à  $20^{\circ}\text{C}$ , sa masse molaire est de 136.24, il est insoluble dans l'eau, et soluble dans le benzène, le carbone tetrachloride, le diethylether, l'éthanol, l'ether de pétrole et la glycerine [19].

### I.3. POLYMERES EN PEIGNE

Dans le cadre de notre travail, nous nous sommes également intéressés aux polymères en peignes, une nouvelle voix captivante de macromolécules possédant un ou plusieurs types de blocs macromoléculaires connectés latéralement à un squelette. Plusieurs types de polymères en peigne sont distingués (Figure I.6), les polymères en peigne constitués à partir de branches homopolymères, les polymères en peigne constitués par deux ou plusieurs types de branches de nature chimique différente, réparties de façon aléatoire le long du squelette, les polymères en peigne ayant des branches à base de copolymères diblocs ou multiblocs, et les copolymères de type « peigne-b-peigne ».

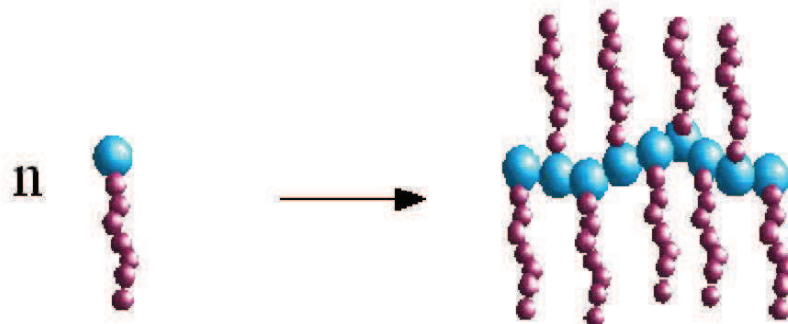


**Figure I.6.** (a) schéma de polymères peignes à branches homopolymères (b) schéma à branches réparties de façon aléatoire (c) schéma à base de copolymères diblocs ou multiblocs (d) schéma de type « peigne-b-peigne ».

Il existe des stratégies qui facilitent la maîtrise du nombre par unité répétitive, et la taille des branches, pour synthétiser de façon contrôlée les différentes architectures.

### **I.3.1. Polymérisation de macromonomères**

L'homopolymérisation de ces macromonomères permet l'obtention de polymères en peigne qui portent un groupement polymérisable à une ou aux deux extrémités de leur chaîne, ils sont synthétisés par voie anionique ou radicalaire (Figure I.7). Le nombre de branches le long du tronc est contrôlé par la longueur de la chaîne principale.

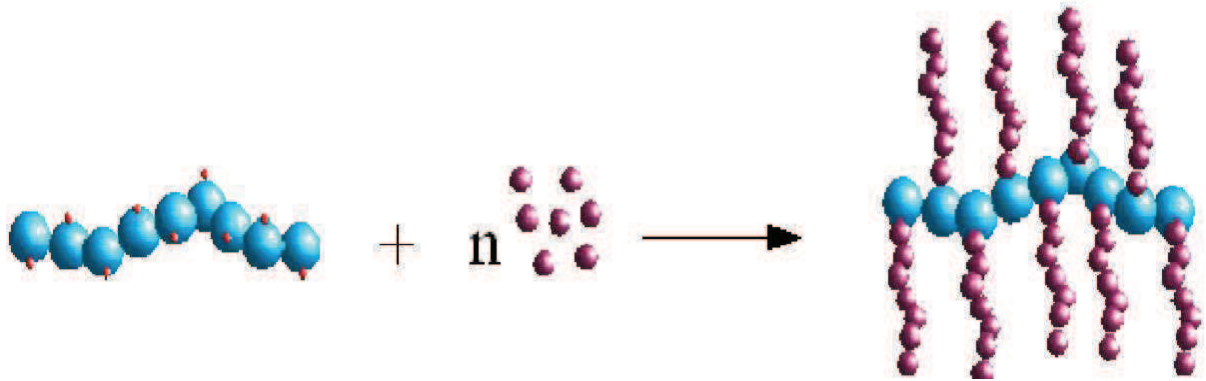


**Figure I.7.** Schéma d'une (co)polymérisation de macromonomères.

Cependant la viscosité du milieu réactionnel, qui augmente rapidement, et la masse molaire élevée du macromonomère qui entraîne une faible concentration en polymère peuvent être un obstacle, pendant la propagation, l'encombrement dû à la croissance de la chaîne principale rend l'accès au centre actif difficile, ce qui limite le degré de polymérisation ( $n_{DP}$ ).

### **I.3.2. Greffage « divergent »**

Cette méthode implique la préparation d'un squelette (macroamorceur) sur lequel est présent un nombre prédéterminé de sites réactifs qui génère des greffons par amorçage d'une polymérisation. Les centres actifs sont générés sur le tronc, par la suite, on fait croître les chaînes latérales à partir du squelette par amorçage de la polymérisation. Cette technique présente le risque d'obtenir un (co)polymère en peigne portant un nombre limité de greffons (Figure I.8).

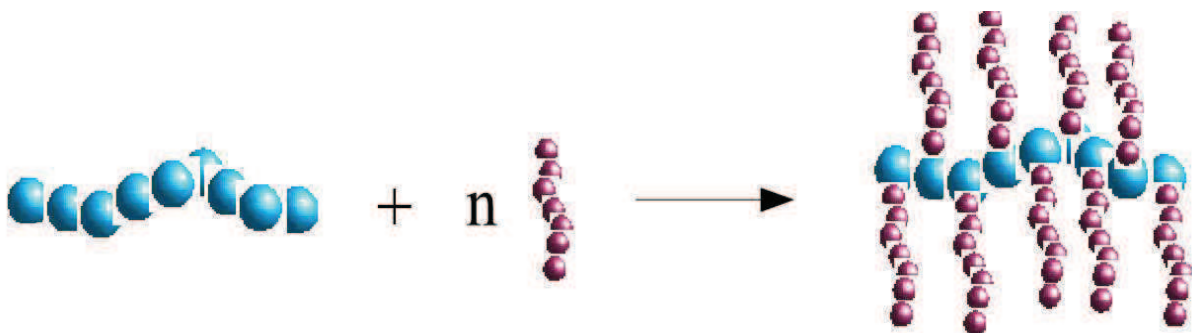


**Figure I.8.** Schéma du greffage « divergent ».

La difficulté de contrôler la longueur des branches lors de la croissance des greffons à partir du tronc, en raison de l'encombrement des chaînes latérales en croissance.

### **I.3.3. Greffage « convergent »**

Cette méthode consiste à synthétiser séparément le squelette et les greffons, leurs fonctions situées à leurs extrémités respectives réagissent entre elles, afin de générer un (co)polymère greffé par des réactions de couplage, les deux polymères utilisés doivent être compatibles pour parvenir à synthétiser des polymères en peigne avec des greffons de longueurs identiques et de grandes tailles [20], (Figure I.9).

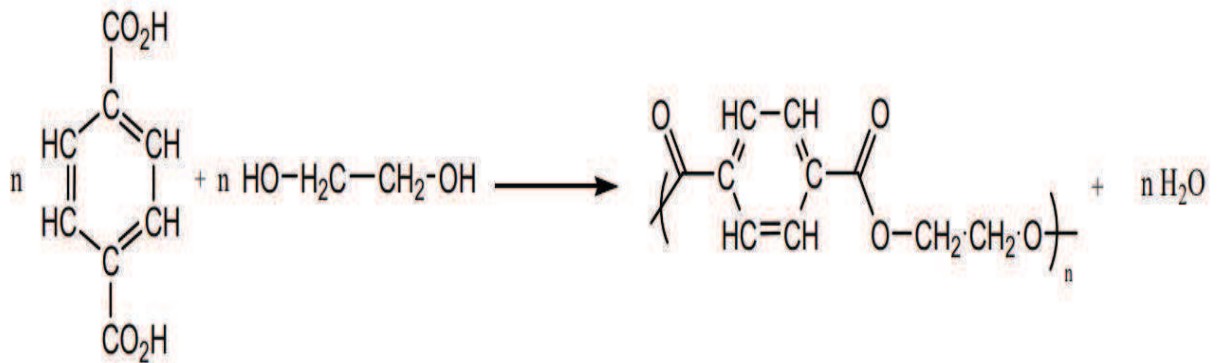


**Figure I.9.** Schéma du greffage « convergent ».

## **II. LA POLYMERISATION**

La polymérisation est une réaction qui assemble les monomères en macromolécules.

Deux mécanismes sont utilisés lors de la polymérisation, la polymérisation par étape ou polycondensation (Figure I.10) qui se produit en faisant intervenir deux monomères dans le but de former un nouvel enchaînement, caractérisée par élimination de petites molécules (souvent l'eau) [21].



**Figure I.10.** Exemple sur une polymérisation par étape (polycondensation).

Le deuxième processus de polymérisation est la polymérisation en chaîne ou polyaddition (Figure I.11), pour qu'elle se produise, cette polymérisation dépend de la nature du monomère et du centre actif qui peut être un radical donnant naissance à une polymérisation radicalaire, un carbanion donnant lieu à une polymérisation anionique ou un carbocation donnant lieu à une polymérisation cationique [22], dans le cas de la polymérisation par complexe de coordination, le centre actif a une géométrie contrôlée.



**Figure I.11.** Exemple sur une polymérisation en chaîne (polyaddition).



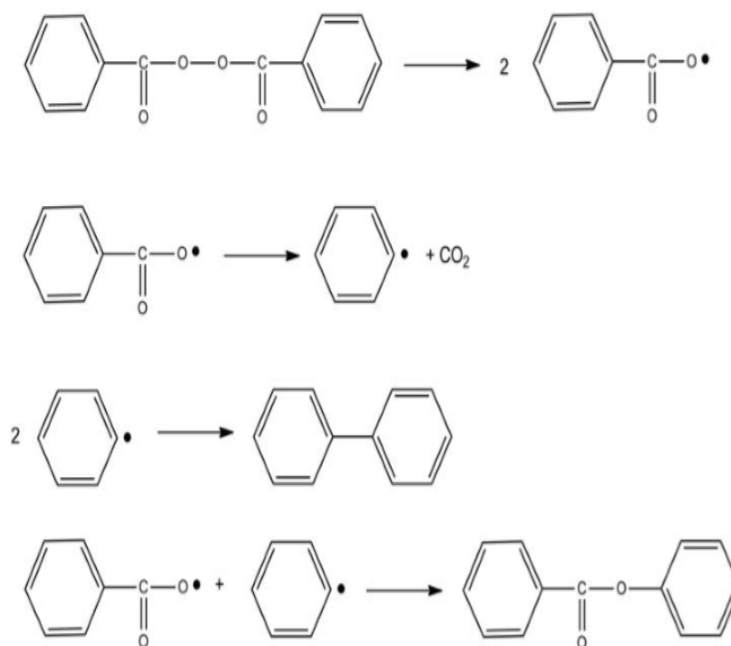
## II.1. POLYMERISATION RADICALAIRE

L'amorçeur de la polymérisation radicalaire génère des radicaux libres qui réagissent avec le monomère, ces radicaux sont produits de plusieurs manières :

Radicaux à décomposition thermique comme le peroxyde de benzoyle (Ph-C(O)-O-O-C(O)-Ph) ou l'AIBN (N, N'-azo-bis-isobutyronitrile) ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CN)-N≡N-(CN)C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), ces composés présentent une liaison instable (une énergie de dissociation de l'ordre de 20 à 35 kcal.mol<sup>-1</sup>) qui se rompt facilement par chauffage.

Radicaux rédox comme les systèmes Fe(II)/peroxyde d'hydrogène ou Fe(II)/hydroperoxyde, utilisés en milieu aqueux pour des réactions à basse température.

Radicaux par irradiation photochimique comme la benzoïne (Ph-CH(OH)-C(O)-Ph) ou la benzophénone (Ph-C(O)-Ph), une irradiation est réalisée par une longueur d'onde appropriée. (Figure I.12), [21].



**Figure I.12.** Décompositions possibles du peroxyde de benzoyle.

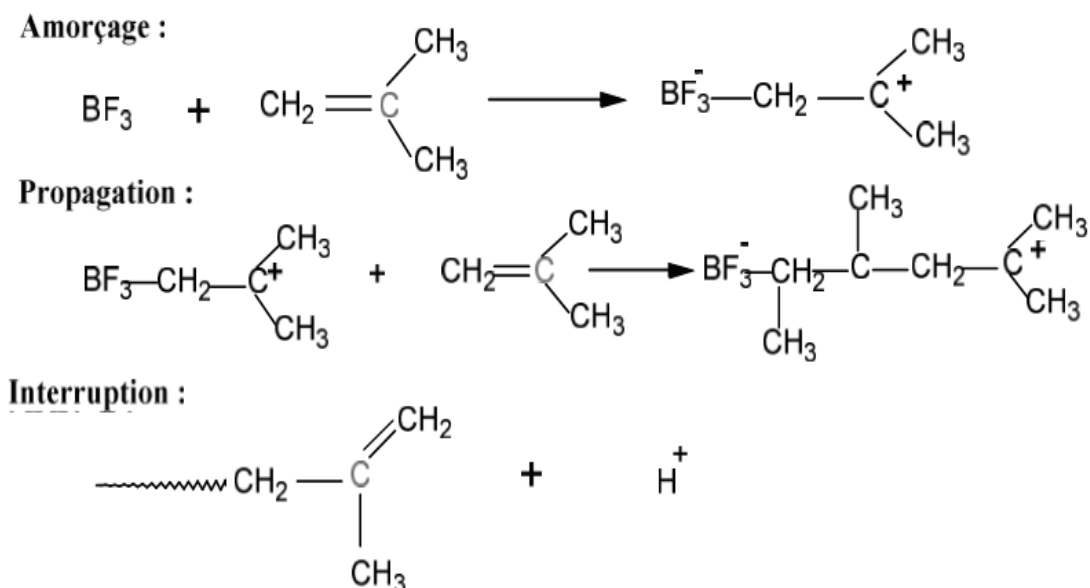
La recombinaison de deux macroradicaux dans l'étape de la terminaison est une évidence, il y a possibilité de réaction de dismutation entre les deux radicaux.



Ce phénomène est favorisé par deux facteurs : la température et l'encombrement des extrémités des macroradicaux (exemple PMMA).

## II.2. POLYMERISATION CATIONIQUE

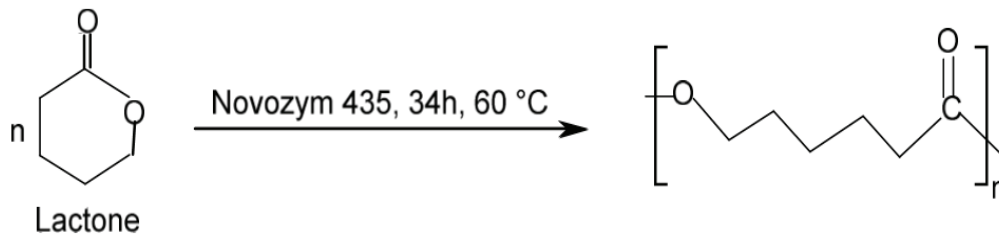
Des catalyseurs tels que le chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) et le fluorure de bore ( $\text{BF}_3$ ) sont des accepteurs d'électrons qui se fixent sur les doubles liaisons en créant un ion carbanium qui permet l'amorçage de la double liaison. La propagation se fait par addition successive de monomère sur l'ion carbanium, la croissance de la chaîne peut s'interrompre par perte de proton repris par l'anion et apparition d'un chaînon terminal non saturé [23], (Figure I.13).



**Figure I.3.** Schéma d'une polymérisation cationique.

## II.3. POLYMERISATION PAR OUVERTURE DU CYCLE

La polymérisation par ouverture du cycle est utilisée lorsque le monomère est un cycle (Figure I.14).



**Figure I.14.** Schéma d'une polymérisation par ouverture de cycle.

### III. ARGILES

Les argiles naturelles ont une origine volcanique et hydrothermale, elles sont connues depuis l'antiquité et sont omniprésents dans notre vie quotidienne, ces minéraux argileux, possèdent des propriétés physicochimiques intéressantes (grandes surfaces spécifiques, taille nanométrique à la charge négative des particules [24], réactivité vis-à-vis des cations interfoliaires, gonflement, et plasticité) qui les rendent très demandés dans diverses applications [25]: telles que: la poterie, les matériaux de construction (briques, tuiles...), la peinture, ils sont également des constituants de matières plastiques, de papier et de produits cosmétiques, des barrières pour polluants, adsorbants, catalyseurs, etc. [26].

A l'état naturel, ces matériaux sont composés de minéraux (illite), d'oxydes de silice et d'hydroxyde d'aluminium  $(\text{AlOH})_3$ , d'oxydes de fer  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ , de magnétite  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ , de Carbonates (la calcite  $(\text{CaCO}_3)$ , de dolomite  $(\text{Mg}(\text{CO}_3)_2)$ , d'oxydes de titane, et de matière organique.

Cette famille de minéraux, répond à la composition :  $((\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{O}_{10}(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)(\text{OH})_2)\text{K}_{x+y}$ , K est un alcalin ou alcalinoterreux (sodium, potassium, lithium), ces cations de compensation se trouve dans l'espace interfoliaire, selon leur nature et leur teneur, l'argile est dite, sodique ou calcique.

Pour le présent travail, notre choix s'est porté sur la montmorillonite, un composant majoritaire de l'argile, classée meilleure pouvoir gonflant [27], et fut découverte en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

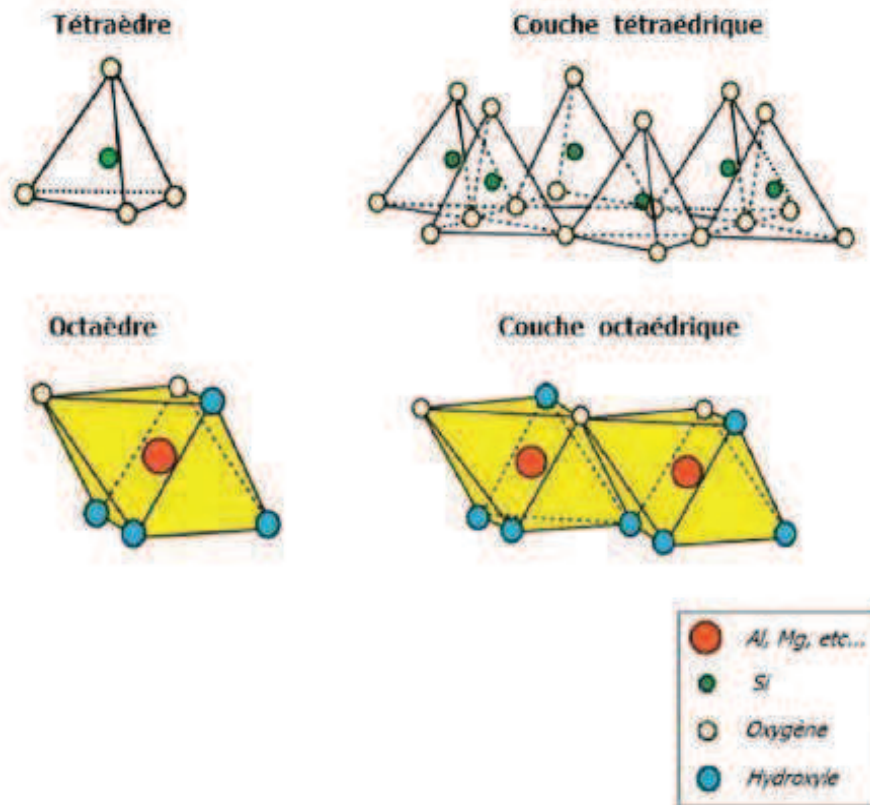
Le Tableau I.2, donne quelques caractéristiques de différentes familles d'argile couramment rencontrées.

**Tableau I.2.** Caractéristiques des différentes familles d'argile traitée couramment rencontrées [28], [29]

Nom	Type	Diamètre d'une particule (µm)	Surface spécifique en m <sup>2</sup> /g	C.E.C en meq/100g
Kaolinite	1:1	0.1- 4	10 - 30	3 - 15
Illite	2:1	0.1 - 1	100 - 175	25 - 40
Smectite (montmorillonite)	2:1	0.1	700 - 840	80 - 150
Vermiculite	2 :1	0.1	760	100 - 150
Chlorite	2:1:1	0.1	20	5 - 15

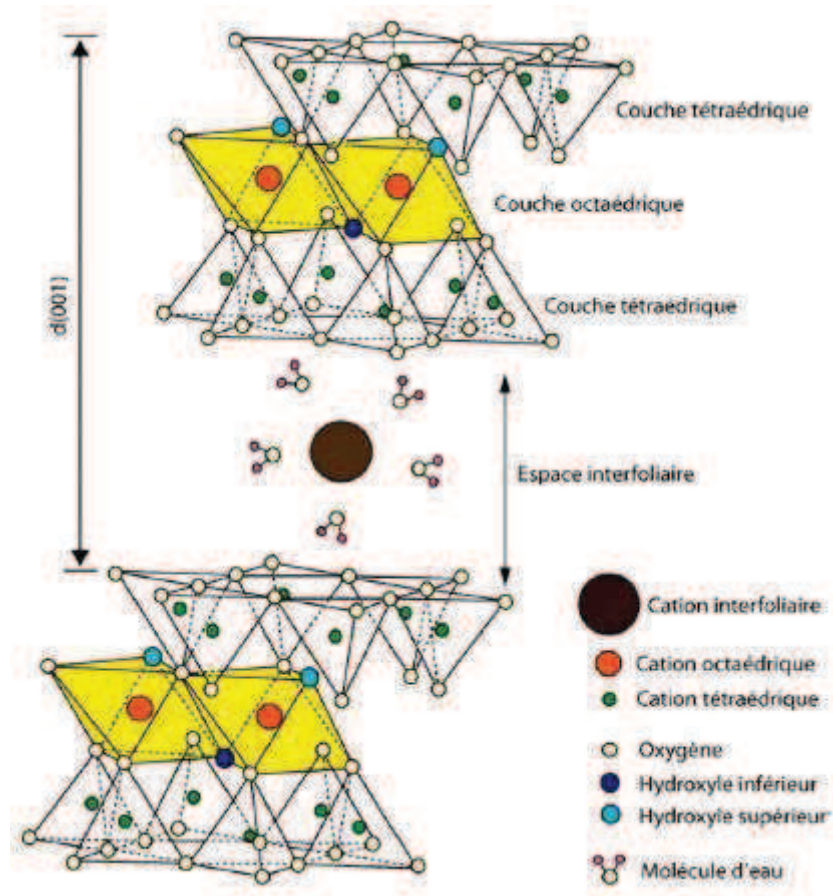
### III.1. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DES ARGILES

La structure cristallographique a été donnée pour la première fois par Marshall, elle est constituée d'un empilement de couches de tétraèdres  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , (d'épaisseur  $3\text{Å}$ ), occupé par les atomes de silicium ou d'aluminium au centre et les oxygènes au sommet et de couches d'octaèdres  $\text{Al}(\text{OH})_6$ , (d'épaisseur  $4\text{Å}$ ), occupé par l'atome d'aluminium au centre et les atomes d'oxygène et d'hydroxydes au les sommet(Figure I.15).



**Figure I.15.** Représentation de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et octaèdres  $(\text{Al}(\text{OH})_6)$  [30].

L'agencement des couches tétraédriques et octaédriques, forme une structure cristalline en feuillets, qui confèrent aux argiles une structure en feuilletée (Figure I.16), d'où l'appellation phyllosilicates. Ces couches sont séparées par un espace, appelé espace interfoliaire.



**Figure I.16.** Représentation d'un empilement de couches de tétraèdres et d'octaèdres[31].

Au sein des couches, il peut y avoir des substitutions isomorphiques [32] qui permettent d'obtenir d'autres argiles, comme la montmorillonite, et générer des charges positives, qui seront compensées par l'insertion de cations alcalins ou alcalino-terreux ou de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires[33].

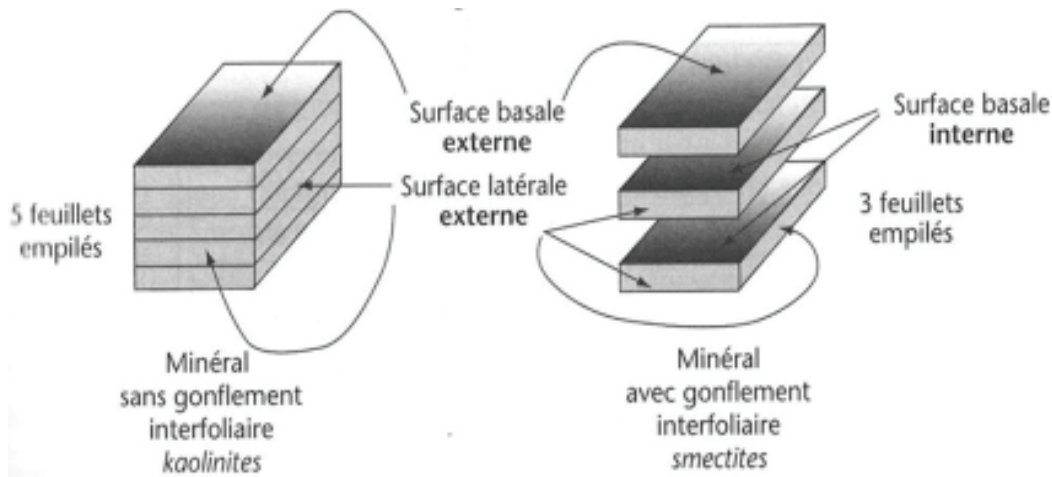
Les cations hydratés de l'espace interfoliaire peuvent être échangés avec des tensioactifs cationiques comme l'alkyl ammonium, par modification, l'argile est rendue organophile, son énergie de surface est abaissée et devient plus compatible avec les polymères organiques[34].

### III.2. CHARGE GLOBALE DU FEUILLET

Selon Brindley[35] et Badley[36], la charge des surfaces argileuses varie, elle dépend de la structure du feuillet.

On distingue deux types de charges, la première est négative et dépend des substitutions isomorphiques,  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , la deuxième est positive, elle est liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface. Elle varie en fonction du pH[37].

Les feuillets, unités structurales de base, représentant l'empilement bidimensionnelle de la demi-maille, sous forme d'un disque avec des dimensions d'environ centmille nanomètre de longueur et de  $10 \text{ \AA}$  d'épaisseur. Dans l'eau, ces plaquettes deviennent souples et déformables, la figure I.17 présente la structure du feuillet.



**Figure I.17.** Structure du feuillet.

### III.3. CLASSEMENT DES STRUCTURES DES MINÉRAUX ARGILEUX

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966-1972) et plus tard, ceux de Pedro [25] ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants : type de feuillets 2 :1 ou 1 :1, charge globale du feuillet, nature des cations interfoliaires, on distingue [29], [38].

#### III.3.1. Minéraux de type 1 : 1

Ou T-O (1 couche octaédrique et 1 couche tétraédrique), l'épaisseur du feuillet est de  $7 \text{ \AA}$ . La surface de la couche tétraédrique est constituée d'atomes d'oxygène.

La deuxième surface de la couche octaédrique est composée d'atomes d'oxygène des OH [39]. La kaolinite se trouve dans cette classe.

### **III.3.2. Minéraux de type 2:1**

Ou T-O-T (1 couche octaédrique entre 2 couches tétraédriques) [38], l'équidistance est de 9 à 15 Å, l'argile de Maghnia utilisée dans travail, se trouve dans cette classe.

### **III.3.3. Minéraux de type 2 : 1 : 1**

Ou T-O-T-O pareil que le type précédent avec une couche d'octaèdres dans l'espace interfoliaire.

## **III.4. MODIFICATION DES ARGILES**

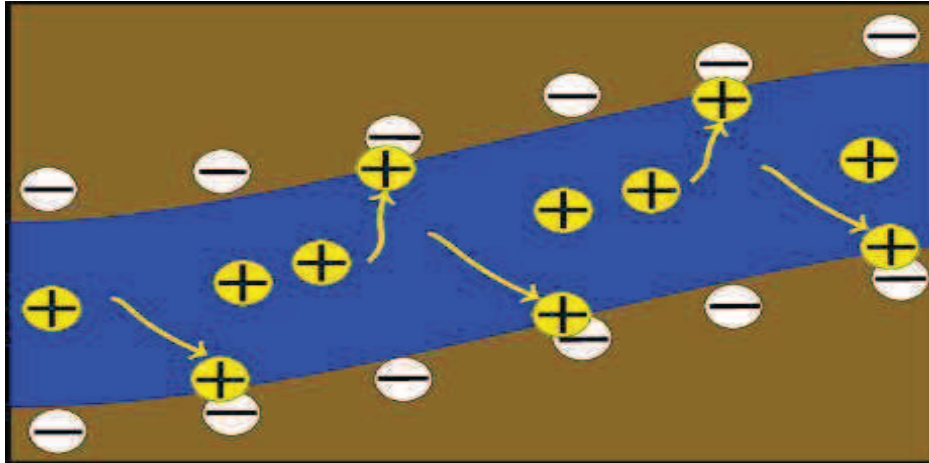
L'argile peut être modifiée de deux façons par : adsorption et échange cationique.

### **III.4.1. Adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface. L'adsorbant est l'argile, et l'adsorbat est le polymère, l'argile conserve sa structure et est relié à l'adsorbat par des forces électrostatiques et faibles. L'adsorption apporte des améliorations aux propriétés de l'argile.

### **III.4.2. Echange cationique**

De nombreux travaux de recherche, rapportent que l'activation de l'argile est nécessaire avant son utilisation dans une application. L'échange cationique consiste en l'échange de cations de compensation de l'espace interfoliaire de la montmorillonite avec d'autres cations métalliques ou avec des alkylammoniums [26]. Il a pour but d'augmenter la distance interfoliaire, (distance inter réticulaire  $d_{001}$  relative à la réflexion 001), qui est mise en évidence par la diffraction des rayons X. La figure I.18 représente le phénomène d'échange cationique.



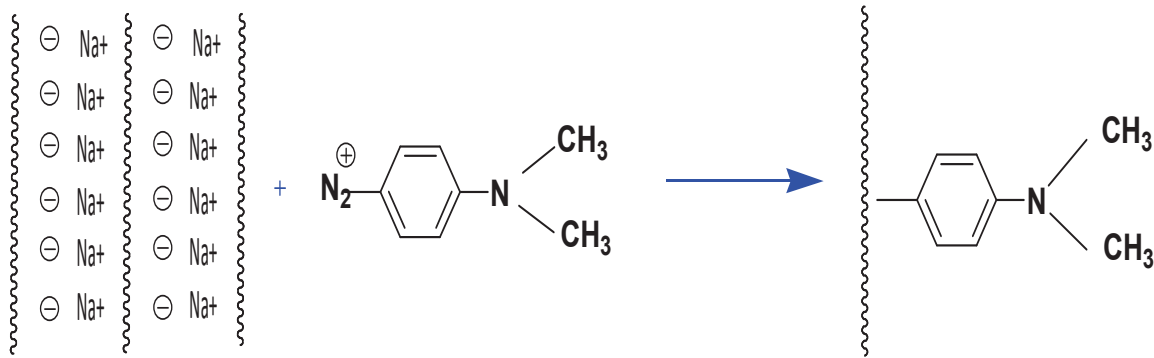
**Figure I.18.** Echange cationique.

Cet espace est influencé par la longueur de la chaîne alkyle, la taille et par les groupes organiques portés par l'ion [40], dans l'échange ionique, les liaisons entre l'argile et l'agent de modification, sont plus fortes, il y a établissement de liaisons covalentes. L'argile dispersée dans la matrice polymère, conduit à une amélioration des propriétés, thermique, barrière, optique et mécanique caractéristiques des systèmes nanocomposites en argile polymère [31], [32], [41].

### **III.5. GREFFAGE DES SELS DE DIAZONIUM**

Les sels de diazonium aromatiques sont connus pour être utilisés dans la modification de surface afin de créer de nouvelles propriétés [42]. Z. Salmi et col, ont exploré l'échange de cations de diazonium et le greffage du tétrafluoroborate de N, N-diméthylaminobenzènediazonium (DMA) à l'argile MMT dans le but de fournir un photoinitiateur argileux [43]. La figure I.19 présente la modification d'un sel de diazonium par une argile sodée.





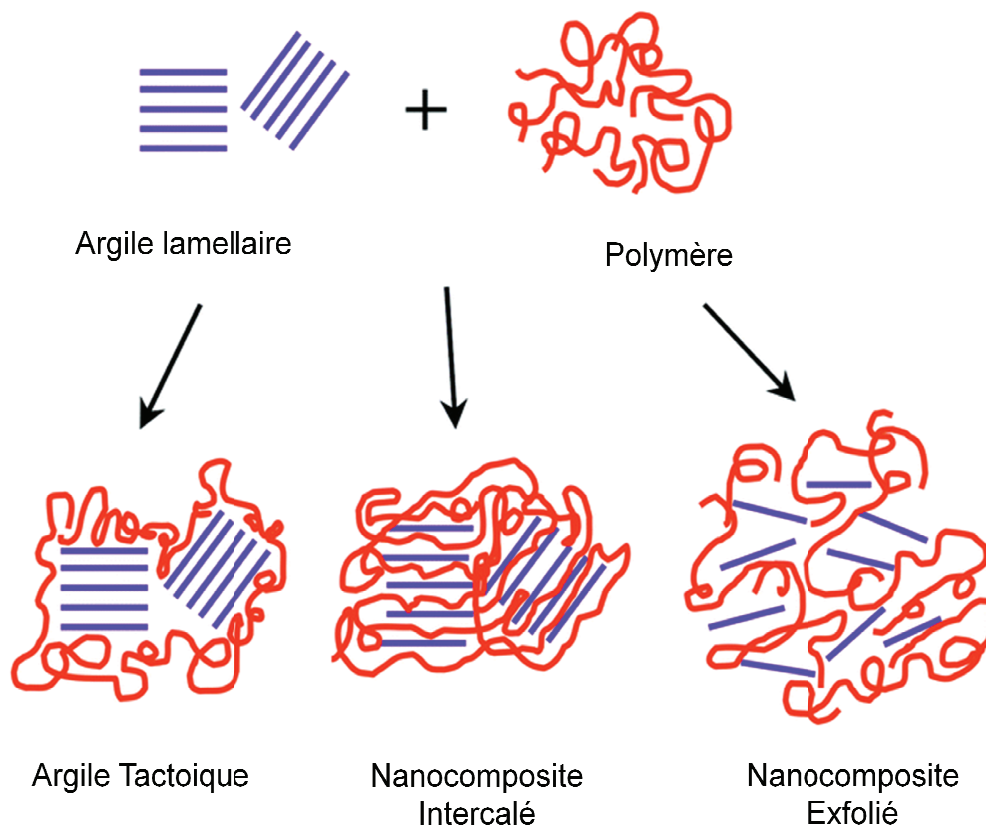
**Figure I.19.** Réaction de sel de diazonium modifié par la cloisite Na<sup>+</sup>.

Ainsi, dans cette optique et avec le principe d'un simple échange cationique, des polymères fonctionnels sont greffés sur des surfaces d'argiles via des sels d'aryldiazonium.

#### **IV. BIONANOCOMPOSITES**

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le développement de matériaux biodégradables utilisant des biopolymères naturels comme matière première a été mis en évidence par les chercheurs afin de limiter les dégâts environnementaux causés par le plastique conventionnel et se concentrer sur le polymère biodégradable qui se dégrade naturellement en sous-produits organiques. Seulement, l'utilisation des biopolymères connaît des lacunes telles que leur sensibilité à l'eau, leur fragilité, leurs faible perméabilité aux gaz et leurs propriétés thermiques et mécaniques médiocres par rapport aux matériaux à base de pétrole [44]. C'est alors qu'une nouvelle voie de nanocomposites verts à haute performance fait son apparition, l'inclusion de nanoparticules dans la matrice biopolymère assure la cohésion et le transfert des contraintes vers le renfort, qui peut être soit des charges ou des fibres qui servent à améliorer les propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté), physiques (comportements au feu et à l'abrasion), tenue thermique et électriques [45].

Dans la littérature, on retrouve trois genres de nanocomposites polymère ou biopolymère; l'argile tactoïde qui n'est pas une méthode répondu dans la formation de nanocomposites, la structure intercalée, dans laquelle les chaînes de polymère entrent dans l'espace interfollière de l'argile, et la structure exfoliée, qui dans ce cas-là, l'argile est exfoliée en une seule plaquette et placée de manière homogène au long de la matrice polymère pour prendre la position favorable des nanoargiles, nous avons illustré ces trois méthodes dans la figure I.21, [45-47]. D'autres méthodes physico-chimiques sont appliquées afin d'obtenir des nanoparticules actives et des nanofibres par exemple, l'hydrolyse d'acide [48], l'électrofilage ou encore l'électropulvérisation qui nécessite la dispersion de biopolymères en milieu liquide, et dépend de différentes propriétés (pH, conductivité, tension superficielle) [49], la figure I.20 présente les différents types de nanocomposites.



**Figure I.20.** Types de nanocomposites.

Les matériaux d'emballage de bionanocomposites sont une nouvelle génération de matériaux d'emballage en raison de leurs propriétés améliorées (résistance mécanique, thermique, biodégradable, chimique, les propriétés antimicrobiennes, barrière aux gaz) [45], comme avantages ces matériaux proposent le faible coût, la facilité de traitement et une conservation plus durable des aliments, exemple l'utilisation de matériaux d'emballage à base de polysaccharides [50-52] qui possèdent un caractère hydrophile et une rigidité plus importante par rapport aux films d'emballage synthétiques.

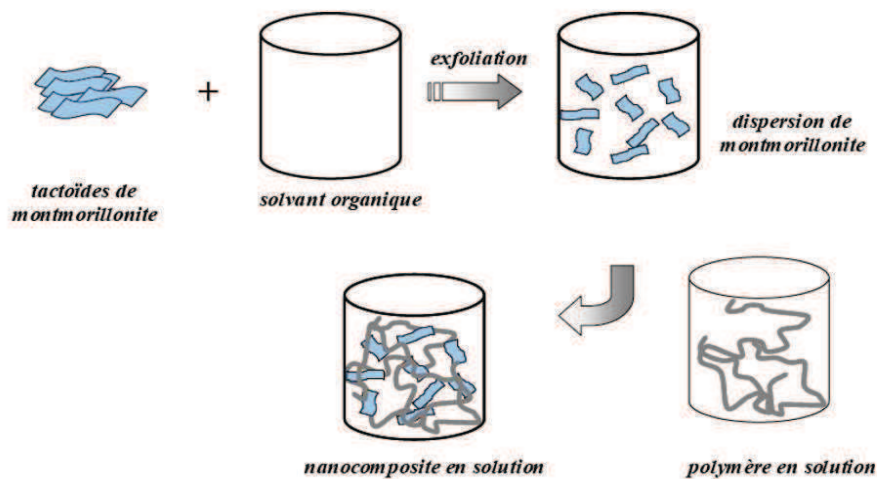
On peut noter aussi une méthode couramment utilisée pour améliorer la résistance mécanique des films comestibles [53], [54] l'utilisation de plastifiants tels que les polyols, ajoutés à ces films afin d'éviter la fragilité et améliorer et l'aptitude à la mise en œuvre.

Les nanocharges jouent aussi le rôle de perméabilité au gaz [55], on a constaté une dispersion des nanocharges vers la diffusion des molécules de gaz ou du solvant plus élevé. En prenant par exemple un nanocomposite tel que polyamide/argile, si on ajoute 2 % d'argile, cela peut diminuer le coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau [56]. Pour disperser des nanoparticules dans un milieu organique, un petit problème se pose, le risque d'une mauvaise dispersion de ces nanoparticules au sein de la matrice et l'apparition d'agrégats par le biais d'interactions (ioniques, hydrogène, Van der Waals). Ces interactions stabilisent les feuillets de montmorillonite en provoquant un espace inter feuillet hydrophile qui prive la pénétration de molécules organiques hydrophobes, dans ce cas-là, la présence d'agents de greffages chimiques ou de surfactants est nécessaire pour qu'il soit bien introduit dans la matrice.

Les techniques d'élaboration des nanocomposites à matrice polymères sont le mélange direct du polymère et des nanoparticules en solution, mélange dans le polymère fondu et la polymérisation in situ en présence de nanoparticules.

#### IV.1. MELANGE DIRECT DU POLYMERE ET DES NANOPARTICULES EN SOLUTION

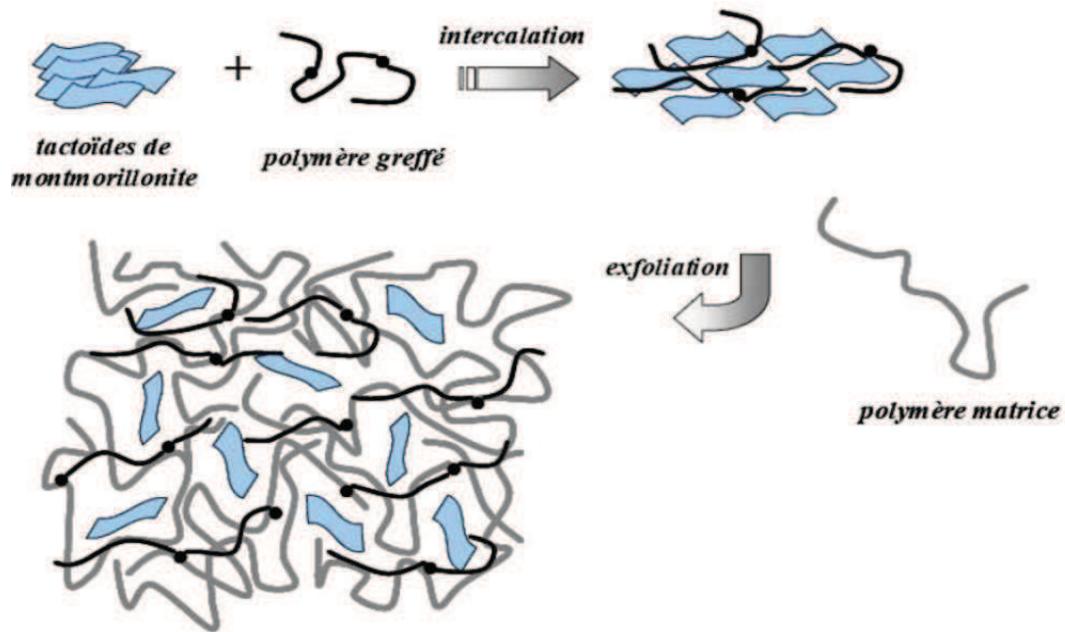
Cette technique est généralement avantageuse pour la fabrication de films et nanocomposites intercalés à base de polymères non polaires (Figure I.21), utilisée dans le cas des polymères hydrosolubles comme le poly (alcool vinylique), le poly (oxyde d'éthylène) [57, 58], la poly(vinylpyrrolidone) et l'acide polyacrylique.



**Figure I.21.** Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution.

#### IV.2. MELANGE DANS LE POLYMERE FONDU

Cette méthode consiste à mélanger un thermoplastique avec une argile organophile en faisant intervenir un agent compatibilisant comme un copolymère à blocs ou greffé, (Figure I.22), pour optimiser les interactions polymère-argile, le mélange doit être à une température supérieure à la température de transition vitreuse du polymère matrice [59, 60].

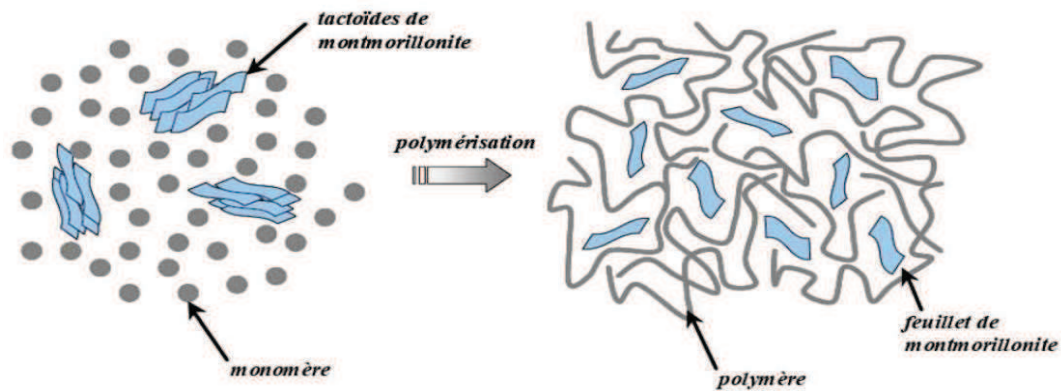


**Figure I.22.** Elaboration de nanocomposites par voie directe en masse.

De nombreux travaux sont appliqués pour l'intercalation du mélange à l'état fondu par la matrice polymère, comme le polypropylène (PP) greffé par de l'anhydride maléique (PP-MA) ou des groupes hydroxyles (PP-OH) [61, 62].

#### **IV.3. POLYMERISATION IN SITU EN PRESENCE DE NANOPARTICULES**

Cette technique consiste à laisser gonfler l'argile organophile dans une solution de monomère (dépend de la polarité des molécules monomère, du traitement de surface de l'argile et de la température) et mélanger le tout à des molécules de monomères, (Figure I.23), un amorceur est ajouté pour amorcer la polymérisation par voie thermique.



**Figure I.23.** Principe de polymérisation in situ d'un nanocomposite lamellaire.

Ce travail est effectué sur le polyamide 6 (PA 6) par les laboratoires de Toyota [63, 64], le gonflement de la montmorillonite se fait par le monomère,  $\epsilon$ -caprolactame, après échange ionique de la montmorillonite-Na par une  $\omega$ -acide amine. L'étude de la morphologie, par diffraction des rayons X et par microscopie électronique à transmission, montre que l'exfoliation a lieu jusqu'à un taux de charge de 15 % en masse.

## V. APPLICATION BIOLOGIQUE DES POLYMERES

Le but de l'application biologique est de mettre les polymères que nous avons synthétisés à l'épreuve et assurer leurs biodégradabilités.

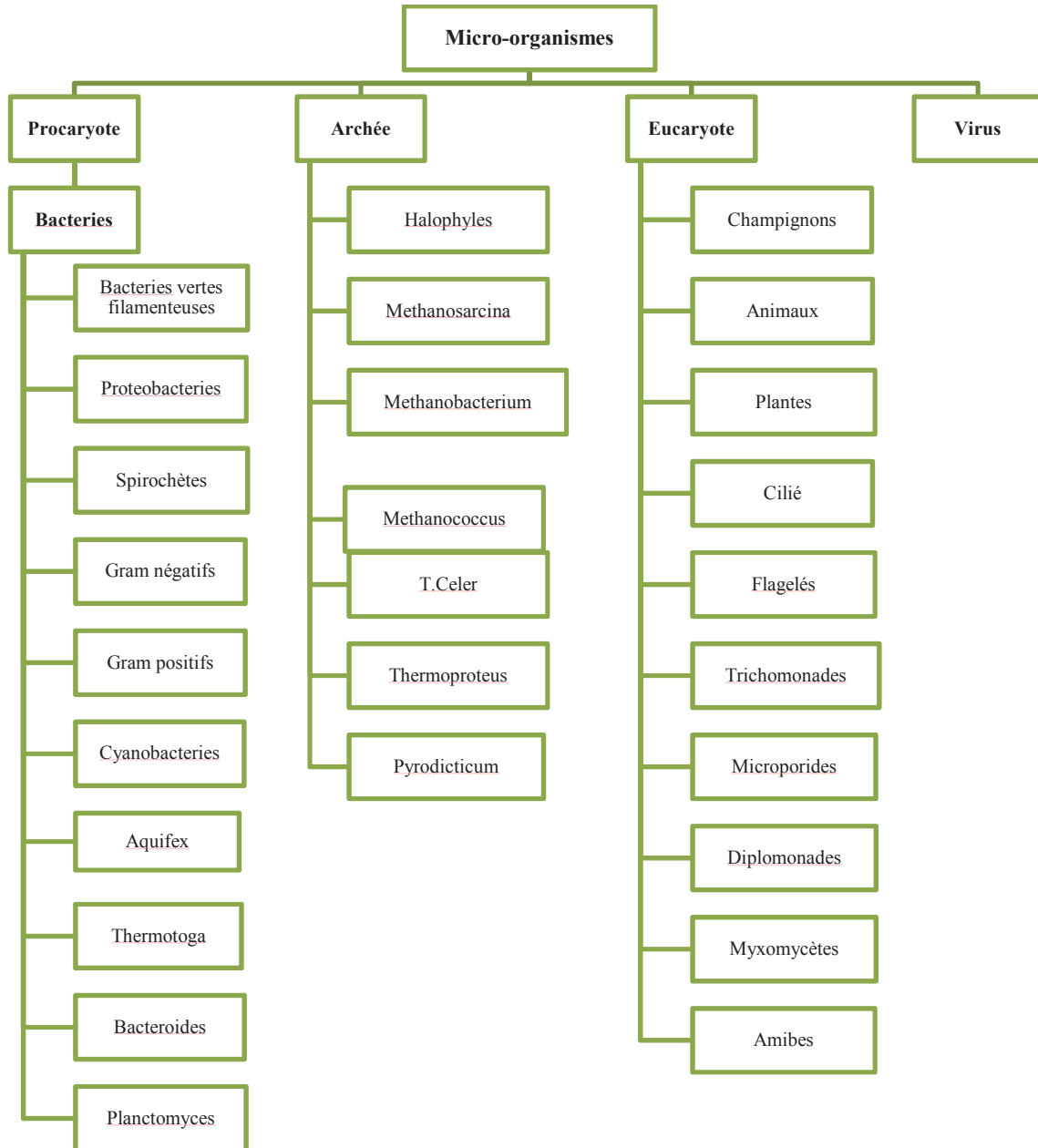
La biodégradabilité est une propriété qui concerne l'étape de fin de vie du polymère, elle se fait majoritairement en deux étapes : la fragmentation de la molécule par hydrolyse ou oxydation et la biodégradation totale ou assimilation par les microorganismes, le biopolymère est ainsi décomposé en formant du dioxyde de carbone et de l'eau ou une production de méthane  $\text{CH}_4$ , sous l'action d'espèces bactériennes ou fongiques[65].

Parmi les polymères que nous avons synthétisés, le PCL est choisi pour l'application de biodégradabilité, généralement dégradé par hydrolyse des liaisons ester qui est influé par la masse molaire et la cristallinité du polymère (les zones cristallines ont une meilleure résistance à l'hydrolyse que les zones amorphes), seulement la particularité de ce travail est de réaliser une biodégradation par assimilation bactérienne et fongique.

### **V.1. Le monde des microorganismes**

Plusieurs chercheurs et biologistes ont tenté d'élaborer la classification des organismes vivants. En 1978 grâce au développement des techniques de biologie moléculaire, CR, Woese sépare les organismes vivants en trois domaines. Le domaine des Bacteria ou Eubacteria, le domaine des Archaea et le domaine des Eucarya (animaux, plantes, les mycètes et les protistes) [66].

Les microorganismes, sont un enclos invisible qui nous entoure, nous les rencontrons pratiquement partout dans l'environnement, étant des êtres vivants de dimension inférieure à 0.1 mm, ils échappent à la détection de l'œil nu. On distingue : les bactéries, virus, parasites, levures, champignon et algues microscopiques..... ect, on les différencie par leurs taille, forme, physiologie, et mode de régénération [66]. Les principales différences entre familles de micro-organismes, sont dressées dans le Figure I.24 [67].



**Figure I.24.** Classement phylogénétique.

**V.1.1. Le monde des bactéries :**

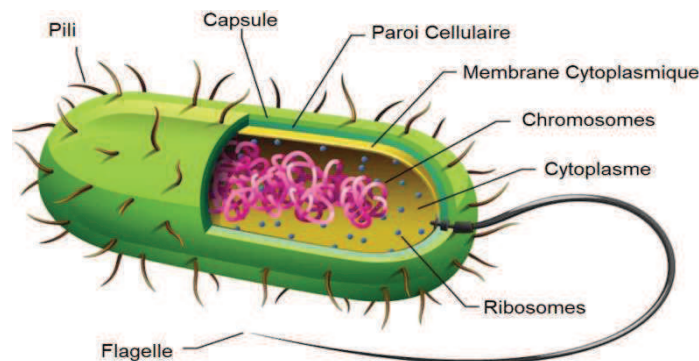
Plus de 65% des bactéries, microbes et germes constitue le corps organique du globe terrestre, vivant sous l'eau ou sur terre, ils garantissent la dégradation du composé organique usé, ajoutant à cela, plus de 500 espèces de bactéries qui se réfugie dans notre corps principalement sous la peau, dans le système digestif ou dans les parties génitales, y trouvant chaleur et nourritures.



Les bactéries sont des êtres unicellulaires de type procaryote, à chromosome unique sans membrane nucléaire et sans appareil de mitose, elles disposent d'une structure cellulaire élémentaire (pas de mitochondries), leurs tailles varient de 1 à 10  $\mu\text{m}$ , visible qu'au microscope électronique [68] et leurs poids de 10 à 12g [69].

#### V.1.1. a. Structure et Anatomie

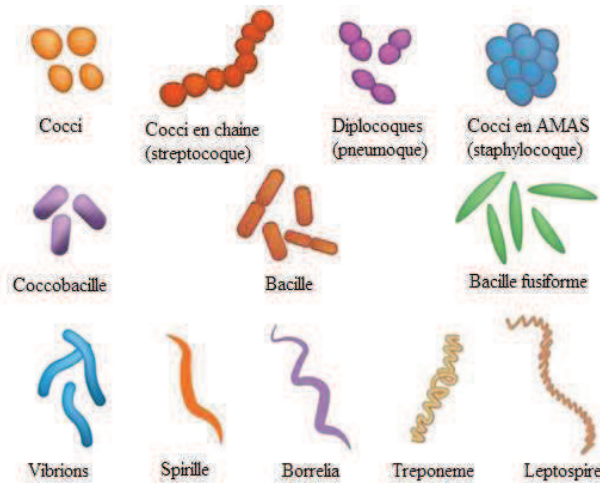
On distingue chez les bactéries, des structures obligatoires ou on y trouve le cytoplasme cerclé par une membrane cytoplasmique, constitué d'un hyaloplasme où immergent des ribosomes, on trouve aussi dans le cytoplasme l'appareil nucléaire, la paroi, se situe au-dessus de la membrane cytoplasmique, et forme une enveloppe rigide. Les structures facultatives, quant à elles, peuvent être des polymères de surface comme la capsule, des appendices comme les flagelles et les pili ou des structures génétiques comme les plasmides (molécules d'ADN extrachromosomiques), (Figure I.25).



**Figure I.25.** Structure d'une bactérie.

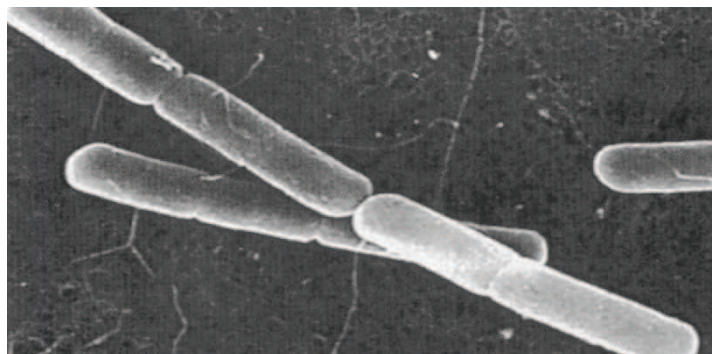
#### V.1.1. b. Morphologie

Grace au microscope optique, on peut définir facilement la morphologie d'une bactérie. Classé selon trois formes, on distingue : les bactéries de forme sphérique, arrondies ou cocci, exemple : Staphylocoques, Streptocoques, les bactéries de forme cylindrique, en bâtonnet ou bacille (allongée) exemple : E.coli, Salmonella, Bacillus, et les bactéries de forme spiralée : spirilles, comme Treponema, (Figure I.26)[70].



**Figure I.26.** Différentes morphologies des bactéries.

Notre choix s'est porté sur la *Bacillus subtilis* (Figure I.27), une bactérie ubiquitaire à Gram positif, mobile par des flagelles peritriches, en forme de bâtonnets de 2 $\mu$ m de diamètre et jusqu'à 7 $\mu$ m de longueur, vivant dans le sol à des températures (5°C-65°C), formant des spores résistantes qui lui permettent de survivre longtemps dans des conditions extrêmes (dessiccation, chaleur, et radiations), sa compétence naturelle lui confère une capacité d'adaptation par recombinaison[71].



**Figure I.27.** *B. subtilis* observé en microscopie électronique à balayage.

Malgré qu'il s'agisse d'une bactérie à faible potentiel pathogène, elle peut donner lieu à des infections ou intoxication alimentaire d'où l'importance d'hygiène et stérilisation afin d'éviter ces risques. Sa culture aisée et sa maniabilité ont permis son exploitation dans divers domaines, médical, agro-alimentaire, écologique, industrie des détergents.

### V.1.1. c. Nutritions

Comme tout être vivant, les bactéries ont besoin dans leurs environnements, des éléments nutritifs pour survivre, se développer et se reproduire, ils ont des besoins élémentaires (70% d'eau), source d'énergie des réactions d'oxydoréduction ou de la lumière, source de carbone et d'azote qui entre dans la composition des protéines bactériennes, les bactéries se nourrissent de macronutriments, le phosphore (qui entre dans la composition des acides nucléiques, de nombreux coenzymes et de l'ATP), le soufre (qui entre dans la composition de certains acides aminés et des protéines), le magnésium, le calcium, le sodium (qui interviennent dans l'équilibre physico-chimique de la cellule), le fer (qui constituent les enzymes pour la synthèse de la toxine diphtérique).

Il y a également les micronutriments importants pour le fonctionnement des enzymes, exemple le cobalt, le zinc, le bore, le cuivre, le manganèse, le sélénium.

Certaines bactéries nécessitent en plus des besoins élémentaires, des facteurs de croissances comme les vitamines B1, B6, B12, acide folique, des précurseurs de coenzymes (de NAD, de coenzyme A, de FMN, de FAD), et d'autres fournis par l'environnement (la température, le pH, la salinité, l'osmolarité et l'oxygène) influencent et contrôlent la croissance bactérienne.

### **V.1.2. Le monde des champignons**

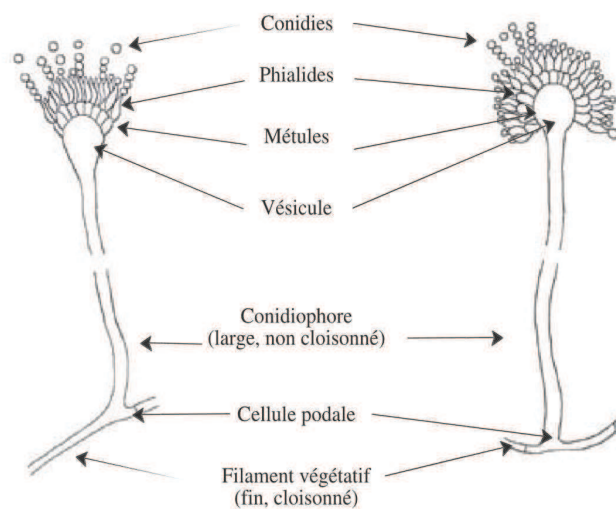
L'étude qui se spécialise dans le traitement et préparation des champignons est appelée mycologie, il existe trois groupes majeurs de champignons : Les moisissures (champignons filamenteux), les levures et les champignons macroscopiques [66].

Les champignons ou appelés mycètes sont des eucaryotes saprophytes, il forme leurs propre règne (règne fongique). Ils se nourrissent de matières organiques en décomposition par absorption qu'ils transforment en matière minérale et recyclent les parties dures des végétaux. Certains sont des parasites hautement pathogènes pour la flore et la faune causant des dégâts économiques aux agriculteurs, et d'autre non pathogènes, qui peuvent servir pour la fabrication de médicament (antibiotiques, vitamines), d'aliment (pain, fromages), d'enzymes...

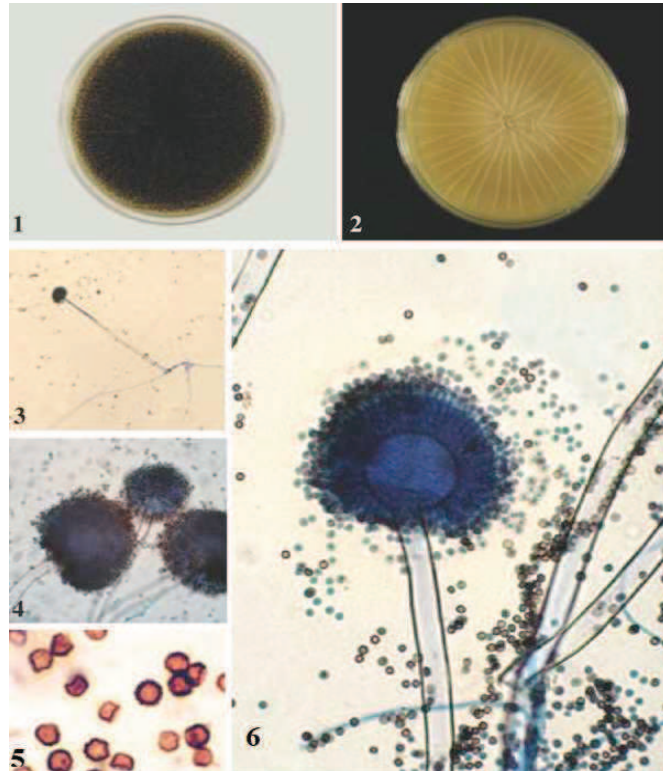
Parmi les différents champignons filamenteux, nous nous sommes intéressés à l'*Aspergillus Niger*, conçu par Van Tieghem en 1867[72].

V.1.2. a. Morphologie microscopique

Les *Aspergillus Niger* sont caractérisés par leurs têtes aspergillaires noires à maturité, on appelle conidiophores les filaments végétatifs lisses, hyalins, très longs (1,5 à 3 mm) qui se terminent par une vésicule globuleuse (30 à 100  $\mu\text{m}$  (en moyenne 45 à 75  $\mu\text{m}$ )) sur laquelle sont disposées des phialides insérées sur la vésicule, les spores unicellulaires (conidies) sont sous forme globuleuses (3,5 à 5  $\mu\text{m}$  de diamètre), subglobuleuses ou elliptiques forment une série et restent accolées les unes aux autres [72], l'aspect macroscopique est poudreux, velouté parfois cotonneux, et de couleur variée en fonction de l'espèce (Figure I.28 et I.29).



**Figure I.28.** Appareil reproducteur des *Aspergillus*.



**Figure I.29.**Exemple de culture sur gélose âgées de 8j (1, 2) d'un *Aspergillus Niger*, têtes aspergillaires (3, 4, 6), longueur du conidiophore, aspect des têtes aspergillaires noires à maturité.

La reproduction et développement des champignons filamenteux comprend deux phases : une phase végétative qui comprend la croissance et la nutrition et la phase reproductive comprend la dispersion de spores asexuées[73].

#### V.1.2.b. Besoins nutritifs, conditions environnementales

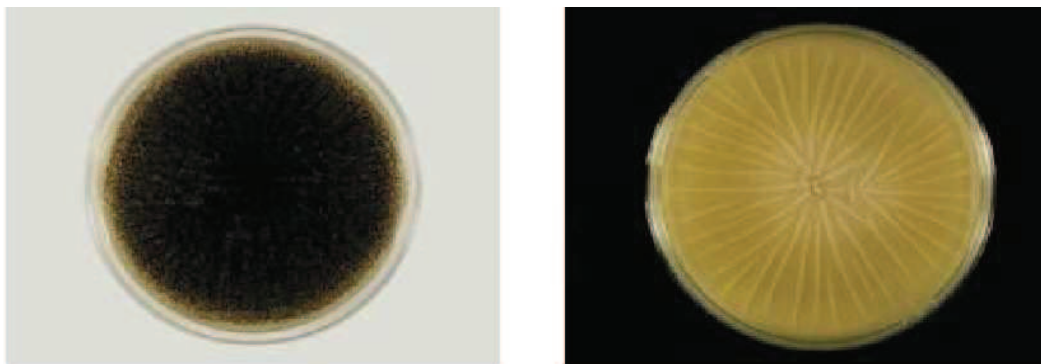
Les champignons filamenteux dépendent de composés organiques comme source d'énergie, qui traversent facilement la barrière membranaire, ils ont besoin d'oxygène, de carbone à travers les monosaccharides, d'azote depuis les acides aminés, de soufre à partir des ions sulfate ou sulfate de magnésium. Le phosphore et le calcium jouent un rôle important dans le fonctionnement des microfilaments, le potassium est impliqué dans la régulation osmotique cellulaire et est absorbé par les champignons sous forme inorganique, le magnésium est utilisé dans la fonction membranaire, le sodium est nécessaire aux champignons marins, fourni comme chlorure.

Les champignons filamenteux ont besoin aussi de macro-élément, le fer, le zinc, le cuivre, le manganèse et le molybdène, et de vitamines qui fonctionnent comme des coenzymes et catalysent des réactions spécifiques.

Les conditions environnementales sont des facteurs importants à l'activité fongique comme la température, la concentration en ions hydrogène, le pH au mieux de (5) à (7), l'aération, et la lumière (longueurs d'onde environ 380-720 nm), l'eau assure pour les champignons la diffusion des substances nutritives dans les cellules, libère des enzymes extracellulaires et maintient leur cytoplasme.

#### V.1.2.c. Culture et identification

L'*Aspergillus Niger* en culture est caractérisé par des colonies blanches, puis jaunes, et enfin granuleuses noires au recto, incolore à jaune pâle au verso (Figure I.30), une croissance rapide est observée sous microscope au bout de 2 à 3 jours, et une température qui varie entre 25-30 °C.



**Figure I.30.** Culture d'*Aspergillus Niger* sur gélose âgée de 8j (recto, verso).

Ces champignons sont rapides à cultiver, après 48h de culture, de courts filaments aériens blancs sont formés sur les colonies, à partir de 96h la maturation des structures conidiogènes commence et les colonies prennent leur teinte caractéristique, brune, verte, jaune ou noire. La couleur de la culture nous facilite le diagnostic de l'espèce. Au recto, les colonies sont jaunes puis noires. Les *Aspergillus* se développent habituellement sur les milieux de mycologie ou leur fructification est stimulée par repiquage d'une colonie sur gélose et constitue les milieux de référence pour ces champignons.



## **V.2. Adhésion polymère-bactérie**

Il s'agit de l'interaction des bactéries avec le les milieux ou elles se trouvent au niveau de la biosphère. La plupart des microorganismes, qu'il s'agisse de bactéries ou autres sont fixés sur des supports organiques (phytoplancton ou zooplancton, végétaux.), ou inorganiques (argiles, oxydes métalliques...). Le phénomène d'adhésion met en jeu des facteurs tel que les liaisons ionique, dipolaire, hydrophobe, liaisons hydrogène, entre les macromolécules qui se trouvent à la surface des micro-organismes et celles du support [74, 75].

Il y a aussi de nombreux facteurs qui peuvent influencer l'adhésion bactérienne premièrement chaque famille de micro-organisme a des propriétés physico-chimiques propres à elle, et chaque aspect de surface peut entraîner un changement dans l'adhésion bactérienne [76], le matériau lui aussi a des caractéristiques spécifiques l'hydrophobicité, la rugosité de surface [77] et la composition chimique de la surface étudiée (chrome, fer, nickel, Cuivre, verre.....) [78].

Les polymères d'origine bactérienne sont produits par fermentation ou biodégradation dans le sol et la boue par les micro-organismes présents dans la nature. Cette famille comprend les polyesters aliphatiques et les polyesters amides, ils subissent une dégradation hydrolytique relativement lente. En industrie, des enzymes et des substances adéquates sont ajoutés pour activer l'effet de dégradation.

Il est important que le polymère en question dispose de sels d'ammonium par des liaisons ioniques [79], ou covalentes [80], les cellules bactériennes adsorbent ces sels d'ammonium quaternaire connu pour leurs activités microbicides d'après les recherches faites par le célèbre bactériologiste Walters et ces collaborateurs.

## **V.3. Méthodes de biodégradation [81]**

### **V.3.1. Méthodes Microbiologiques**

Ces méthodes déterminent la capacité des microorganismes (Bactéries ou Champignons) à dégrader un polymère particulier.

L'utilisation de deux inoculums différents, l'un riche en champignons et actinomycètes et l'autre pas ont montré le rôle important que jouent ces micro-organismes thermophiles dans la biodégradation du poly( $\epsilon$ -caprolactone) en milieu compost [82].

Les bactéries capables de dégrader les molécules de type polyester aliphatique sont présentes dans le sol et l'eau [83].

### **V.3.2. Méthode des zones claires**

Cette méthode est utilisée pour les tests réalisés sur un milieu gélosé, le polymère constitue la seule source de carbone dans le milieu de culture est déposé à la surface sous forme de film [84] ou ajouté à la gélose [85] sous forme de poudre, ce qui rend la gélose opaque. Après inoculation et incubation, l'évolution d'une souche microbienne permet l'apparition d'une zone claire dans la gélose [73].

En 2001, Tokiwa et ses collaborateurs [82] ont testé l'efficacité microbiennes issus de sol, d'eau ou de compost à dégrader la PCL, le PHBV, le PLA et le Poly(buthylène succinate) par la méthode dite de la « zone claire » en boîte de Pétri.

Ils ont pu observer que le nombre de micro-organismes capables de dégrader chaque polymère est inversement proportionnel à la température de fusion du polymère.

### **V.3.3. Méthode d'envahissement**

Dans cette méthode un film plastique est déposé à la surface d'un milieu gélosé après étalement de la suspension microbienne (concentration de  $10^7$  microorganismes/ml) de milieu [86]. La souche appartenant au genre *Amycolatopsis* est capable de dégrader 50% d'un film de PLA après 8 semaines d'incubation à 30°C [87].

Ces méthodes sont seulement d'ordre qualitatif mais facile à mettre en œuvre. Elles constituent un test rapide qui permet l'orientation des formulations polymériques vers du biodégradable et la sélection des souches biodégradant les matériaux.



#### **V.4. Paramètres influant sur la biodégradation**

Il y a plusieurs paramètres qui influent sur la biodégradation d'un polymère : la taille, et la forme du produit, la température, le temps, la présence d'eau et de micro-organismes, le type du sol, la quantité d'isomère [88], l'humidité, la présence ou l'absence d'oxygène [89], le poids moléculaire, la cristallinité [90], et la pureté [91].

##### **V.4.1. Effet de la composition chimique**

Les polymères naturels, comme la cellulose ou l'amidon sont dégradés dans les systèmes biologiques par hydrolyse puis oxydation[92]. Le caractère hydrophobe et hydrophile des polymères synthétiques affecte fortement leur biodégradabilité[93]. Les enzymes sont peu ou pas actives dans les parties hydrophobes des polymères.

##### **V.4.2. Effet de la morphologie**

Les polymères synthétiques sont formés d'unités de répétition, l'enchaînement favorise la cristallisation et rend les groupes hydrolysables moins accessibles aux enzymes [92, 93].

##### **V.4.3. Effet des radiations et des traitements chimiques**

Une photolyse sous UV d'un polymère génère la formation de radicaux qui conduisent à la rupture des chaînes [94], ces modifications au sein du polymère le rendent susceptible à la dégradation, la formation de groupements carbonyle et ester est responsable de la dégradation[73].

##### **V.4.4. Effet de masse**

Les micro-organismes produisent des enzymes, ces enzymes ont la particularité d'hydrolyser les liaisons esters situées en bout de chaîne, ou encore provoquer une rupture statistique des liaisons ester de la chaîne carbonée du polyester, conduisant à une perte de masse globale du polymère.

De plus, il est reconnu que le greffage des chaînes hydrophiles sur la PCL ou le prétraitement par des solutions basiques comme la potasse, permet de réduire son hydrophobicité et augmenter la vitesse de dégradation.

**REFERENCES**

- [1] I. Teraoka, « Polymer Solutions, An Introduction to Physical Properties », WileyInterscience, PolytechnicUniversity, 2002.
- [2] P. Bordes et col, « Nano-biocomposites:Biodegradable Polyester/NanoclaySystems », Progress in Polymer Science 34 (2), 125-155, 2009.
- [3] M. Jamshidian et col, « Poly-LacticAcid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies », ComprehensiveReviews in Food Science and Food Safety, 9 (5), 552-571, 2010.
- [4] G.L. Robertson, « Food Packaging: Principles and Practice », 2016.
- [5] M. Jawaid et col, « Bionanocomposites for Packaging Applications », Springer, 2018.
- [6] R. Datta et col, « Technological and EconomicPotential of Poly (Lactic-Acid) and Lactic Acid Derivatives », FEMS MicrobiologyReviews, 16 (2-3), 221-231, 1995.
- [7] N. Mallegni et col, « Poly (Lactic-Acid) (PLA) Based Tear Resistant andBiodegradable Flexible Films by Blown Film Extrusion », Materials, 11 (1), 148, 2018.
- [8] O. S. Akintayo et col, « Poly (Lactic-Acid)-SilkwormSilk Fibre/FibroinBiocomposites: aReview of theirProcessing, Properties, and Nascent Applications », Express PolymerLetters, 14 (10), 924–951, 2020.
- [9]G.L. Siparsky et col, « Water Transport in Polylactic Acid (PLA),PLA/PolycaprolactoneCopolymers, and PLA/Polyethylene Glycol Blends », Journal ofenvironmentalPolymerDegradation, 5 (3), 125–136, 1997.
- [10]T. Semba et col, « The Effect of Crosslinking on the MechanicalProperties of PLA/PCL Blend », Journal of AppliedPolymer Science,101 (3), 1816-1825, 2006.

- [11] W.H. carothers et col, « Studies on Polymerization and Ring Formation. II. PolyEsters », Journal American Chemical Society, 51, 8, 2560-2570, 1929.
- [12] D. C Miles et col, « Technologie des Polymères », Dunod, Paris, 1968.
- [13] Y. Nakayama et col « Synthesis, Properties, and Biodegradation of SequentialPoly(Ester Amide)s Containing  $\gamma$  -Aminobutyric Acid », International Journal Molecular Sciences, 21, 3674, 2020.
- [14] Dr. M. Winnacker, « Pinenes:Abundant and Renewable Building Blocks for aVariety of SustainablePolymers », German Chemical Society, 57 (44), 14362-14371, 2018.
- [15] K. Dehak, Université KasdiMerbah Ouargla, 2013.
- [16] M. Akeb, « Etude de la Polymérisation du  $\beta$ -pinène Catalysée par la Maghnite  $H^+$  », 2012.
- [17] B. Salehi et col, « TherapeuticPotential of  $\alpha$ - and  $\beta$ -Pinene: A Miracle Gift of Nature », biomolecules, 9 (11), 738, 2019.
- [18] D. Min et col, « Progress on Polymerization of  $\beta$ -Pinene », 3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering 2015.
- [19] R. Soulimani et col, « Limonene: Natural Monoterpene Volatile Compounds of PotentialTherapeuticInterest », American Journal of Essential Oils and Natural Products, 7(4), 01-10, 2019.
- [20] D. Lanson, « Synthèse de Copolymères en Peigne et Etude de leurs Propriétés Physico-Chimiques en Solution et en Masse », 2006.
- [21] N. Susperregui, « Étude Théorique de la Polymérisation d'Esters par Voie Organométallique et Organique », 2010.
- [22] J. L. Halary, « De la Macromolecule au Matériau Polymère : Synthèse et Propriétés de Chaînes », Ed Belin, 40, 2006.

- [23] J. Bost, « Matières Plastiques, Chimie Application », Techniques et Documentation, Ed Lavoisier, 88-105, 1985.
- [24] G. Sposito, « Electrical Double Layer Structure, Forces and Fields at the Clay-Water Interface », Surfactant Science Series, 85, 207-249, 1999.
- [25] G. Pedro, « Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol », Edition Masson, 665, 1994.
- [26] A. Qlihaa et col, «Caractérisation Physico-Chimique d'une Argile Marocaine [Physico-Chemical Characterization of a Moroccan Clay] », Journal of Materials Environment Science, 7 (5), 1741-1750, 2016.
- [27] Calvet, « Le Sol. 1: Constitution et Structure des Sols, Phénomènes aux Interfaces : Propriétés et Fonctions », 1, 456, 2003.
- [28] R. Morel, « Les Sols Cultivés », Lavoisier, 1996.
- [29] S. Gul et col, « Research Progress on Properties and Applications of Polymer/Clay Nanocomposite ». PolymerPlasticsTechnology and Engineering, 55 (7), 684-703, 2016.
- [30] G.W. Brindley et col, «Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification », Mineralogical Society, 5, 1980.
- [31] A. A. B. Moghal et col « Effect of Temperature on the Heavy Metal Retention Characteristics of Semi-Arid Soils of Saudi Arabia », GeoCongress, 2012.
- [32] D. Tessier, « Etude Expérimentale de l'Organisation des Matériaux argileux : Hydratation, Gonflement et Saturation au Cours de la Dessiccation et de la Réhumectation », Sciences Géologiques, 46-1-4, 243-256, 1993.
- [33] D.M. Moore et col, « X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals », 1989.
- [34] B.K.G. Theng, « The Chemistry of Clay Organic Reactions », Wiley, 343, 1974.

- [35] G.W. Brindley, « Clay Mineral Nomenclature », Materials Research Laboratory, 14, p. 27-34, 1966.
- [36] S.W. Bailey et col, « Clay and Clay Minerals », 19, p.129-132, 1971.
- [37] A. Kabata. Pendias, « Trace Elements in Soils and Plants », 3rd LRC Press, 2010.
- [38] M.F. Brigatti et col, « Structures and Mineralogy of Clay Minerals ». Developments in Clay Science, 1, 19-86, 2006.
- [39] D. L. Bish, « Rietveld Refinement of the Kaolinite Structure at 1.5 K ». Clays and Clay Minerals, 41 (6), 738-744, 1993.
- [40] Y. El Mouzdahir et al, « Equilibrium Modeling for the Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions on Activated Clay Minerals », Desalination 250 (1), 335-338, 2010
- [41] F. Bergaya et col, « Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science », Developments in Clay Science, 5, 1-19, 2013.
- [42] S. Bouden, « Electrografting of Diazonium Salts: A Kinetics Study », Electrochemistry Communications, 81, 120-123, 2017.
- [43] Z. Salmi et col, « Diazonium Cation-Exchanged Clay: An Efficient, Unfrequent Route for Making Clay Polymer Nanocomposites », Langmuir, 44 (29), 13323-13328, 2013.
- [44] M. M. C. De Azeredo, « Nanocomposites for Food Packaging Applications », Food Research International, 42 (9), 1240-1253, 2009.
- [45] J. W. Rhim et col, « Mechanical and Water Barrier Properties of Agar/K-Carrageenan/Konjac Glucomannan Ternary Blend Biohydrogel Films », Carbohydrate Polymer, 96 (1), 71-81, 2013.
- [46] A. Sorrentino et col, « Potential Perspectives of Bio-Nanocomposites for Food Packaging Applications », Trends Food Science and Technology, 18 (2), 84-95, 2007.

- [47] L. Torre et col, « Processing and Characterization of Epoxy-Anhydride-Based Intercalated Nanocomposites », *Journal of Applied Polymer Science* 90 (9), 2532-2539, 2003.
- [48] L. Peponiet col, « Processing of NanoStructured Polymers and Advanced Polymeric Based Nanocomposites », *Materials Science & Engineering R-reports*, 85, 1-46, 2014.
- [49] J. A. Bhushaniet col, « Electrospinning and ElectroSpraying Techniques : Potential Food Based Applications », *Trends Food Science and Technology*, 38 (1), 21-33, 2014.
- [50] A. C. S. Alcântara et col, « Bionanocomposites Based on Polysaccharides and Fibrous Clays for Packaging Application », *Journal of Applied Polymer Science*, 133 (2), 2016.
- [51] B. Ghanbarzadehet col, « Physical Properties of Edible Modified Starch/Carboxymethyl Cellulose Films », *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 11 (4), 697-702, 2010.
- [52] F. Versinoet col, « Starch-Based Films and Food Coatings: An Overview » 68 (11-12), 1026-1037, 2016.
- [53] A. Khan et col, « NanoCellulose-Based Composites and Bioactive Agents for Food Packaging », *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 54 (2), 163-174, 2014.
- [54] S. D. F. Mihindukulasuriya et col, « Nanotechnology Development in Food Packaging: A Review », *Trends in Food Science and Technology*, 40 (2), 149-167, 2014.
- [55] N. R. Axtell et col, « Lead and Nickel Removal using *Microspora* and *Lemna Minor* », *Bioresource Technology*, 89 (1), 41-48, 2003.
- [56] O. Hamdaoui et col, « Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon, Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters », *Journal of Hazardous Materials*, 147 (1-2), 381-394, 2007.

[57] K. Fujiwara et col, « Adsorption of Platinum (IV), Palladium (II) and Gold (III) from Aqueous Solutions onto L-Lysine Modified Crosslinked Chitosan Resin », *Journal of Hazardous Materials*, 146 (1-2), 39-50, 2007.

[58] O. Jr. Karnitz et col, « Adsorption of Heavy Metal Ion from Aqueous Single Metal Solution by Chemically Modified Sugarcane Bagasse », *Bioresource Technology*, 98 (6), 1291-1297, 2007.

[59] M. Q. Jiang et col, « Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto Natural Kaolinite Clay », *Desalination*, 252 (1-3), 33-39, 2010.

[60] S. S. Gupta et col, « Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) Ions on Kaolinite and Montmorillonite Surfaces from Aqueous Medium », *Journal of Environmental Management*, 87 (1), 46-58, 2008.

[61] O. Abollino et col, « Interaction of Metal Ions with Montmorillonite and Vermiculite », *Applied Clay Science*, 38 (3-4), 227-236, 2008.

[62] Y. Li et col, « Removal of Copper Ions from Aqueous Solution by Calcium Alginate Immobilized Kaolin », *Journal of Environmental Sciences*, 23(3), 404-411, 2011.

[63] S. L. Ding et col, « Removal of Copper from Aqueous Solutions by Bentonites and the Factors Affecting it », *Mining Science and Technology*, 19 (4), 489-492, 2009.

[64] J. P. Beukes et col, « Nickel Retention by Goethite and Hematite », *Minerals Engineering*, 13 (14-15), 1573-1579, 2000.

[65] Z. Saadi, « Etude de la Dégradation Fongique des Polymères : Cinétique de Dégradation des Polymères et Caractérisation des Sous-Produits de Dégradation, Etude de l'écotoxicité de ces Polymères », Université du Maine, 2008.

---

[66] B. Yahiaoui, « Cours de Microbiologie générale », 2014-2015.

[67] E. Drouet, « Le Monde Microbien : Partie 1 : Microbes et Microbiologie », Université Joseph Fourier de Grenoble, 2011-2012.



[68] Université Pierre et Marie Curie Bactériologie, Service de Bactériologie, 2003.

[69] Collégiale des Enseignants de Bactériologie-Virologie-Hygiène, « Structure et Physiologie de la Bactérie : Anatomie – Structure », 2014.

[70] Université Cheikh LaarbiTebessi, Faculte des Sciences de la Nature et de la Vie, 2018.

[71] S. Bouhairi, « Bacillus Subtilis, Caractères et Applications », Université Mohamed V, 2017.

[72] Cahier de Formation, « Les Moisissures d'Intérêt Médical », 2002.

[73] A. Lecellier, « Caractérisation et Identification des Champignons Filamenteux par Spectroscopie Vibrationnelle », Université de Reims Champagne-Ardenne, 2013.

---

[74] S.C. Edberg et col, « Escherichia Coli : the Best Biological Drinking Water Indicator for Public Health Protection », Journal of Applied Microbiology, 29, 106S-116S, 2000.

---

[75] M.W. Hahn et col, « Isolation of Novel Ultra-Micro-Bacteria Classified as Actinobacteria from Five Freshwater Habitats in Europe and Asia », Applied Environmental of Microbiology, 69 (3), 1442-1451, 2003.

[76] M. Grivet et col, « Effect of Hydrophobicity on in Vitro Streptococcal Adhesion to Dental Alloys », Journal of Material Science : Materials in Medicine, 11, 637-642, 2000.

[77] L. Boulané-Petermann, « Process of Bioadhesion on Stainless Steel Surfaces and Cleanability : A Review with Special Reference to Food Industry », Biofouling, 10 (2), 275-300, 1996.

[78] Y. L. Ong et col, « Adhesion Forces between E.Coli Bacteria and Biomaterial Surfaces », Langmuir, 15 (8), 2719-2725, 1999.

[79] Y. Nakagawa et col, « Bactericidal Activity of Insoluble Cetyl Pyridinium Chloride-Amberlite IRC-50-Complex under Continuous System », *Journal Antibacterial Antifungal Agents*, 7, 551-556, 1979.

[80] Y. Nakagawa et col, « Antimicrobial Characteristic of Insoluble Alkyl Pyridinium Iodide », *Applied Environment Microbiology*, 43 (5), 1041-1050, 198.

[81] Z. Li et col, « Study of Enzymatic Degradation of Microbial Copolyesters Consisting of 3-Hydroxybutyrate and Medium-Chain-Length 3-Hydroxyalkanoates », *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1708-1714, 2007.

[82] A. Othaki et col, « Effects of Temperature and Inoculum on the Degradability of Polycaprolactone during Composting ». *Polymer Degradation and Stability*, 62, 279-284, 1998.

---

[83] I. Kleeberg et col, « Biodegradation of Aliphatic-Aromatic Copolyester by *Thermomonospora Fusca* and other Thermophilic Compost Isolates », *Applied and Environmental Microbiology*, 64 (5), 1731-1735, 1998.

[84] A. Calmon-Decriaud et col, « Standard Methods for Testing Aerobic Biodegradation of Polymeric Materials, Review and Perspectives », *Advances in Polymer Science*, 135, 208-226, 1998.

[85] Y. Tokiwa et col, « Degradation of Microbial Polyesters », *Biotechnology Letters*, 26, 1181-1189, 2004.

[86] A. Jarerat et col, « Poly(L-Lactide) Degradation by *Saccharothrix Waywayandensis* », *Biotechnology Letters*, 25, 401-404, 2003.

[87] F. Ramade, « Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau », Ediscience, 1998.

---

[88] D. Garlotta « A Literature Review of Poly (Lactic Acid) », *Journal of Polymers and the Environment*, 9, 63-82, 2001.

---

- [89] K. M. Nampoothiri et col, « An Overview of the Recent Developments in Poly-Lactide (PLA) Research », *Bioresource Technology*, 101 (22), 8493-8501, 2010.
- [90] G. Kale et col, « Degradation of Commercial Biodegradable Packages under Real Composting and Ambient Exposure Conditions », *Journal of Polymer and the Environment*, 14 (3), 317-334, 2006.
- [91] K. Park et col, « Study on the Degradation of PolyLactic Acid in the Presence of Phosphonium Ionic Liquids », *Polymer Degradation and Stability*, 94 (5), 834-844, 2009.
- [92] R. Chandra et col, « Biodegradable polymers », *Progress in Polymer Science*, 23 (7), 1273-1335, 1998.
- [93] S.K. Saha et col, « Hydrolytic Degradation of Amorphous Films of L-Lactide Copolymers with Glycolide and D-Lactide », *Macromolecular Materials and Engineering*, 291 (4), 357-368, 2006.
- [94] A. Copinet et col, « Effects of Ultraviolet Light (315 nm), Temperature and Relative Humidity on the Degradation of PolyLactic Acid Plastic Films », *Chemosphere*, 55(5), 763-773, 2004.
-

## **CHAPITRE II.**

# **POLY ( $\beta$ P -CO- $\epsilon$ -CL), SYNTHÈSE ET ÉTUDE CINETIQUE**

---

## **I. INTRODUCTION**

La diminution de l'offre de combustibles fossiles et les préoccupations environnementales croissantes ont accru la demande de nouveaux plastiques renouvelables et biodégradables [1-4]. Les polymères biosourcés sont très exploités par les scientifiques, un intérêt majeur de substituer le plastique synthétique polluant à base de pétrole par des matériaux renouvelables et biosourcés, définis comme polymères produits à partir de ressources renouvelables ou biodérivés. Chimiquement ils sont identiques aux polymères conventionnels dérivés du pétrole. Ils possèdent donc les mêmes caractéristiques chimiques et physiques [5]. Ils sont classés en trois catégories [6-9] :

- Les polymères de la nature, qui sont issus de la biomasse tels que les agro-polymères issus d'agro-ressources, par exemple l'amidon, la cellulose, les protéines.
- Les polymères produits par des micro-organismes, par exemple les polyhydroxyalcanoates (PHA).
- Les biopolymères synthétiques, qui sont synthétisés chimiquement en utilisant des monomères obtenus à partir de ressources naturelles, dérivés de l'amidon tel que le PLA, ont un grand potentiel de biodégradabilité puisque l'amidon est l'un des matériaux les plus abondants dans la nature et le moins couteux du marché.

Les recherches ne cessent de croître, et visent à améliorer l'utilisation de polymères biosourcés, y compris la réduction du coût de production, de traitement et l'optimisation des propriétés mécaniques et de barrières. Plusieurs méthodes, telles que la copolymérisation, le revêtement, le laminage et la modification chimique ou la combinaison de deux ou plusieurs méthodes, peuvent être appliquées pour surmonter les limitations inhérentes aux polymères bio-sourcés utilisés comme matériaux d'emballage alimentaire.

Les terpènes et les terpénoïdes sont une source croissante de monomères bio-dérivés [10-12]. Ces molécules naturelles, principalement rattachées aux plantes, en particulier dans les conifères comme le pin, elles sont également associées à une limitation de nombre d'insectes, microorganismes marins et champignons.

## *Chapitre II. Poly ( $\beta$ p-co-CL) Synthèse et Etude Cinétique*

---

A l'origine parfumées, ces molécules sont largement utilisées dans les industries des arômes, elles sont également impliquées dans divers procédés de biosynthèse, application en tant qu'insectifuges, et stimulateurs de la pollinisation croisée [12, 13].

Elles représentent le principal composant des huiles essentielles dans de nombreuses plantes [14].

Du point de vue structural, les terpènes les plus courants sont un groupe de monoterpènes essentiellement cycliques constitués d'unités d'isoprène (2-méthyl-1,3-butadiène), dans une orientation tête-à-queue, tels que le  $\alpha$  et le  $\beta$ -pinène (de la gomme de térébenthine, de la térébenthine au sulfate brute), le limonène (des déchets d'agrumes), ainsi que le terpène le plus simple : l'isoprène [10-12], [15, 16].

Ils sont divisés en différentes sous-classes définies par le nombre d'unités d'isoprène dans le squelette carboné.

L'abondance des doubles liaisons dans les terpènes, permet une polymérisation cationique, radicalaire, anionique ou en coordination [17]. Le poly ( $\beta$ -pinène) présent dans le commerce (résine terpénique) est utilisé dans une variété d'applications industrielles tels que les adhésifs et vernis, matériaux bitumineux, agents collants, additifs dans le caoutchouc [18, 19]. Matériau non toxique et inerte aux produits chimiques, le poly ( $\beta$  pinène) est exploité dans l'emballage et la production du chewing-gum [20].

Dans ce chapitre, nous avons opté pour la copolymérisation du mélange  $\beta$ -pinène issue de la biomasse et de l' $\epsilon$ -caprolactone, un biomatériau prometteur, produit chimique industriel important, avec une production à l'échelle mondiale de plusieurs tonnes par oxydation du cyclohexane [21].

La réaction est catalysée par la Maghnite  $H^+$ , matériau très exploité et très utilisé dans la chimie des polymères [22-26] et qui ne cesse d'attirer la curiosité des chercheurs. Afin d'optimiser les différentes propriétés : solubilité, biocompatibilité, cristallinité, résistance thermique, nous portons dans ce chapitre, le protocole opératoire détaillé de la synthèse poly ( $\beta$ -Pinène-co- $\epsilon$ -caprolactone) par une étude cinétique et les caractérisations physico-chimiques pour confirmer la structure organique du copolymère et le mécanisme réactionnel proposé.

## II. SYNTHÈSE DU POLY ( $\beta$ P-co-CL)

Le poly ( $\beta$ -Pinène-co- $\epsilon$ -caprolactone), poly ( $\beta$ P-co-CL) a été obtenu par une copolymérisation cationique in situ des deux monomères  $\beta$ -pinène ( $\beta$ P) et  $\epsilon$ -caprolactone (CL), en utilisant la Maghnite  $H^+$  (Mag  $H^+$ ) comme catalyseur.

Le schéma de synthèse et le mécanisme réactionnel du poly ( $\beta$ P-co-CL) est proposé par la Figure II.1. Cette copolymérisation s'effectue en deux étapes :

- Première étape : Polymérisation de la  $\epsilon$ -caprolactone dont le mécanisme est reporté dans les chapitres antérieurs.
- Deuxième étape : La polymérisation cationique du  $\beta$  pinène est obtenue en utilisant la Mag  $H^+$  comme initiateur [26].

La réactivité de la double liaison exo-méthylène, les contraintes stériques résultant du cycle cyclobutane fusionnés sont des forces de réaction favorables à l'ouverture du cycle cyclobutane. Le mécanisme de la copolymérisation proposée implique la protonation du  $\beta$  pinène par le proton provenant du Mag  $H^+$  et la formation de l'ion carbocation tertiaire relativement stable qui après un réarrangement conduit à un carbocation beaucoup plus stable responsable de la réaction de propagation [2], [12]. Ce processus est très rapide.

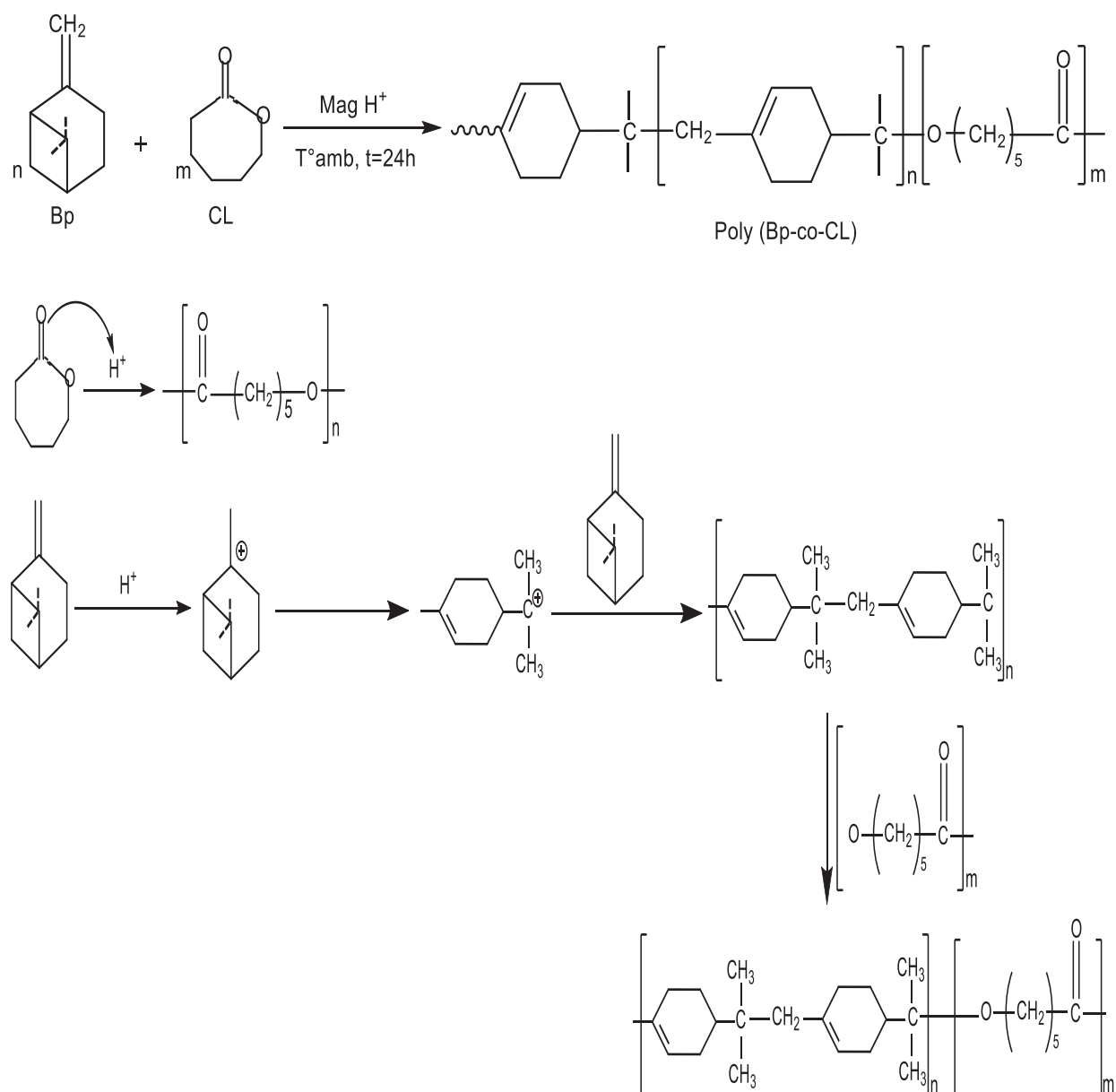


Figure II.1. Synthèse et mécanisme réactionnel du poly ( $\beta$ P-co-CL).

- Troisième étape : Copolymérisation des deux polymères poly( $\beta$ P) et poly (CL).

Le protocole expérimental de la synthèse du poly ( $\beta$ P-co-CL) est décrit dans la partie expérimentale.



### III. ETUDE CINÉTIQUE DE LA COPOLYMERISATION DU MELANGE $\beta$ P ET CL

Afin de collecter les conditions optimales de la réaction et des informations sur le mécanisme possible proposé ci-dessus dans la copolymérisation des deux monomères  $\beta$ P et CL, nous avons réalisé une étude cinétique. Cette étude consiste à varier à chaque fois l'un des paramètres suivants : la température, la quantité de catalyseur, le temps de la réaction et la nature du solvant, proportions des monomères, et fixer les autres, afin d'appréhender leur influence respective sur le rendement du produit obtenus.

#### III.1. EFFET DU RAPPORT EN MASSE Mag H<sup>+</sup>/ ( $\beta$ P, CL) SUR LA COPOLYMERISATION

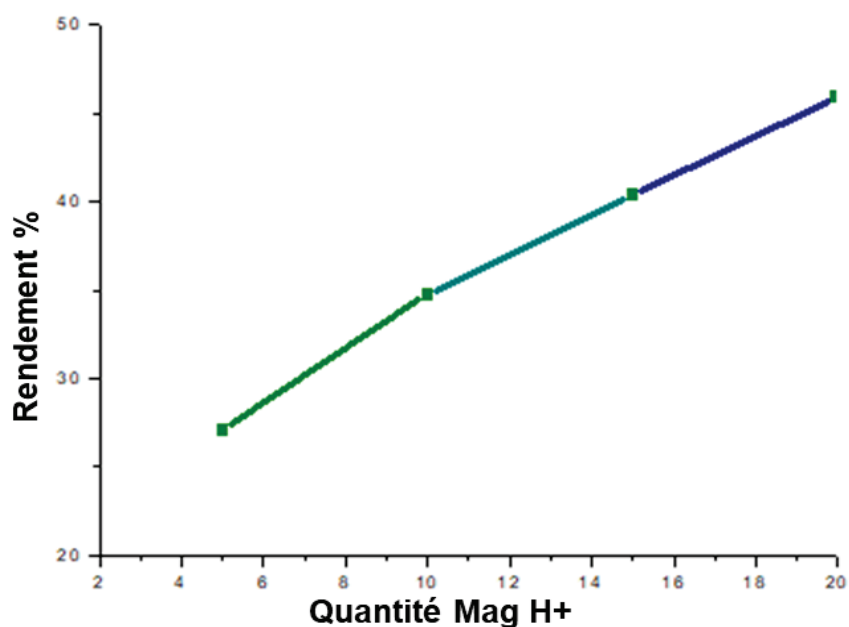
La figure II.2 représente l'évolution du rendement du poly ( $\beta$ P-co-CL), en fonction de la quantité du pourcentage en masse du catalyseur Mag H<sup>+</sup> par rapport aux monomères. Les résultats sont regroupés dans le Tableau II.1. Les conditions adoptées dans nos expériences sont les suivantes : Proportion équimolaire des deux monomères ( $\beta$ P et CL), température ambiante, temps de réaction 24h et le solvant utilisé est le chloroforme. Ce qui diffère dans chaque expérience c'est le pourcentage en quantité de Mag H<sup>+</sup>. Le Tableau II.1 présente l'effet du rapport (Mag H<sup>+</sup>/ $\beta$ P, CL).100 sur le rendement de la copolymérisation.

**Tableau II.1.** Effet du rapport Mag H<sup>+</sup> / ( $\beta$ P, CL) sur le rendement de la copolymérisation.

Mag H <sup>+</sup> (%)	5	10	15	20
Rendements (%)	27.08	34.73	40.38	45.93

D'après la Figure II.2, nous constatons que le rendement évolue lentement quand les proportions du catalyseur sont faibles (5%), puis il croît de 27.08% à 45,93 % pour une

augmentation 20 % de catalyseur. Ce qui s'explique par le nombre de centres actifs qui augmentent avec la quantité du catalyseur.



**Figure II.2.** Evolution du rendement en fonction de la quantité du catalyseur.

Plus il y a de sites actifs plus il y a de possibilités de contacts avec les monomères, ces résultats sont en accord avec la littérature [26].

### **III.2. EFFET DU TEMPS SUR LA COPOLYMERISATION DU $\beta$ P ET CL**

Nous avons effectué une série de copolymérisation en masse de  $\beta$ -pinène avec la  $\epsilon$ -caprolactone en utilisant des proportions équimolaires de chaque monomère, 50% en poids par rapport au deux monomères et 20% de Mag H<sup>+</sup>, à une température ambiante, en faisant varier le temps de la réaction. Le Tableau II.2 représente l'effet du temps sur le rendement de la copolymérisation.

**Tableau II.2.** Effet du temps sur le rendement de la copolymérisation.

Temps (h)	4	6	8	16	24
Rendements (%)	15,25	27,36	34,73	43,07	45,93

La Figure II.3 montre l'évolution du rendement en fonction du temps, au début de la réaction, le rendement est faible, au bout de deux heures le rendement passe à 15,25%, jusqu'à ce que le rendement atteigne 45,93 % au bout de 24h.

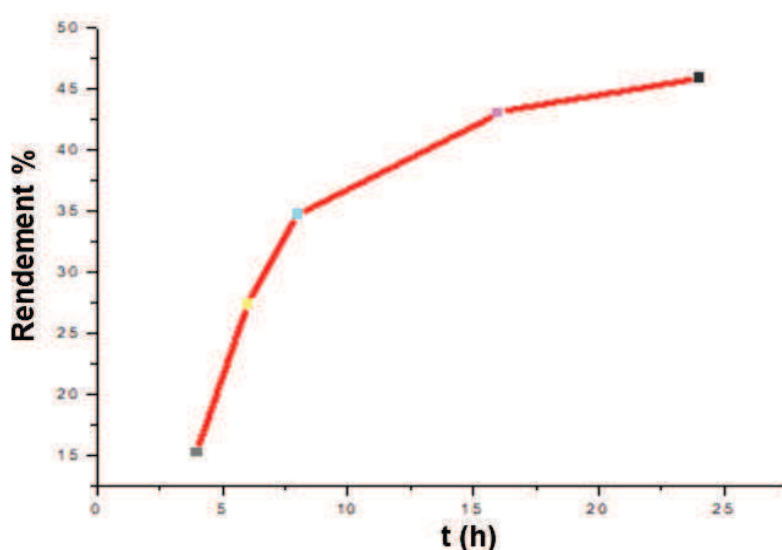


Figure II.3. Evolution du rendement en fonctions du temps.

### II.3. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA COPOLYMERISATION

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur le rendement de la réaction de copolymérisation du mélange de monomères  $\beta$ -pinène et  $\epsilon$ -caprolactone nous avons effectués cinq réactions en utilisant les mêmes conditions en faisant varier la température. Les valeurs du rendement de la réaction en fonction de la température sont portées dans le Tableau II.3.

**Tableau II.3.** Effet de la température sur le rendement de la copolymérisation.

Température (°C)	20	40	60	80	100
Rendement (%)	34,73	37,5	41,45	45,05	56,04

L'allure de la courbe de la Figure II.4 représentant l'effet de la température sur le rendement, montre que le rendement de la réaction augmente au fur et à mesure avec l'élévation de la température pour atteindre une valeur maximale de 56,04% pour une température de 100°C. D'après les valeurs données dans le Tableau II.3, l'augmentation du rendement de 20°C à 80°C, varie d'une façon régulière avec  $\Delta R_{dt} = 4-5\%$  environ et au-delà de 80°C la variation augmente avec  $\Delta R_{dt} = 11\%$ .

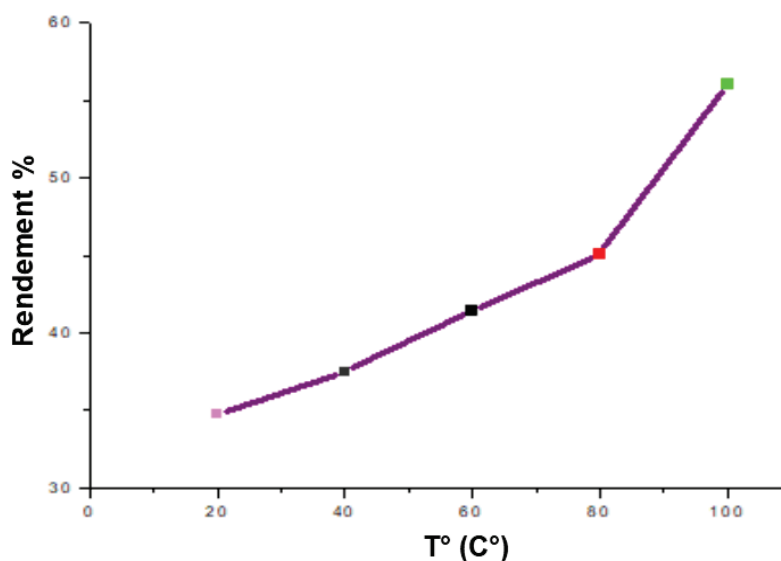


Figure II.4. Evolution du rendement en fonction de la température.

#### II.4. EFFET DU SOLVANT SUR LA COPOLYMERISATION DU MELANGE $\beta$ P ET CL

Trois solvants ayant différentes constantes diélectriques : le Toluène ( $\epsilon=2,38$ ), le Chloroforme ( $\epsilon= 4,8$ ) et le Dichlorométhane ( $\epsilon= 9,1$ ) ont été utilisés pour étudier leur influence sur la copolymérisation.

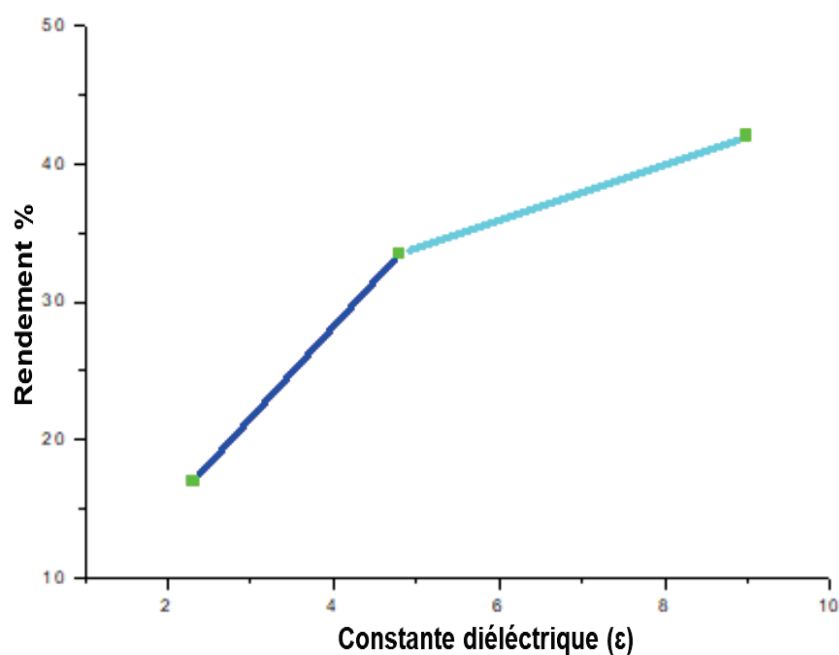
## Chapitre II. Poly ( $\beta$ p-co-CL) Synthèse et Etude Cinétique

Les conditions opératoires de la copolymérisation sont comme suit : une température de 100°C avec 5ml de solvant et 20% de Mag H<sup>+</sup> pour un temps de réaction de 8 heures. Les résultats sont portés dans le Tableau II.4.

**Tableau II.4.** Effet du solvant sur la copolymérisation.

Solvant	Toluène	Chloroforme	Dichlorométhane
Rendements (%)	17,0	33,5	42,0

Cette série de solvants polaires aprotiques a été choisie en fonction de la solubilité du monomère.



**Figure II.5.** Effet des différents solvants sur la copolymérisation.

Nous remarquons d'après les valeurs données et la Figure II.5, que les rendements obtenus varient dans le même sens que la polarité du solvant. Plus la constante diélectrique est élevée, plus le rendement est élevé.

Avec le  $\beta$ -pinène composé relativement peu polaire et l' $\epsilon$ -caprolactone plus polaire d'une part et d'autre part en présence de la Mag  $H^+$ , l'effet de la nature du solvant dans une polymérisation cationique est souvent difficile à prévoir, car plus la constante diélectrique est élevée et plus il y a des cations libres, mais l'énergie d'activation de l'étape de propagation augmente également. Ce qui conduit à des taux de polymérisation faibles [27-29].

## II.5. EFFET DE FRACTION MOLAIRE SUR LA COPOLYMERISATION

Dans cette étude nous avons effectué des expériences dans des conditions expérimentales en fixant les réactifs suivants : 20% de Maghnite  $H^+$ , température de réaction 100 °C, et temps de réaction  $t=6h$  et nous avons fait varier la quantité les fractions molaires PCL/ $\beta$ P des monomères dans chaque expérience. Les valeurs des rendements massiques en fonction des rapports monomères sont regroupées dans le Tableau II.5.

**Tableau II.5.** Effet de la fraction molaire des monomère CL/ $\beta$ p sur la copolymérisation.

<b>Fraction Molaire CL/<math>\beta</math>p</b>	20/80	40/60	50/50	60/40	80/20
<b>Rendement%</b>	9,66	38,60	56,04	40	15,00

D'après la Figure II.6, le rendement de la réaction augmente en augmentant le rapport CL/ $\beta$ P en atteignant le rendement maximal de 56.04% pour une fraction molaire de 50/50. Au-delà de cette fraction, plus la quantité du monomère caprolactone augmente et plus le rendement diminue. Ce phénomène peut être interprété par l'effet de l'augmentation de la viscosité et l'augmentation de la chaîne du copolymère. Ces facteurs diminuent la mobilité des réactifs qui influent sur la réaction

En conclusion la fraction molaire de 50/50 en  $\beta$ P/CL représente un bon choix pour la copolymérisation. Cette copolymérisation est interprétée par une polycondensation de type 1 :1 c'est-à-dire une mole de  $\beta$ -pinène avec une mole  $\epsilon$ -caprolactone.

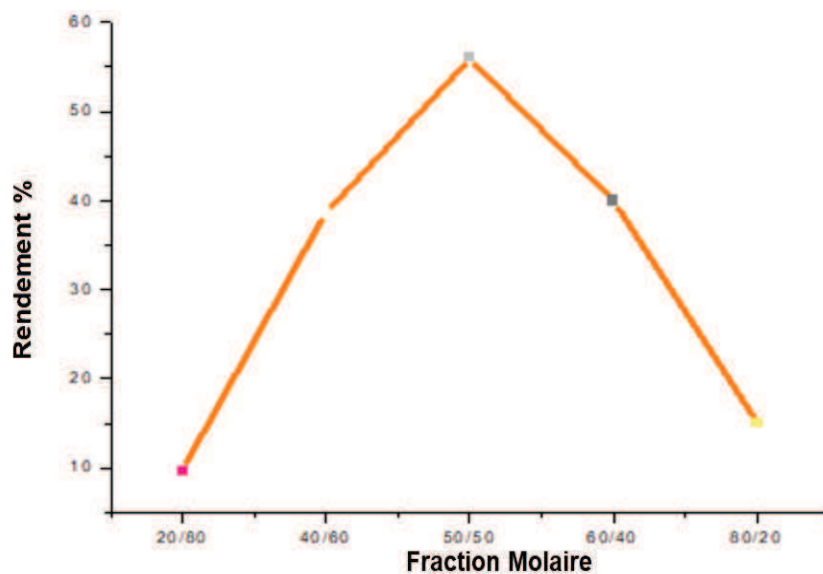


Figure II.6. Effet de la fraction molaire sur la copolymérisation.

#### IV. SOLUBILITE

Les résultats obtenus des tests de solubilité effectués sur le poly ( $\beta$ P-co-CL) sont regroupés dans le Tableau II.6.

Tableau II.6. Tests de solubilités du poly (( $\beta$ P-co-CL) dans divers solvants.

Solvants	Poly (( $\beta$ P-co- CL)
Dichlorométhane	+
Chloroforme	+
Méthanol	+
Acétone	-
Eau	-
Acétonitrile	-

La solubilité dépend en grande partie de l'interaction par liaison hydrogène ou dipôles copolymères-solvant.

## **V. CARACTERISATIONS DU POLY ( $\beta$ P-co-CL)**

L'optimisation nous a permis d'obtenir les conditions dans lesquelles se déroule la réaction de copolymérisation. Le protocole détaillé est donné dans la partie expérimentale. Après avoir été synthétisé, l'échantillon poly ( $\beta$ -Pinène-co- $\epsilon$ -caprolactone) a été soumis à plusieurs caractérisations physico-chimiques, afin de confirmer sa structure.

### **V.1. CARACTERISATION PAR FTIR**

La Figure II.7, représente le spectre d'analyse IR du poly ( $\beta$ P-co-CL), produit obtenu lors de la copolymérisation, les bandes intenses situées à  $2933,92\text{ cm}^{-1}$  et  $2860,41\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la vibration de valence de liaisons  $C_{sp^2}\text{-H}$  et  $C_{sp^3}\text{-H}$ .

La bande intense vers  $1717,51\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de la liaison carbonyle  $\text{C=O}$  de la fonction ester. Les bandes à  $1165,10\text{ cm}^{-1}$  (intense) et à  $1051,51\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de valence de la liaison  $\text{C-O}$  de la fonction ester et éther. Nous constatons la disparition de la bande d'élongation  $\text{C=C}$  à  $1640\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la double liaison exocyclique et l'apparition d'une bande faible à environ  $1437,32\text{ cm}^{-1}$  caractéristique à la liaison  $\text{C=C}$  du cyclohexène.



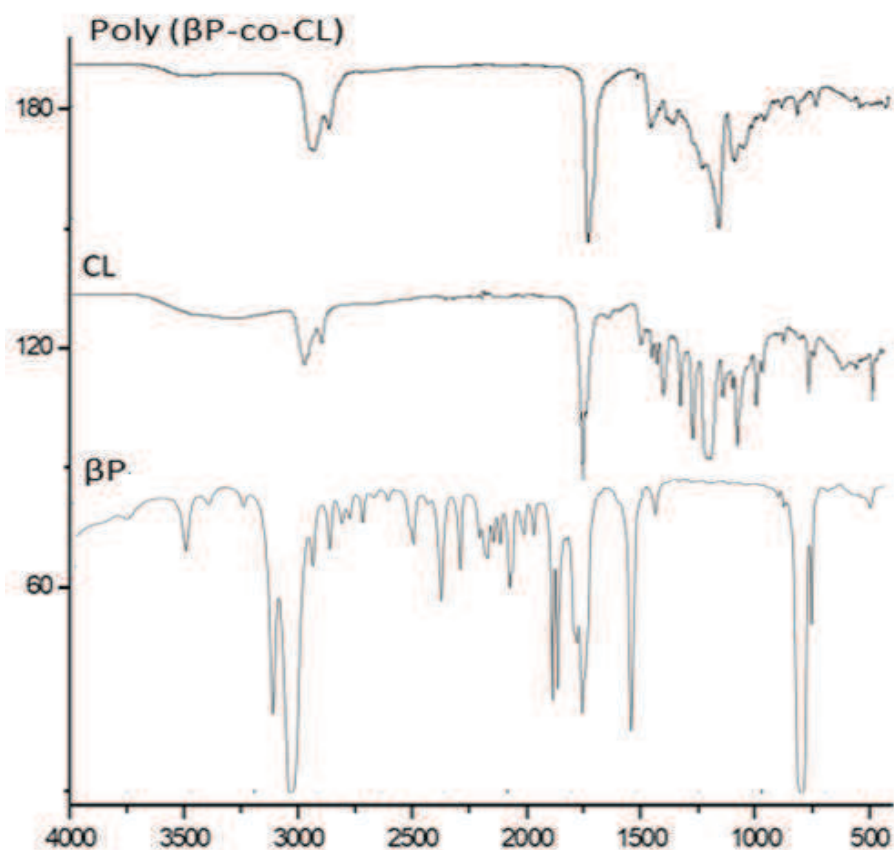


Figure II.7. Spectre FT-IR du CL,  $\beta$ P, et du poly ( $\beta$ P-co-CL).

Ces résultats sont en accord avec ceux donnés par la littérature sur la copolymérisation du  $\beta$ -pinène avec l'anhydride maléique, et sur la copolymérisation du  $\epsilon$ -caprolactone avec le THF [25].

## V.2. CARACTERISATION PAR UV

Le spectre UV-VIS, du PCL, poly  $\beta$ P et du poly ( $\beta$ P-co-CL), en solution dans du chloroforme est présentée par la Figure II.8.

Deux bandes caractéristiques sont observées dans le spectre UV-Vis du matériau synthétisé dont un signal intense à 295 nm qui est attribué aux transitions électroniques  $\pi \rightarrow \pi^*$  des liaisons éthyléniques C=C du cyclohexène et un épaulement à 345 nm correspondant aux transitions  $n \rightarrow \pi^*$  des liaisons carbonyles C=O [28, 29].

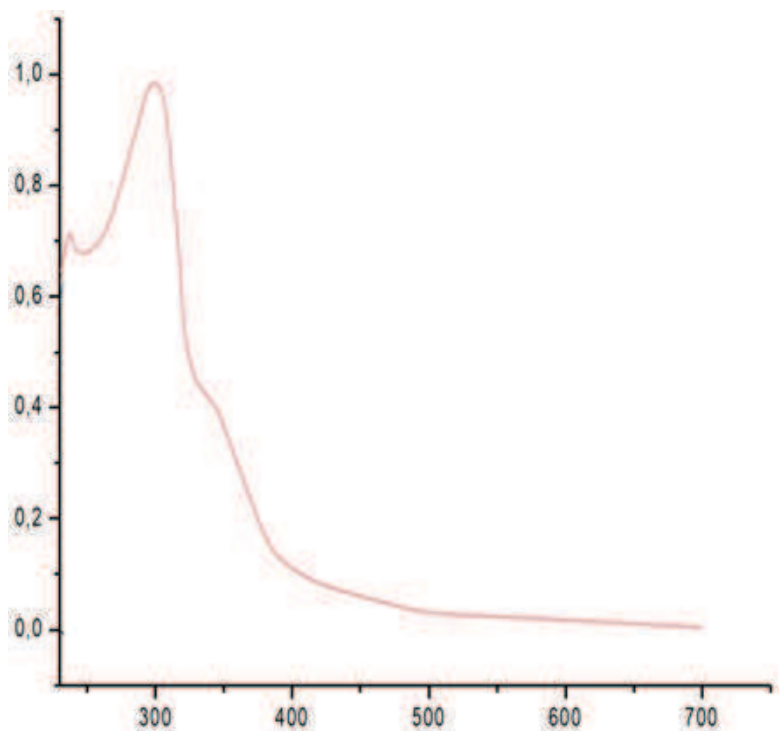


Figure II.8. Spectre UV du poly ( $\beta$ P-co-CL).

### V.3. CARACTERISATION PAR RMN

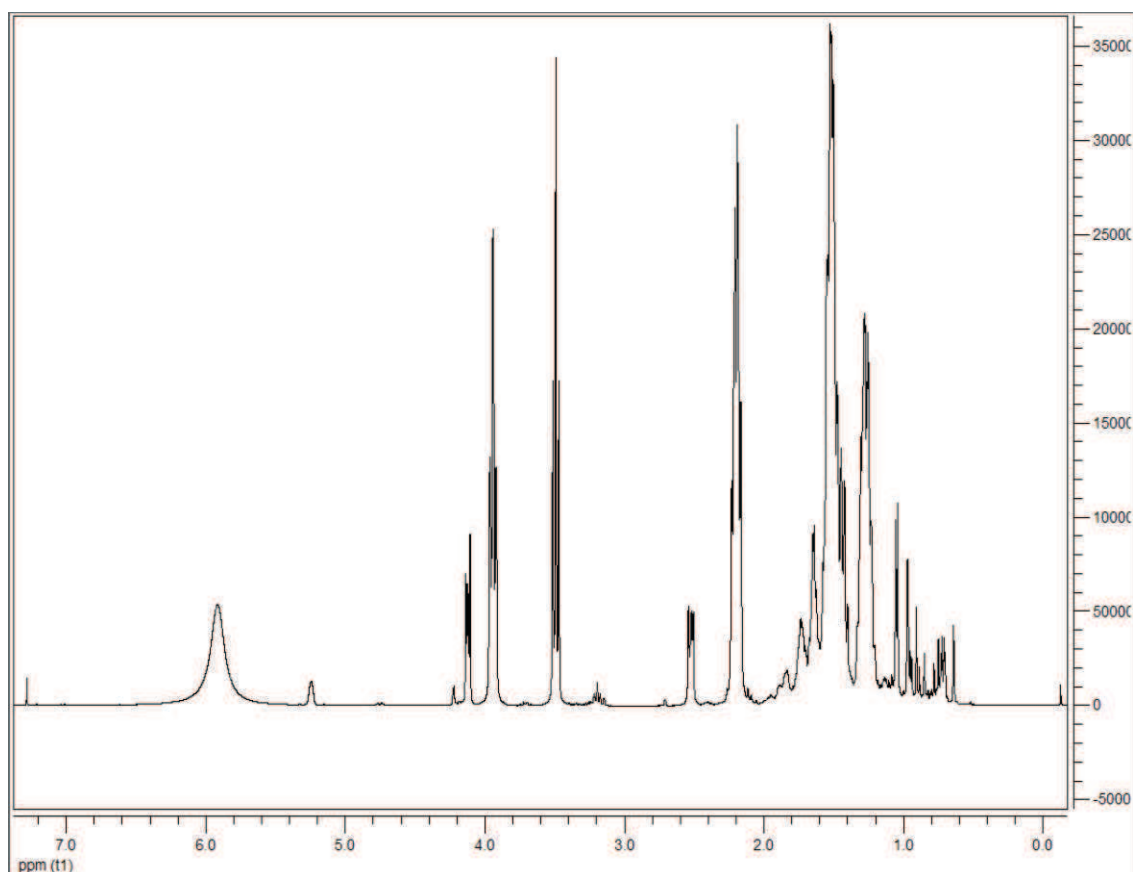
Les déplacements chimiques du proton RMN  $^1\text{H}$  du poly ( $\beta$ P-co-CL) sont donnés dans le spectre de la Figure II.9.

Le pic large caractéristique d'un hydroxyle situé aux environs de 6 ppm est attribué à la fonction acide terminale  $\text{C}(\text{O})\text{-OH}$  du copolymère. Les pics sous forme de singulets des protons observés à 5,91 et 5,25 ppm correspondent respectivement au  $\text{Csp}^2\text{-H}$  du cycle 2 et du cycle 1. Le doublet à 4,22 ppm est attribué au  $\text{CH}_2$  couplé au  $\text{Csp}^2\text{-H}$  du cycle 2. Un triplet massif à 4,12 ppm correspond  $\text{CH}_2\text{-OH}$ .

Les pics des protons du fragment caprolactone sont situés à :

- 3,94, 3,49 et 3,19 ppm sous forme de triplet dédoublets attribués respectivement aux groupements méthylènes :  $\text{C}(\text{O})\text{-O-CH}_2\text{-}$ ,  $\text{-C-O-CH}_2\text{-}$ .
- Un doublet à 2,52 ppm.
- Un quadruplet à 2,19 ppm correspond au  $\text{O=C-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2$ .

- Un multiplet à 1,52 ppm, un autre pic à 1,51 ppm qui correspond à CH<sub>2</sub>-CH.
- Les pics situés aux environs de : 1,28, 1,27, 1,26 ; 1, 25 et 1,23 ppm correspondent aux groupements CH<sub>3</sub> de la chaîne carbonée et CH<sub>2</sub> du fragment  $\epsilon$ -caprolactone.



**Figure II.9.** Spectre RMN <sup>1</sup>H du poly ( $\beta$ P-co-CL).

Dans le spectre RMN <sup>13</sup>C du poly ( $\beta$ P-co-CL), (Figure II.10), nous constatons : des pics de faibles intensités à 25,14 et 25,34 ppm qui correspondent à -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- de l' $\epsilon$ -caprolactone, un pic à 31,85 ppm qui correspond au CH<sub>2</sub> de l' $\epsilon$ -caprolactone, les pics à 33,74 ; 33,84 ; 33,99 ; 34,10, 34,36 ppm correspondent à CH<sub>2</sub>-C=O, les pics à 64,09 et 64,13 ppm indiquent les proton du méthylène C(O)-O-CH<sub>2</sub>- et O-CH<sub>2</sub>. Les pics à 76,85-77,70 ppm correspondent au résidu du chloroforme.

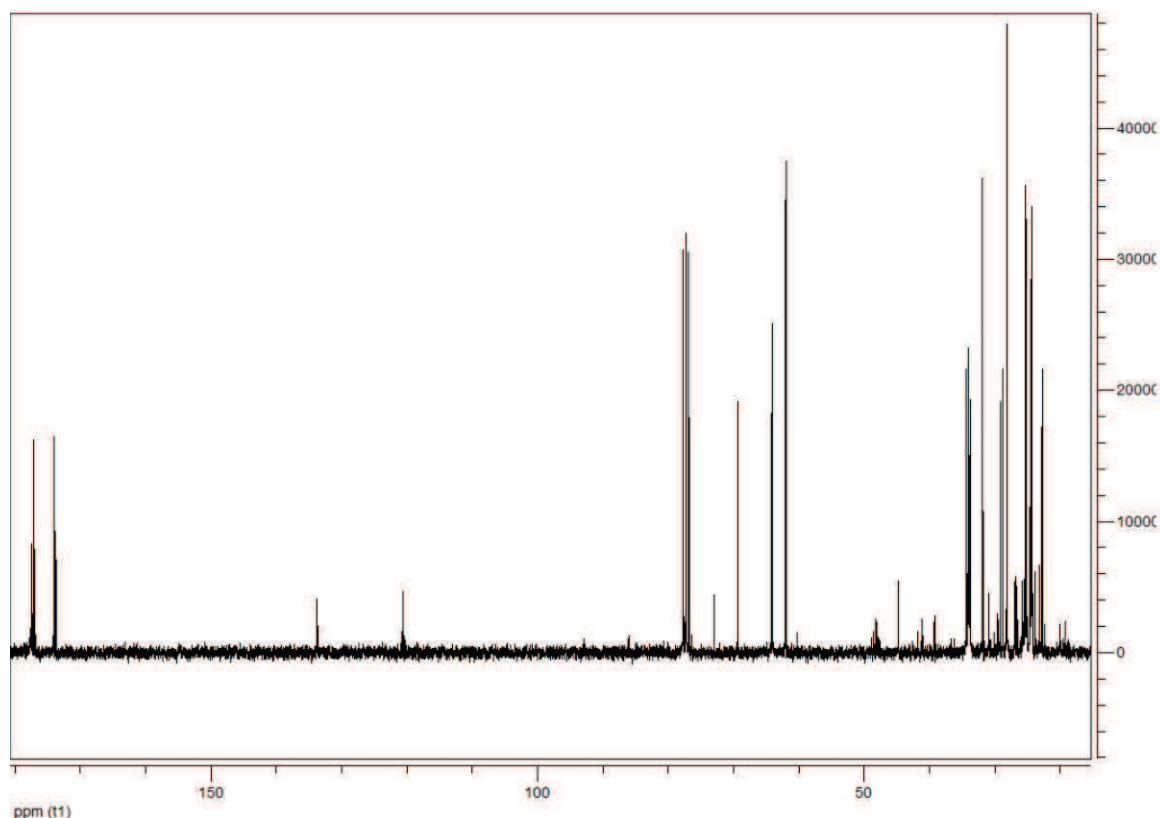


Figure II.10. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du poly ( $\beta$ P-co-CL).

Les pics aux environs de 120,23 ; 133.73 ppm sont attribués respectivement aux carbones  $\text{C}_{\text{sp}^2}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  du cycle 1 et  $\text{C}=\text{C}$  du cycle 2. Les pics intenses aux environs de 174,01 et 177,44 ppm correspondent au  $\text{C}_{\text{sp}^2}$  de la fonction ester  $\text{C}(\text{O})-\text{O}$  (internes) et  $\text{C}(\text{O})$ -acide (terminal).

#### V.4. CARACTERISATION PAR DSC

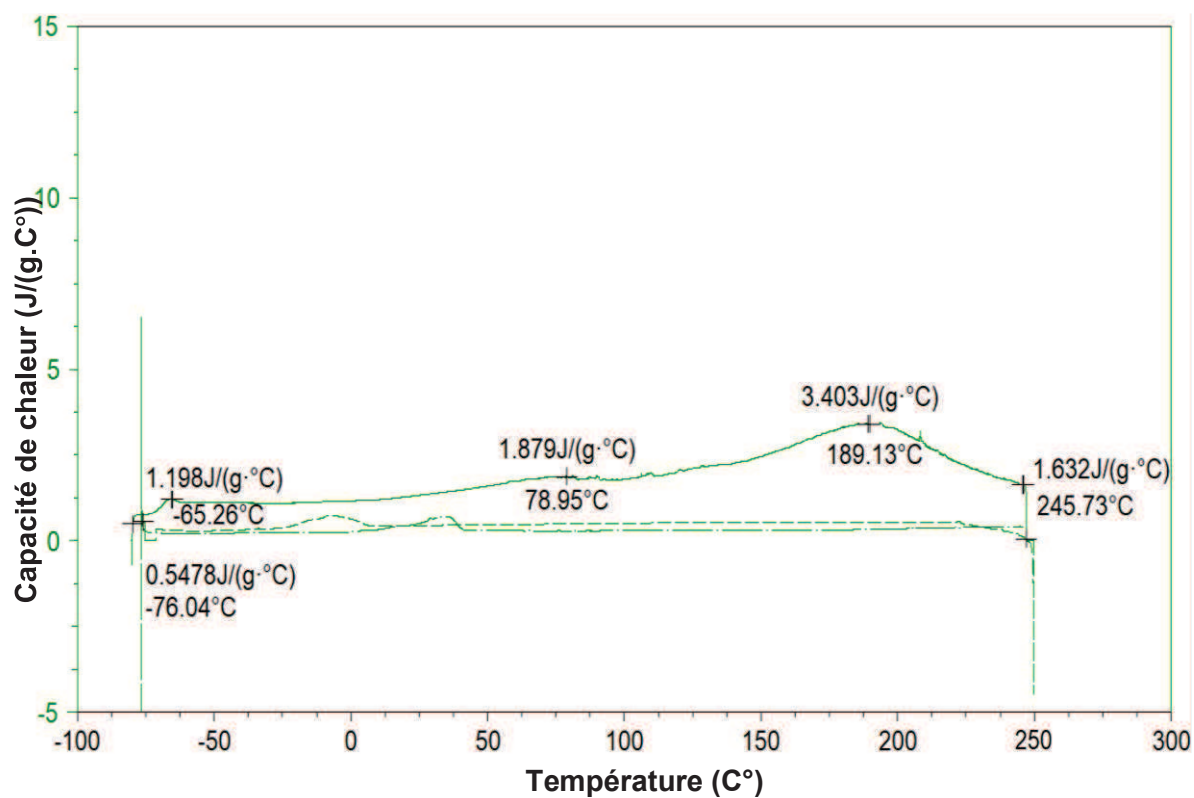
La Figure II.11 représente la DSC du copolymère ( $\beta$ P-co-CL). En se référant aux deux homopolymères  $\beta$ -pinène et  $\epsilon$ -caprolactone, la DSC peut mettre en évidence des améliorations appréciables de la température de transition de phase ( $T_g$ ) provoquées par la présence de deux monomères.

Dans des travaux antérieurs [26], il a été révélé que la  $T_g$  de l'homopolymère poly( $\beta$ -pinène) obtenu par catalyse acide, est environ de 78 °C, celle du poly( $\epsilon$ -caprolactone) est de -60 °C.

## Chapitre II. Poly ( $\beta$ p-co-CL) Synthèse et Etude Cinétique

Les données obtenues par calorimétrie différentielle à balayage de notre copolymère présentent une Tg environ de 78,95 °C et une Tg de -65,26 °C.

Ces valeurs légèrement supérieures à celles des homopolymères définissent une copolymérisation et reflète une légère rigidité du copolymère obtenu.



## **VI. CONCLUSION**

La copolymérisation du mélange des monomères  $\beta$ -pinène et  $\epsilon$ -caprolactone a été réalisée en utilisant la Maghnite  $H^+$  comme catalyseur. Les principaux paramètres de réaction (température, temps, concentration du catalyseur, solvant et fraction molaire  $\epsilon$  caprolactone/ $\beta$ -pinène) ont été optimisés. Tous ces facteurs ont une influence sur le rendement qui varie dans le même sens que la température, la quantité de catalyseur, le temps et la constante diélectrique du solvant. En ce qui concerne la fraction massique des monomères, au-delà de 50%, le rendement diminue, phénomène dû au blocage de la mobilité des réactants par la viscosité du milieu. Cette optimisation nous a permis de déterminer le mode opératoire adéquat à la copolymérisation in situ catalysée par la Mag  $H^+$ , matériau régional peu onéreux et respectueux de l'environnement, facilement accessible et bien défini.

Le matériau isolé après les analyses physico-chimiques IR, UV, RMN et DSC répond à la formule du copolymère, le poly( $\beta$ -pinène-co- $\epsilon$ -caprolactone), matériau vert à base de biomasse. Les caractéristiques données par la DSC confirme l'obtention d'un copolymère.

**REFERENCES**

- [1] C. Vilela et col, « The quest for Sustainable Polyesters-Insights into the Future », *Polymer Chemistry*, 9, 3119-3141, 2014.
- [2] M.J.L Tschan et col, « Synthesis of Biodegradable Polymers from Renewable Resources », *Polymer Chemistry*, 4, 836-851, 2012.
- [3] C. K. Williams et col, « Polymers from Renewable Resources: A perspective for a Special Issue of Polymer Reviews », *Polymer Reviews*, 48 (1),1-10, 2008.
- [4] Dr. Audrey Lievo et col, « Renewability is not Enough: Recent Advances in the Sustainable Synthesis of Biomass-Derived Monomers and Polymers », *Chemistry-A European Journal*, 22 (33), 11510-11521, 2016.
- [5] W. Li et col, « Biodegradable Composites from Polyester and Sugar Beet Pulp with Antimicrobial Coating for Food Packaging », *Journal of Applied Polymer*, 126 (S1), E362-E373, 2012.
- [6] E.S. Stevens, « Green Plastics : An Introduction to the New Science of Biodegradable Plastics », 2002.
- [7] L. Averous, « Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review », *Journal Macromolecules Sciences, Part C Polymer Review*, 44 (3), 231-274, 2004.
- [8] P. Bordes et col., « Nano-Biocomposites: Biodegradable Polyester/Nanoclay Systems », *Progress Polymer Science*, 34, 125-155, 2009.
- [9] G. Morris et col, « Polysaccharides, Microbial », *Applied Microbiology Industrial*, 482-494, 2009.
- [10] Dr. M. Winnacker et col, « Recent Progress in Sustainable Polymers Obtained from Cyclic Terpenes: Synthesis, Properties, and Application Potential », *Chemistry Sustainability Energy Materials*, 8 (15), 2455-2471, 2015.

- [11] P. A. Wilbon et col, « Progress in Renewable Polymers from Natural Terpenes, Terpenoids, and Rosin », *Macromolecular Rapid Communications*, 34 (1), 8-37, 2013.
- [12] J. M. Bolton et col, « Sustainable Thermoplastic Elastomers from Terpene-Derived Monomers », *ACS Macro Letters*, 3 (8), 717-720, 2014.
- [13] A. J. D. Silvestre et col, « Terpenes: Major Sources, Properties and Applications, in Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources », *ELSEVIER*, 17-38, 200.
- [14] A. Corma et col, « Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals », *Chemical Reviews*, 107 (6), 2411-2502, 2007.
- [15] J. Zhao et col, « In Bio-Synthetic Polymer Conjugates », *Springer*, 151–190, 2012.
- [16] M. Golets et col, « Catalytic Upgrading of Extractives to Chemicals : Monoterpenes to “EXICALS” », *Chemical Reviews*, 115 (9), 3141-3169, 2015.
- [17] V. Jitchum et col, « Living Radical Polymerization of Isoprene via the RAFT Process », *Macromolecules*, 40(5), 1408-1412, 2007.
- [18] E.R. Ruckel, « The Chemistry of Tackifying Terpene Resins », *Adhesion Science and Technology*, Plenum, 9, 395-412, 1975.
- [19] J.P. Kennedy, « Carbocationic Polymerization », *Polymer Science*, 1982.
- [20] M. Hayatifar et col, « Room-Temperature Polymerization of  $\beta$ -pinene by Niobium and Tantalum Halides », *Catalysis Today*, 192 (1), 177-182, 2012.
- [21] S. Schmidt et col, « An Enzyme Cascade Synthesis of  $\epsilon$ -Caprolactone and its Oligomers », *Angewandte Chemie International Edition*, 54 (9), 2784-2787, 2015.
- [22] A. Yahiaoui et col « Cationic Polymerization of 1,2- Epoxypropane by an Acid Exchanged Montmorillonite Clay in the Presence of Ethylene Glycol », *International Journal of Molecular Sciences*, 4 (11), 572-585, 2003.



- [23] A. Yahiaoui et col « Ring opening Polymerization of Styrene Oxide with Maghnite- $H^+$  as a cocatalyst », Journal Applied Polymer Science, 100, 1681-1687, 2006.
- [24] A. Yahiaoui et col, « Cationic Polymerization of Ethylene Oxide with Maghnite- $H^+$  as a Clay Catalyst in the Presence of Ethylene Glycol », Journal Applied Polymer Science, 113 (1), 535-540, 2009.
- [25] A. Bouchama, « Synthèse de Copolymères à base d' $\epsilon$ -Caprolactone Catalysée par la Maghnite- $H^+$  », 2015.
- [26] M. Akeb et col., « Polymerization of  $\beta$ -Pinene by using Natural Montmorillonite Clay as a Green Catalyst », Green Materials, 6, 58-64, 2018.
- [27] J. G. Leasure et col, « Effect of Temperature, Solvent, Lewis Acid and Additives on the Polymerization of Tert-Butyl Vinyl Ether using Lewis Acid-induced N-Methylene Amines as Cationic Initiators », Polymer International, 59 (9), 642-647, 2010.
- [28] J. Tang et col, « Graphene Oxide-Silver Nanocomposite as a Highly Effective Antibacterial Agent with Species-Specific Mechanisms », ACS Applied Materials Interfaces, 5 (9), 3867-3874, 2013.
- [29] C. Deetuum et col, « Synthesis of Well Dispersed Graphene in Conjugated Poly (3,4-Ethylene Dioxythiophene) : Polystyrene Sulfonate via Click Chemistry », Composites Science and Technology, 93, 1-8, 2014.

## **CHAPITRE III.**

# **POLY (AL-CO-LIM), SYNTHÈSE ET ÉTUDE CINETIQUE**

---

## **I. INTRODUCTION**

L'objectif de ce travail est de synthétiser de nouveaux matériaux biosourcés à partir de d'acide lactique, un biomatériau biodégradable et de limonène, un matériau biosourcé via une copolymérisation par ouverture cyclique, dans le but d'améliorer les différentes propriétés : solubilité, biodégradabilité, biocompatibilité, résistance thermique, et optique. Le limonène est une dioléfine non conjuguée qui est considérée comme monomère riches en électrons qui s'homopolymérisent difficilement mais sa copolymérisation est possible avec des monomères pauvres en électrons tels que l'anhydride maléique [1]. Nous allons voir dans ce chapitre, le protocole opératoire détaillé de la synthèse poly (acide lactique-co-limonène), les conditions optimales de la polymérisation grâce à une étude cinétique, les caractérisations physico-chimiques qui nous permettent de s'assurer de l'authenticité du produit, le fait que la réaction s'est réellement produite et un mécanisme réactionnel qui résume le travail.

## **II. SYNTHÈSE DU POLY (AL-CO-LIM)**

La Figure III.1 présente le chemin réactionnel de la synthèse du biopolymère poly (AL-co-Lim) à partir du monomère biosourcé (Limonène) et de l'acide lactique, avec  $\text{Mag H}^+$ , comme catalyseur.

Il a été signalé par Sharma et Srivastava, dans des copolymérisations du limonène, que la polymérisation s'effectue par l'intermédiaire de la double liaison externe (2-5). Le protocole expérimental de la synthèse du poly (AL-co-Lim) est décrit dans la partie expérimentale.

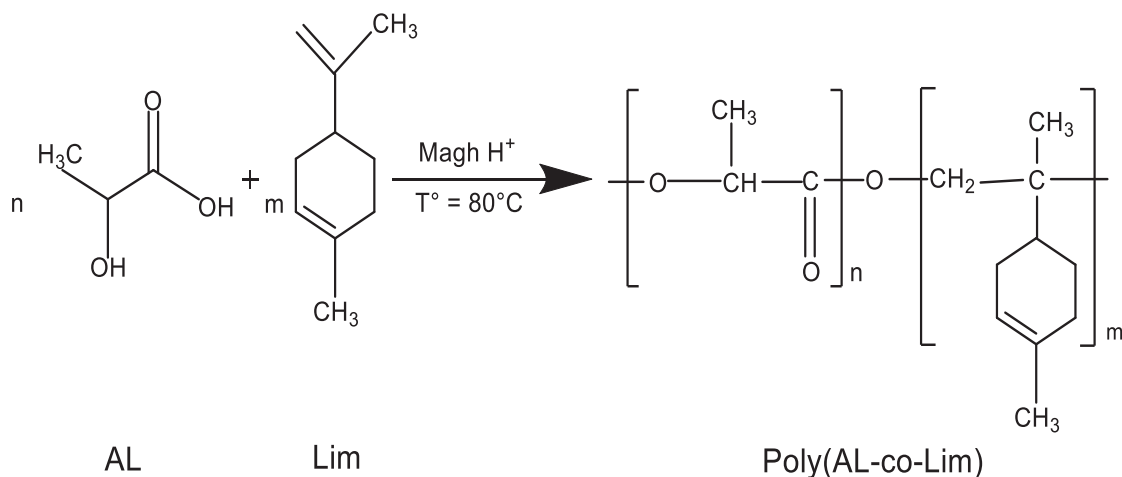


Figure III.1. Chemin réactionnel du poly (AL-co-Lim).

### III. ETUDE CINETIQUE DE LA COPOLYMERISATION DU MELANGE AL ET LIM

Dans le but de trouver les meilleures conditions de la copolymérisation du poly (AL-co-Lim), nous avons réalisé la cinétique de la réaction de l'acide lactique avec le limonène en présence de la  $\text{MagH}^+$ , en faisant varier les paramètres cinétiques : température, quantité du catalyseur, temps, solvant utilisé, proportions des monomères en fixant les autres afin de déterminer leur influence sur le rendement de la réaction.

#### III.1. EFFET DU RAPPORT EN MASSE $\text{MagH}^+$ /(AL, LIM) SUR LA COPOLYMERISATION

Dans une première étape, nous avons effectué une série d'expériences afin de suivre l'effet de la quantité de la  $\text{MagH}^+$  sur le rendement de la copolymérisation. Nous avons fait varier la proportion du catalyseur par rapport au monomère avec un temps de réaction de 6h et à une température de  $80^\circ\text{C}$ . Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III.1 et schématisé sur la Figure III.2.

Nous remarquons que pour des faibles quantités de catalyseur (5% en masse), le rendement obtenu est de 47,2 %, il évolue lentement puis s'accroît rapidement de 49,5% à 68,8% pour 15 % et 20% de  $\text{MagH}^+$  respectivement.

Tableau III.1. Effet de quantité de la Mag H<sup>+</sup> sur le rendement de la copolymérisation.

Maghnite H <sup>+</sup> (%)	5	10	15	20
Rendements (%)	47,2	48,4	49,5	68,8

Le rendement de la réaction augmente en fonction du pourcentage du catalyseur. Ceci est dû à l'augmentation du nombre de sites actifs, acide de Brønsted et de Lewis (produit par le catalyseur) reliés à la surface de la réaction, ces résultats sont en accord avec ceux donnés par la littérature [8-10].

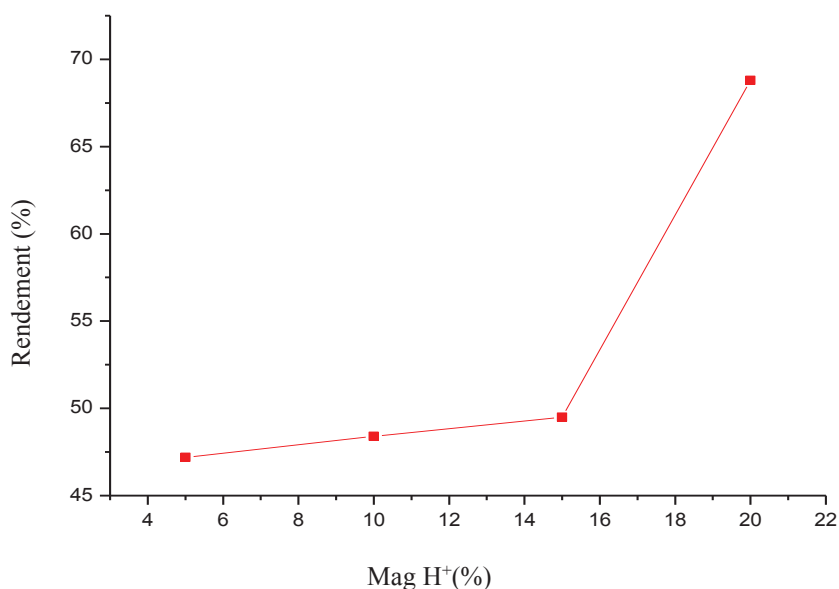


Figure III.2. Effet de quantité de Mag H<sup>+</sup> sur le rendement de la copolymérisation.

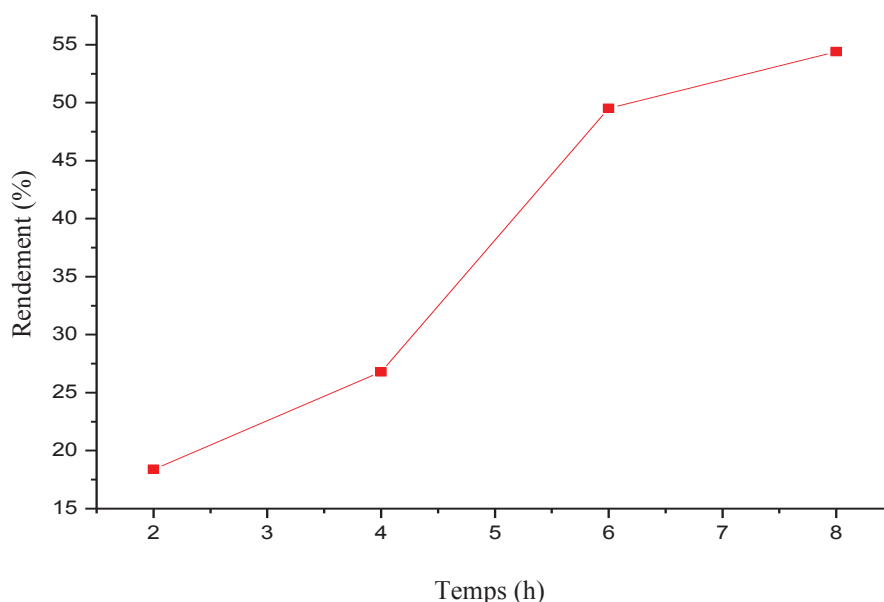
### III.2. EFFET DU TEMPS SUR LA COPOLYMERISATION DU AL ET LIM

Une série de réactions a été réalisée afin d'évaluer l'influence du temps sur le rendement de la copolymérisation, faisant varier le temps de la réaction pour chaque expérience. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III.2 et schématisés sur la Figure III.3.

**Tableau III.2.** Effet du temps sur le rendement de la copolymérisation

<b>Temps (h)</b>	2	4	6	8
<b>Rendements (%)</b>	18,4	26,8	49,5	54,4

Dans cette courbe, on remarque que l'évolution du rendement est lente au début de la copolymérisation, après 4h, on obtient un rendement de 26,8% qui augmente jusqu'à 54,4 % au bout de 8 heures, d'après les résultats portés sur la Figure III.8, on peut dire que le rendement est proportionnel au temps.



**Figure III.3.** Effet du temps sur le rendement de la copolymérisation.

### III.3. EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LA COPOLYMERISATION

Pour évaluer l'influence de la température sur le rendement de la copolymérisation du poly (AL-co-Lim), nous avons accompli plusieurs expériences à différentes températures (40, 60, 80, 100) avec la fixation des autres paramètres ( $t=6h$ ,  $Mag H^+=15\%$ ). On calcule à chaque fois le rendement dont la variation est portée dans le Tableau III.3 et la Figure III.4.

Tableau III.3. Effet de la température sur le rendement de la copolymérisation.

Température (°C)	40	60	80	100
Rendements (%)	28	43,6	49,5	58,04

D'après la Figure III.4, on constate que la température exerce une influence considérable sur la copolymérisation, une augmentation de température entraîne une augmentation de rendement, les mêmes résultats sont retrouvés en littérature [11].

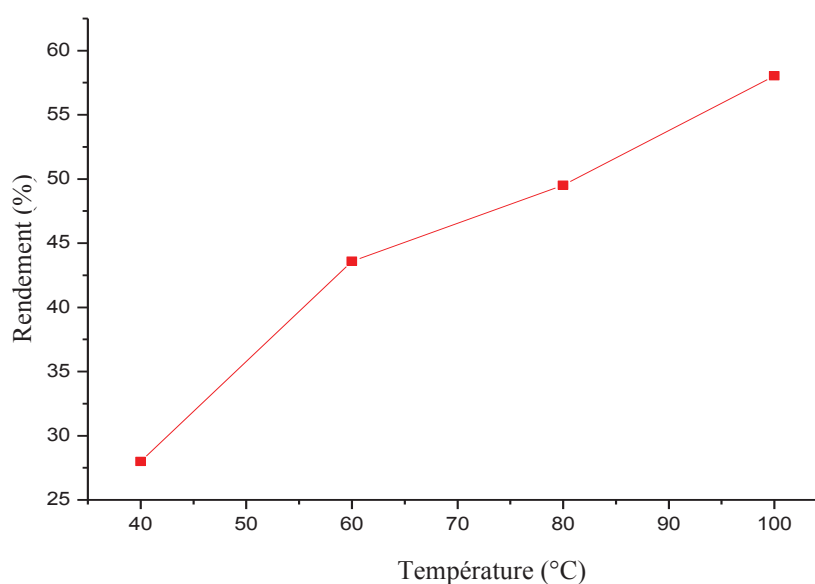


Figure III.4. Effet de la température sur le rendement de la copolymérisation.

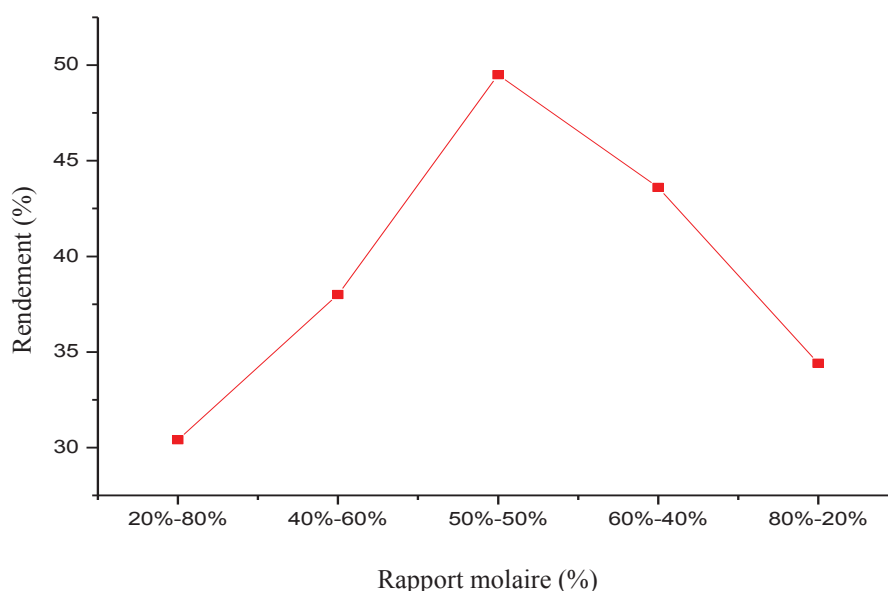
#### III.4. EFFET DU RAPPORT MOLAIRESUR LA COPOLYMERISATION

Afin de suivre l'effet des proportions des monomères sur la copolymérisation poly (AL-co-Lim), nous avons varié la fraction molaire, en fixant les autres paramètres de synthèse : la durée de la réaction (6h), la température (80°C) et la quantité de la Mag H<sup>+</sup>(15%), les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III. 4 et schématisés sur la Figure III.5.

**Tableau III.4.** Effet de rapport molaire sur le rendement de la copolymérisation.

Rapport molaire (%)	20-80	40-60	50-50	60-40	80-20
Rendements (%)	30,4	38,0	49,5	43,6	34,4

D'après la Figure III.5, nous remarquons l'évolution du rendement de la copolymérisation en fonction du rapport molaire, il atteint un maximum de 49,5% pour un rapport molaire égale 50/50, au-delà de cette valeur le rendement subit une diminution, Cela peut être expliqué par le fait que c'est une polycondensation de type 1 : 1 c'est à dire une mole d'Acide Lactique qui réagit avec une mole de Limonène.



**Figure III.5.** Effet de rapport molaire sur le rendement de la copolymérisation.

### III.5. EFFET DU SOLVANT SUR LA COPOLYMERISATION

Une série de solvants ayant des constantes diélectriques différentes, dichlorométhane ( $\epsilon=8,93$ ), éthanol ( $\epsilon=24,5$ ) et le NMP ( $\epsilon=32,2$ ), a été adopté, la synthèse a été produite à 80 °C pendant 6h, et à 15% de Mag H<sup>+</sup>, les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau III.5 et schématisés sur la Figure III.6.



Tableau III.5. Effet du solvant sur le rendement de la copolymérisation.

Solvants (°C)	Dichlorométhane	Ethanol	NMP
Rendements (%)	49,5	55,6	58,1

Le rendement est proportionnel aux constantes diélectriques des solvants choisis, les solvants dont les constantes diélectriques sont élevées, favorisent la copolymérisation.

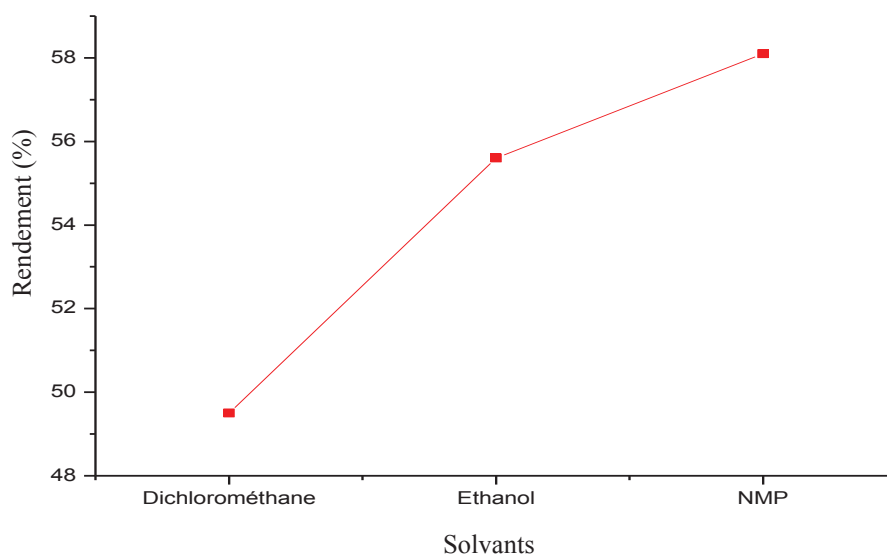


Figure III.6. Effet du solvant sur le rendement de la copolymérisation.

#### IV. SOLUBILITE

Les résultats obtenus dans les tests de solubilité effectués sur le poly (AL-co-Lim) sont regroupés dans le Tableau III.6. La solubilité est due aux interactions dipolaires et aux liaisons hydrogènes.

**Tableau III.6.** Tests de solubilité du poly (AL-co-Lim), (+) : soluble ; (-) : insoluble.

Solvant	Poly (AL-co-Lim)
Eau	+
Dichlorométhane	+
NMP	+
Ethanol	+
Chloroforme	-
Acétone	-
Acétonitrile	-
Methanol	-

## **V.CARACTERISATIONS DU POLY (AL-CO-LIM)**

Pour déterminer la structure du produit issu de la réaction de copolymérisation de l'Acide Lactique avec le Limonène catalysée par la Maghnite H<sup>+</sup>, nous avons soumis le copolymère à plusieurs analyses physico-chimique ; IR, UV, RMN, DSC.

### **V.1. CARACTÉRISATION PAR FTIR**

L'étude comparative entre le spectre infrarouge des deux monomères AL, Lim et celui du copolymère le poly (AL-co-Lim) montre l'existence de bandes entre 2920 cm<sup>-1</sup> et 2989.47 cm<sup>-1</sup> de moyenne intensité observés sur les trois spectres, caractéristiques à la liaison C-H, une bande intense à environ 1721.13 cm<sup>-1</sup> observée sur les deux spectres: Acide lactique et poly(Al-co-Lim) caractéristique à la fonction carbonyle C=O du groupement ester.

Ces résultats sont en cohérence avec ceux obtenu par Sharma et al [3], avec un petit décalage des pics remarqué, du à la présences des motifs acide lactique, la bande de vibration de valence de la liaison C-O de l'acide lactique est observée sur les deux spectres apparait autour de  $1123,96\text{cm}^{-1}$ , une bande faible à  $1708,32\text{cm}^{-1}$ , est observée sur le spectre du Limonène, et disparaît sur le spectre du poly (AL-co-Lim), caractéristique à la liaison C=C exocyclique de limonène, une bande moyenne à  $1207,18\text{cm}^{-1}$  qui caractérise la liaison C-C, une bande à environ  $3391,0\text{cm}^{-1}$  présentée sur le spectre de l'acide lactique et celui du poly(AL-co-Lim) correspond la fonction O-H.

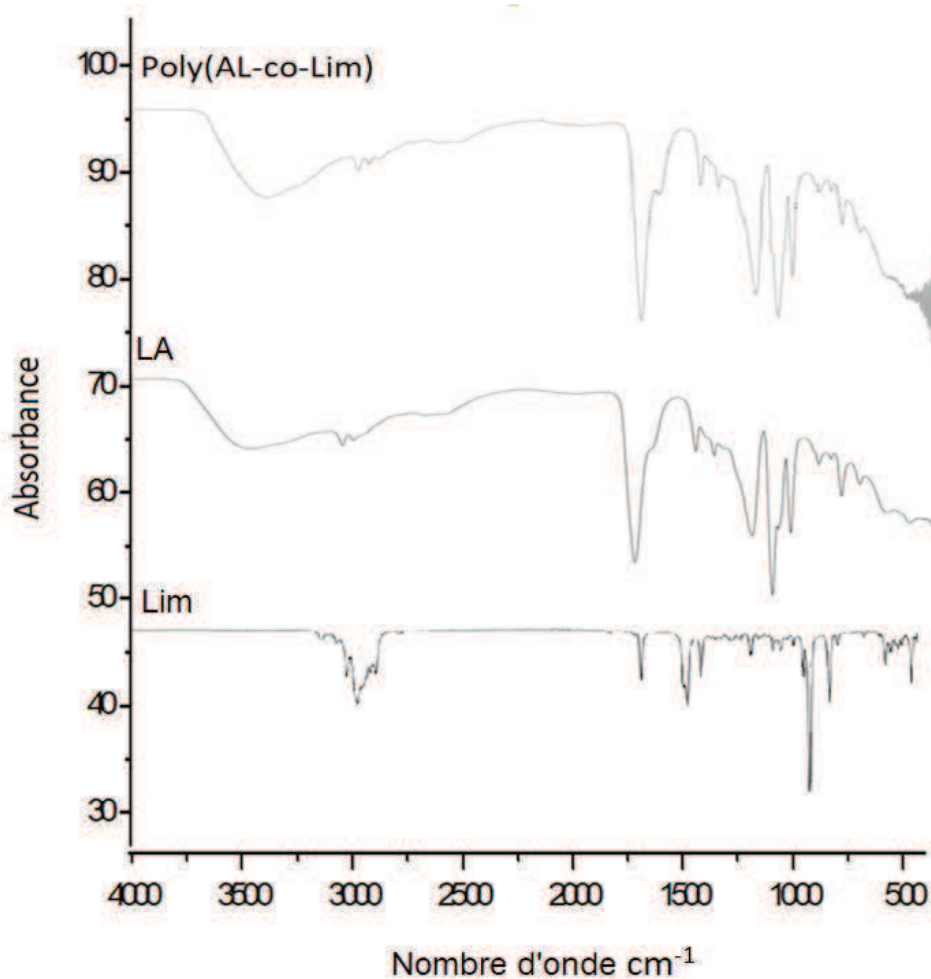


Figure III.7. Spectre infra rouge du AL, du Lim, et du poly (AL-co-Lim).

## V.2. CARACTÉRISATION PAR UV

Le biopolymère obtenu poly (AL-co-Lim), lors de la copolymerisation a également été analysé par l'UV, deux bandes sont signalées la première située à  $\lambda_{\max}=234,9$  nm, caractéristique à la transition  $\pi-\pi^*$  à la double liaison du cycle du Limonène et une deuxième bande à  $\lambda_{\max}=255,2$  nm correspond à la transition  $n-\pi^*$  (C=O).

## V.3. CARACTERISATION PAR RMN

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du poly (AL-co-Lim) (Figure 8), nous révèle les pics importants qui confirme la structure organique du polymère. Nous constatons la présence de :

- Une bande large allant de 5,637-5,639 ppm correspondant à la liaison C-H du fragment PLA, un autre pic singulet à 5,37 ppm qui correspond à un résiduel de limonène (CH=CH).
- Un quadruplet à 5,09 ppm indiquant la C-H couplée à un  $\text{CH}_3$ , un pic légèrement étalé à 4,63 ppm correspondant au C=C-  $\text{CH}_2$ - du cyclohexène, un quadruplet à 4,25 ppm qui correspond à CH- $\text{CH}_3$ .
- Les groupements méthylènes et méthyle sont situés dans la zone 2,10-1,36 ppm.

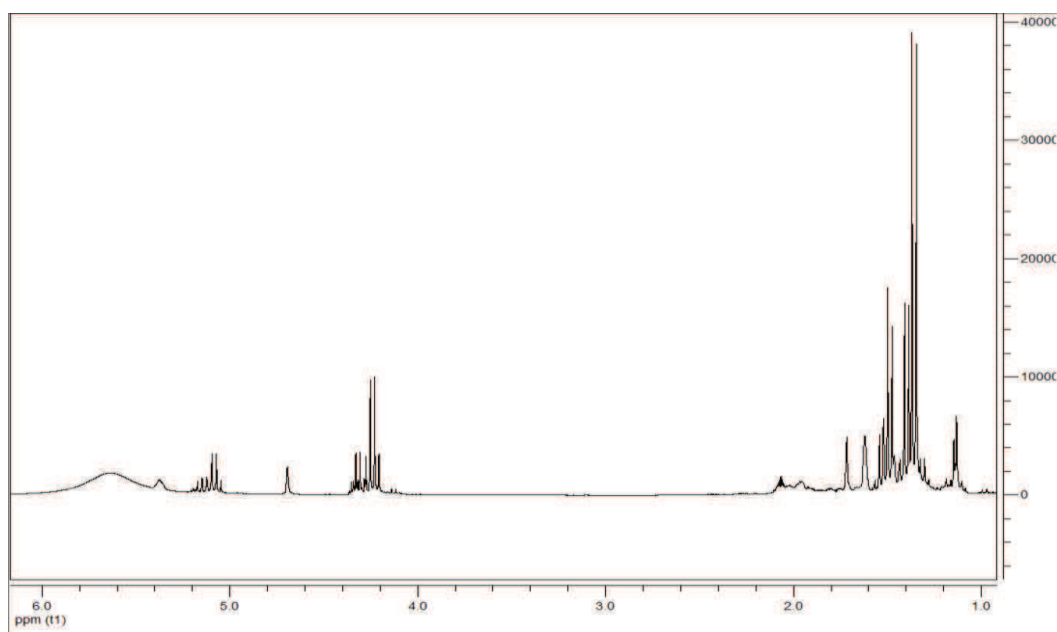
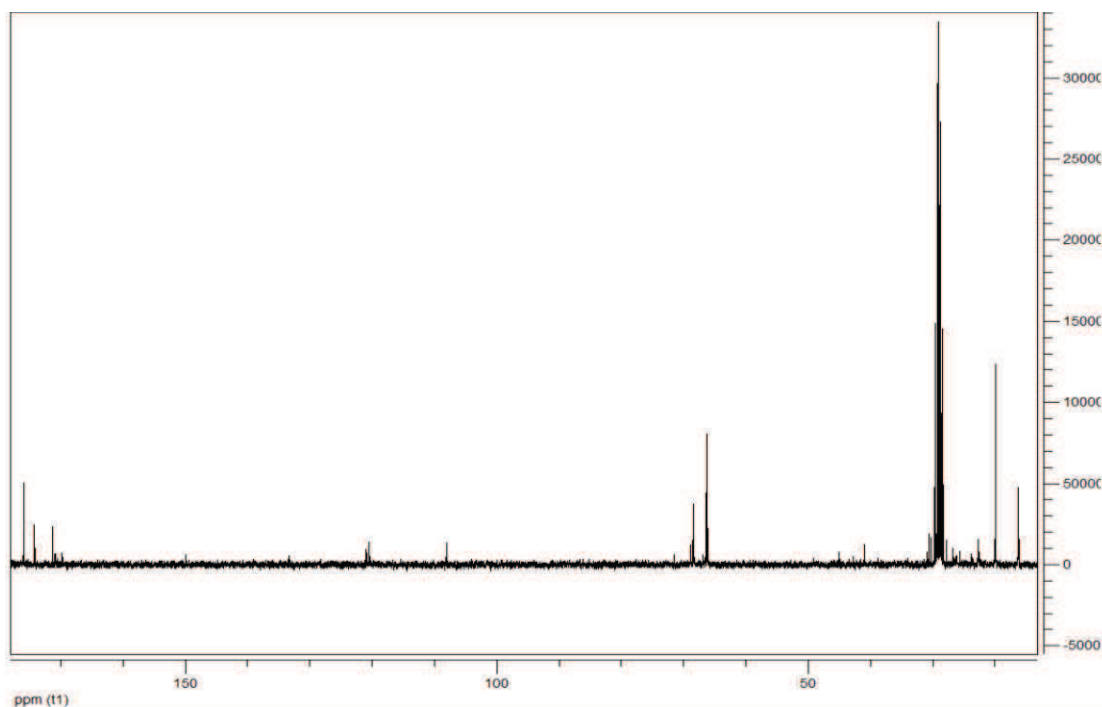


Figure III.8. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du poly (Al-co-Lim).

Dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du poly (AL-co-Lim) (Figure 9), nous constatons les pics à 175,96, 174,20 et 170,169 ppm qui indiquent la C=O de la fonction ester, un pic à 120,46 ppm qui correspond à la C=C, un pic à 108,07 ppm correspond au carbone de la C-H et  $\text{CH}_3$ , un pic à 69,89 ppm correspond à la =C- $\text{CH}_3$ , un pic à 68,45 ppm correspond à la -C- $\text{CH}_2$ ,



**Figure III.9.** Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du poly (AL-co-Lim).

Nous observons trois pics à 66,18 ; 66,32 et 66,37 ppm qui correspondent à la O- $\text{CH}_2$ , le pic à 29 ppm correspond au résidu du DMSO, les pics à 16,31 ; 19,90 et 22,74 ppm correspondent au  $\text{CH}_3$ .

#### **III.4. CARACTERISATION PAR DSC**

La Figure III.10 montre le thermogramme DSC du poly (AL-co-Lim) obtenu. Il est à noter que le PLA est un thermoplastique avec une cinétique de cristallisation lente [6]. Les événements thermiques typiques du PLA enregistré par la DSC peuvent être résumés par un double pic de fusion qui représente trois structures cristallines. Pour l'homopolymère polylimonène, la température de transition vitreuse enregistrée par Singh et coll [7] à partir de la courbe DSC est de 116 °C.

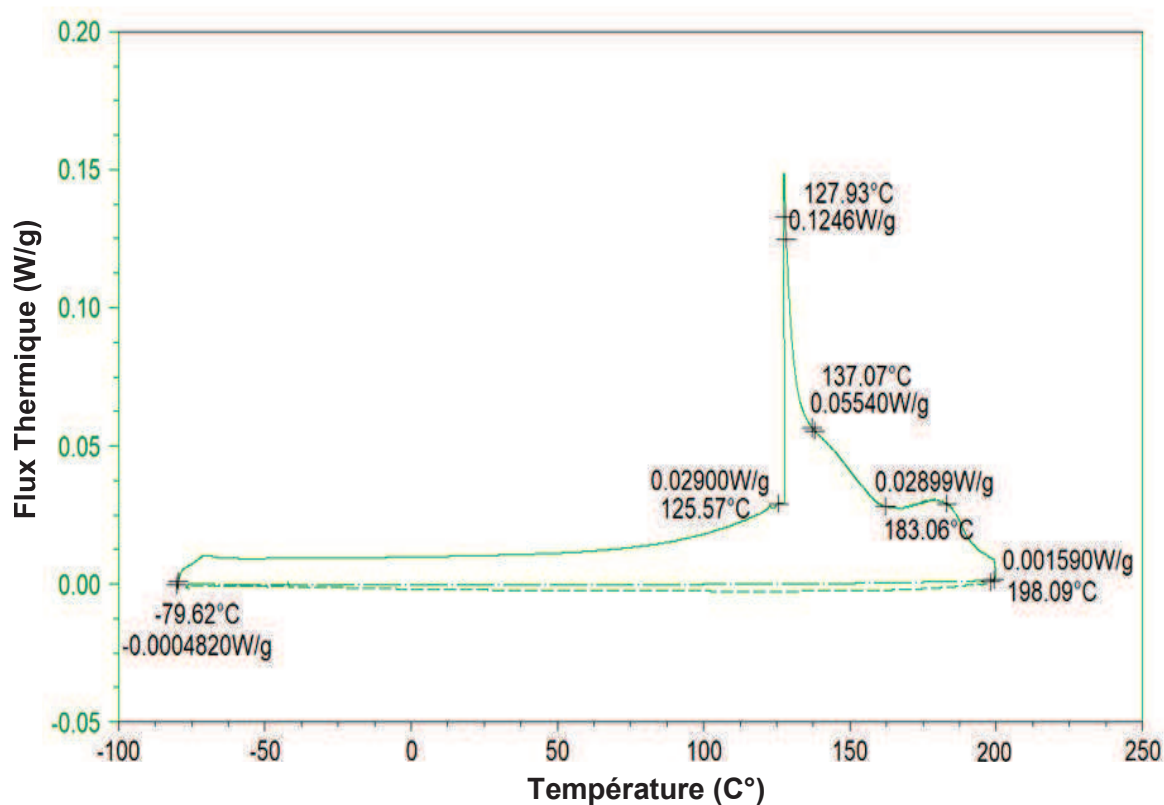


Figure III.10. Spectre DSC du poly (AL-co-Lim).

Pour le copolymère obtenu le poly (AL-co-Lim), le pic noté à 127,93 °C reflète la poly structure cristallines. La température de fusion élevée enregistrée à 183,06, reflète la rigidité et la dureté du matériau.

## **VI. CONCLUSION**

Dans ce chapitre nous avons synthétisé le biopolymère poly(AL-co-Lim) via copolymérisation par ouverture de cycle en masse et à haute température, en présence de la MaghniteH<sup>+</sup> comme catalyseur, les résultats d'analyses spectroscopiques IR, UV, RMN et DSC indiquent les groupements caractéristiques du copolymère, l'étude cinétique de cette copolymérisation montre que l'augmentation du temps, température, quantité de Maghnite permet d'augmenter la vitesse de réaction et par conséquent permet d'augmenter le rendement.

Le copolymère obtenu est soluble dans l'eau, le dichlorométhane, l'éthanol et dans le NMP, il a une meilleure stabilité thermique par rapport aux homopolymères.

## REFERENCES

- [1] P. Heikki et col, « Cationic Polymerization of Beta-Pinene, Styrene, and Alpha-methylstyrene ». *Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry*, 8(3), 727-37, 1970.
- [2] S. Sharma et col, « Synthesis and Characterization of Copolymers of Limonene with Styrene initiated by Azobisisobutyronitrile », *European Polymer Journal*, 40(9), 2235-2240, 2004.
- [3] S. Sharma, et col, « Azobisisobutyronitrile-initiated Free-Radical Copolymerization of Limonene with Vinyl Acetate : Synthesis and Characterization ». *Journal of Applied Polymer Science*, 106(4), 2689-2695, 2007.
- [4] S. Sharma, et col, « Radical Copolymerization of Limonene with Acrylonitrile : Kinetics and Mechanism ». *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 42(3), 485- 502, 2003.
- [5] S. Sharma et col « Free Radical Copolymerization of Limonene with Butyl Methacrylate: Synthesis and Characterization ». *Indian Journal of Chemical Technology*, 12(1), 62-67, 2005.
- [6] C.A. Gracia-Fernández et col, « New Approach to the Double Melting Peak of Poly (L-Lactic Acid) Observed by DSC », *Journal of Materials Research* 27, 1379-1382, 2012.
- [7] A. Singh et col, « Synthesis and Characterization of Polylimonene : Polymer of an Optically Active Terpene », *Journal of Applied Polymer Science*, 125, , 1456-1459, 2012
- [8]-H. Gherras et col, « Chemical Synthesis and Characterization of a New Soluble Conducting Polymer », *Synthetic Metals*, 162 (19-20), 1750-1755, 2012.
- [9] A. Belmokhtar et col, “Synthesis and Characterization of Zn Phtalocyanine (ZnPc) using Maghnite-Zn as Clay Catalyst”, *Key Engineering Materials*, 553, 111-115, 2013.
- [10] K. Bekhemas, « Polymérisation des Terpènes Catalysée par la Maghnite-H<sup>+</sup> », 2015.
- [11] A. Yahiaoui et col, “Synthesis of Hydrosoluble Polymers of Oxazoline using Maghnite-H<sup>+</sup> as Catalyst ”, *Journal of Applied Polymer Science*, 104 (3), 1792-1800, 2007.



## **CHAPITRE IV.**

# **SYNTHESE DU PAM2-CO-PCL ET APPLICATION DE BIODEGRADABILITE**

---

## **I. INTRODUCTION**

Les polymères biodégradables ont une place importante dans le domaine de la recherche scientifique et l'industrie. Ils sont utilisés dans le domaine biomedical, par exemple pour fabriquer des fils de sutures bio-absorbables [1, 2], et réaliser des greffes vasculaires biodégradables [3]. Parmi ces polymères, la polycaprolactone (PCL), est un polyester aliphatique linéaire semi-cristallin, possédant de bonnes propriétés mécaniques, biocompatibilité et biodégradabilité [4, 5], lui permettant d'être exploité dans des médicaments [6].

Mais, l'absence de fonctions hydrophiles dans la structure chimique hydrophobe du PCL, fait que, les applications se trouvent limitées, elles nécessitent une certaine durabilité structurelle [7-12] [13]. Par conséquent, la copolymérisation de la  $\epsilon$ -caprolactone est une approche intéressante pour synthétiser de nouveaux matériaux avec des propriétés thermiques et physiques plus performantes que l'homopolymère PCL. Plusieurs stratégies telles que le greffage ou le mélange avec d'autres composants ont été suggérées [14]. Pour réaliser des propriétés hydrophiles et biocompatibles, les réactions d'estérification et d'amidification pourraient être d'un grand avantage pour le greffage de branches dans le squelette du PCL.

Les branches des copolymères greffés sont réparties aléatoirement le long du squelette, en étant homo ou copolymères, mais elles diffèrent par la nature chimique ou la composition et peuvent être utilisées pour contrôler le processus de polymérisation. Il existe des copolymères greffés dans lesquels leurs chaînes latérales et leur squelette sont chimiquement les mêmes. Il s'agit généralement de polymère en forme de peigne (figure IV.1). Ils se caractérisent par une faible densité de greffons. Leur spécificité est que l'espace de leur chaîne latérale est extrêmement petit sous forme de brosses cylindriques (moléculaires) dans le polymère.

Dans ce chapitre, nous allons synthétiser la PCL par POC de l' $\epsilon$ -caprolactone catalysée par l'argile protonée ( $\text{Mag H}^+$ ) et adaptée à l'avance par l'acrylamide suivie d'une polymérisation par greffage radicalaire in situ en ajoutant le peroxyde de benzoyle.

Le (polyacrylamide)-co-( $\epsilon$ -polycaprolactone) obtenu (PAm2-co-PCL) est caractérisé par différentes techniques expérimentales, y compris son efficacité bactéricide et son efficacité de dégradation fongicide.

## II. SYNTHÈSE DES POLYMERES

Le PCL-Am (1) est préparé à partir de  $\epsilon$ -caprolactone par polymérisation ouverture de cycle, en utilisant Mag  $H^+$  pour catalyser la réaction et l'acrylamide pour arrêter l'homopolymérisation.

Le PAm2-co-PCL est préparé à partir de la polymérisation radicalaire du PCL-Am (1) initiée par le peroxyde de benzoyle, (Figure IV.1 et IV.2).

Les échantillons obtenus sont caractérisés par les techniques d'analyse suivantes: UV, IR, RMN, MEB, DSC, ATG et DRX.

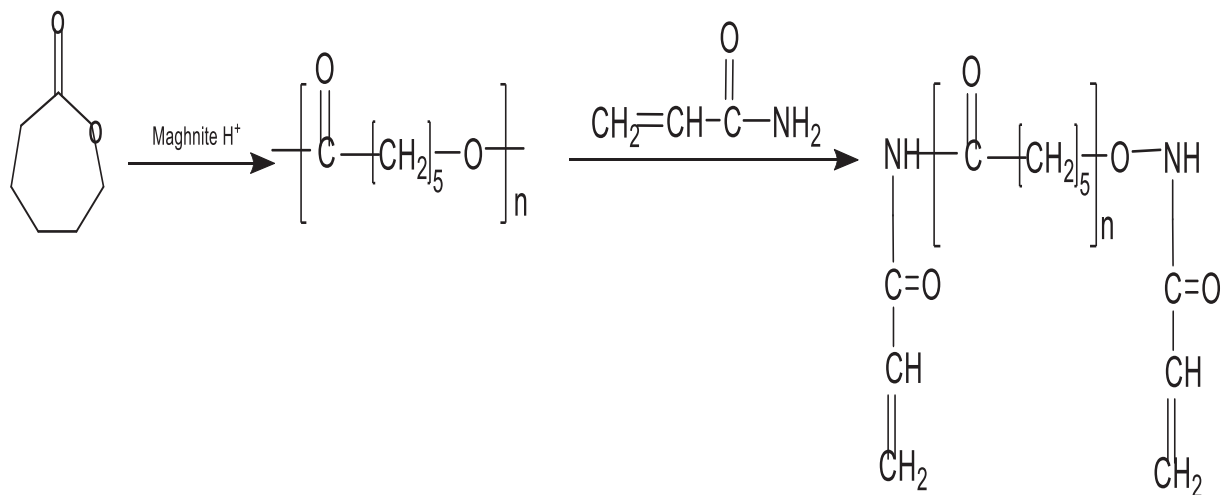


Figure IV.1. Synthèse de la PCL-Am (1).

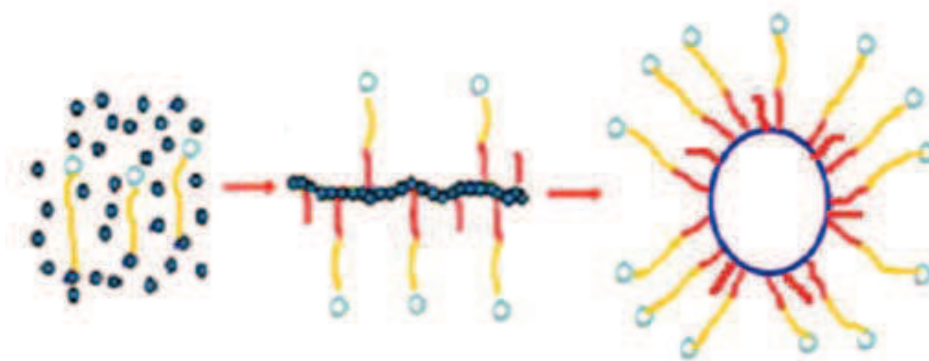


Figure IV.2. Synthèse de la PAM2-co-PCL.

Les protocoles expérimentaux de la synthèse du PCL-Am (1) et PAM2-co-PCL sont décrits dans la partie expérimentale.

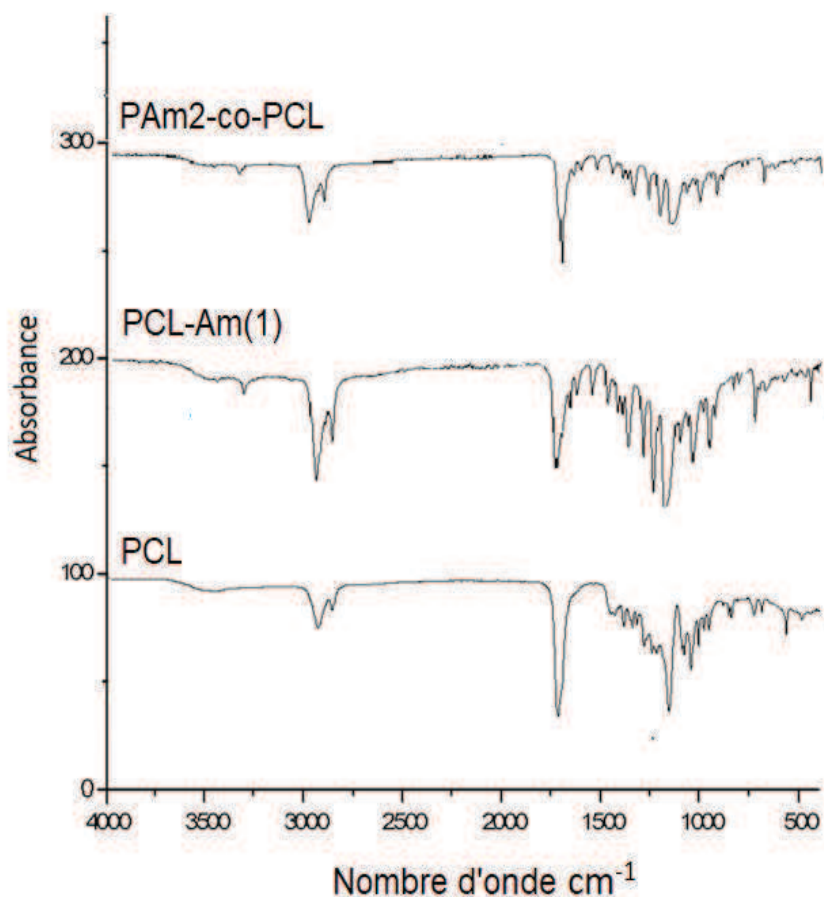
### III. CARACTERISATIONS DES POLYMERES

#### III.1. CARACTERISATION PAR FTIR

Le spectre FTIR de PCL-Am (1) obtenu par greffage de l'acrylamide après ROP de l' $\epsilon$ -caprolactone (Figure IV.3) montre: une large bande de vibration de faible intensité autour de  $3600-3400\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à l'étirement N-H des vibrations des amines primaires et de OH, une petite bande de vibration à  $3200\text{ cm}^{-1}$  assignée à N-H libre d'amine secondaire [15], et des bandes d'étirement, C-H à  $2935.90$  et  $2862.76\text{ cm}^{-1}$ .

Des bandes de vibration à  $1717,66\text{ cm}^{-1}$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux carboxyle du PCL et du carbonyl amide. Les bandes à  $1160,26$  et  $1233,06\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité élevée et un épaulement autour de  $1180\text{ cm}^{-1}$ , représentent un groupe de vibrations ester (O=C-O). Les bandes à  $1087,45$ ;  $1065,11$ ;  $1045,33\text{ cm}^{-1}$  proviennent des vibrations de la bande C-O. Aux alentours de  $987,66$  et  $960,60\text{ cm}^{-1}$  se situent les vibrations déformationnelles C-H. Le changement conformationnel et l'ordre de la chaîne moléculaire dans la PCL semi-cristalline sont souvent caractérisés par des spectres IR.

L'état cristallin est caractérisé par des bandes C-O et C-C qui apparaissent à  $1392.10$  et  $1290.06\text{ cm}^{-1}$ , la bande à  $1160.26\text{ cm}^{-1}$  représente l'état amorphe du polymère [16].



**Figure IV.3.** Spectre FTIR du PCL, PCL-Am (1), et du (PAm2-co-PCL).

Cette structure semi-cristalline du segment PCL est détectée par la cristallinité calculée à partir de l'absorbance infrarouge A, des phases cristallines et amorphes du segment PCL suivant la relation [17].

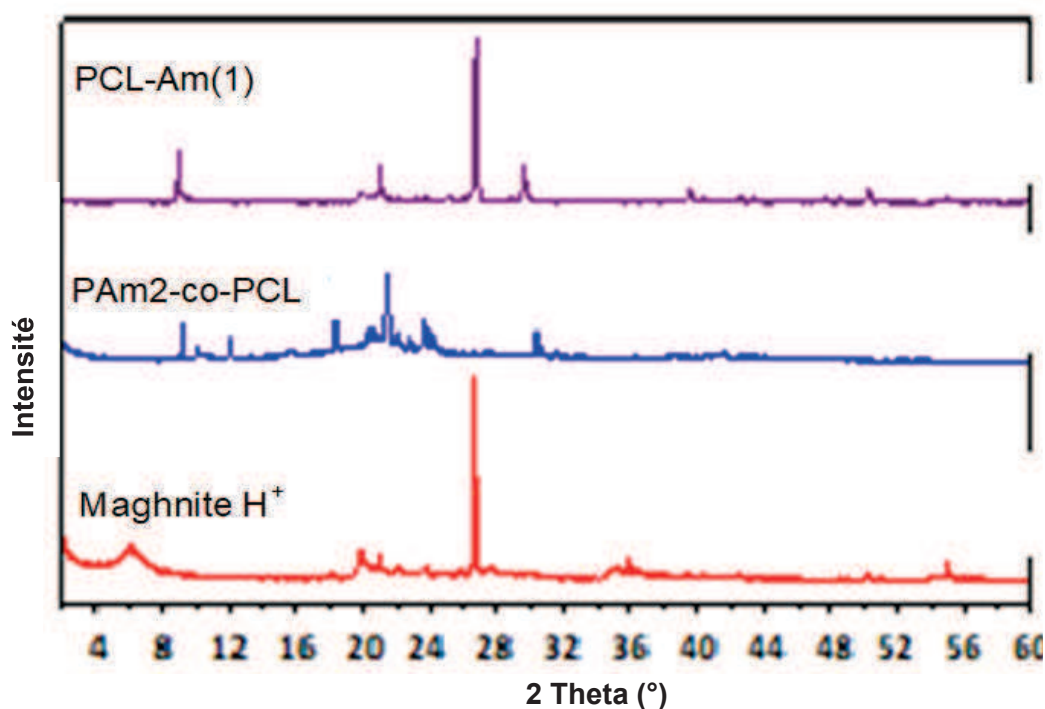
$$\text{Cristallinité} = 100 \cdot \left[ \frac{A(\text{PCL crist})}{A(\text{PCL crist}) + A(\text{PCL amorph})} \right] = 50,11\%$$

Les bandes d'absorption caractéristiques à 1721,55 cm⁻¹ avec une intensité élevée sont attribuées à la fonction ester (-O-C=O) du fragment PCL, la bande de vibration d'étirement N-H libre est à 3300,84 cm⁻¹, les bandes d'étirement C=O, CH₂=CH-, C-N et N-H de CH₂=CH-C(O)-NH- sont observées respectivement à 1656,41; 1625,48; 1546,87 et 681,29 cm⁻¹ et sont de faible intensité, en accord avec la petite quantité d'acrylamide incorporée dans la de PCL. Les bandes de vibration autour de 3500 et 3304,84 cm⁻¹ indiquent la présence d'hydrogène.

Les absorptions à 2943,05; 2864,44 et 1365,63  $\text{cm}^{-1}$  sont liées à la vibration d'étirement et de flexion du  $\text{CH}_2$ . La bande de vibration à 1187  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à l'étirement C-O-C.

### III.2. CARACTERISATION PAR DRX

Le diffractogramme (Figure IV.4) des homopolymères PCL révèle trois réflexions distinctes à  $2\Theta=21,41; 22,00$  et  $23,76^\circ$  correspondant aux plans (110), (111) et (200) dans la structure cristalline orthorhombique [18-20]. Les diffractogrammes de PAm2-co-PCL présentent des réflexions similaires situées à  $2\Theta=21,15; 22,00; 23,80^\circ$ .



**Figure IV.4.** Diffractogrammes de: Mag  $\text{H}^+$ , PCL-Am (1) and PAm2-co-PCL.

Les petits pics à  $2\Theta=18; 19; 21; 25^\circ$  sont attribués au segment polyacrylamide [21].

### III.3. CARACTERISATION PAR MEB

Les images MEB de PCL-Am (1) (Figure IV.5) montrent une structure irrégulière; réticulaire avec des particules globulaires (a) qui indiquent une formation de couches d'acrylamide dans les matrices de PCL et des formes de dendrimères dans la région (b), formée en raison de la faible interaction de l'acrylamide.



**Figure IV.5.** Image MEB de PCL-Am (1).

Les images MEB de PAM2-co-PCL (Figure IV.6) sont obtenues après l'ajout du peroxyde de benzoyle, connu pour réticuler les polymères de polyoléfine et interagit en tant qu'initiateur de radicaux libres sur des fragments de vinyle comme l'acrylamide, et Acrylamide-PCL pour produire un copolymère PAM2-co-PCL [22].

Les images MEB montrent une structure ordonnée de macromolécules avec une structure de vésicule qui est due à l'interaction inter et intramoléculaire entre les groupes polaires de PCL et de PAM (polyacrylamide), (présence de groupe amino, carbonyle et éther), les bandes hydrogène sont maximisées par une chaîne bien orientée [23-25], en présence de solvant polaire comme Me-OH, le segment hydrophile PAM lors de sa greffe en PCL pourrait également former une couche améliorant l'interaction interfaciale dans les mélanges réticulés de peroxyde [26].



Figure IV.6. Image MEB de PCL-co-PAam2.

La morphologie des polymères ramifiés dépend de la longueur des blocs hydrophiles et hydrophobes. Des vésicules pourraient se former lors de l'ajout de l'eau à la solution d'éthanol de ces polymères, en raison de la bande d'hydrogène dans les chaînes latérales et de l'interaction hydrophobe entre la longueur de la chaîne alkyle qui pourrait varier avec les chaînes latérales hydrophiles en groupes hydrophobes. L'auto-assemblage est souvent obtenu, dans notre étude. Une forme cylindrique d'auto-assemblage ramifié, est obtenue.

#### III.4. CARACTERISATION PAR DSC

Le thermogramme (Figure IV.7) montre deux pics endothermiques dans la première courbe de chauffage à  $-78,15\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $-74,79\text{ }^{\circ}\text{C}$  en balayage de refroidissement correspondant à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de la fraction amorphe de PCL qui sont inférieures à celle du PCL pure. Deux températures de fusion ( $T_m$ ) du segment PCL à  $52,28\text{ }^{\circ}\text{C}$  et à  $38,4\text{ }^{\circ}\text{C}$  (bande large faible) sont obtenues, le premier et le deuxième chauffage sont attribués au PCL [38]. Le segment PAm, est détecté par,  $T_g$  et  $T_m$  qui représentent, respectivement les pics endothermiques à  $107,70\text{ }^{\circ}\text{C}$  et  $166,08$  (bande faible) [27]. La présence de polyéthylène est détectée par le pic exothermique à  $125,39\text{ }^{\circ}\text{C}$  [28].

La décomposition à  $245-246,81\text{ }^{\circ}\text{C}$  est attribuée est celle des fragments PAm et PCL. La comparaison de ces résultats avec ceux donnés par le thermogramme DSC de PAm pur [29], nous permettent de constater qu'il existe des interaction entre PAm et PCL.



Dans le balayage de refroidissement, les copolymères présentent un pic exothermique de cristallisation à 13,66 °C assigné au PCL, obtenu après la fusion de l'échantillon et un petit épaulement à -52 °C.

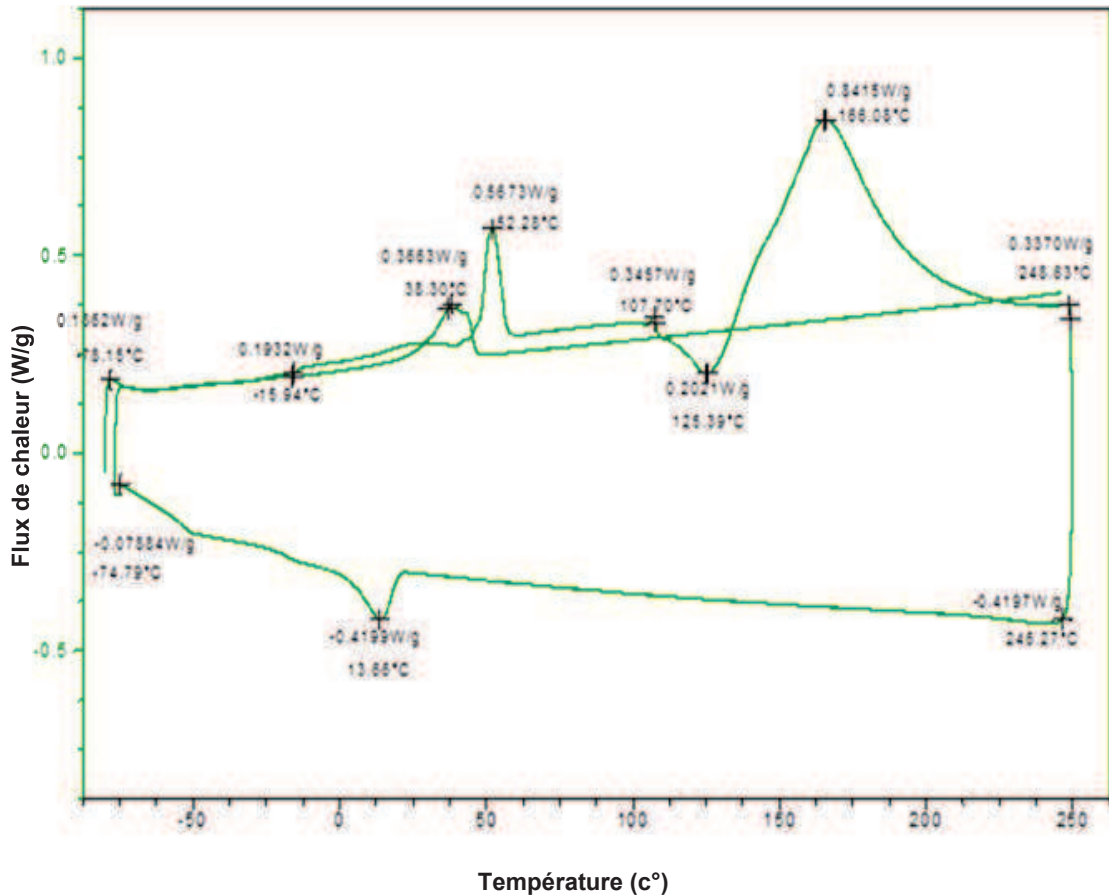


Figure IV.7. Thermogramme DSC du PAM2-co-PCL.

### III.5. CARACTERISATION PAR ATG

La Figure IV.8 représente les mesures ATG de PAM2-co-PCL. Après séchage, l'échantillon est testé (ATG) pour l'eau, la pureté et la température de dégradation.

Le copolymère a été chauffé de la température ambiante à 800 °C, à une vitesse de 10 °C/min, sous un débit d'air de 100 ml/min. Comme l'illustre la figure 6, la perte de masse se produit en trois étapes.

La première perte de masse est localisée par une petite bande entre 50 et 80 °C, débité en moyenne à 5,5% de la masse totale, représentant le départ d'une faible adsorption des molécules d'eau sur la surface externe du matériau, cela est dû à la présence d'atomes d'oxygène et d'azote dans la structure moléculaire du polymère. Pendant le processus de chauffage à 220-223 °C, la plupart des bandes d'hydrogène sont rompues [30].

La deuxième perte de masse est identifiée par un pic endothermique intense centré à 360 °C, attribué à la rupture de la PCL par pyrolyse avec 85% de masse perdue.

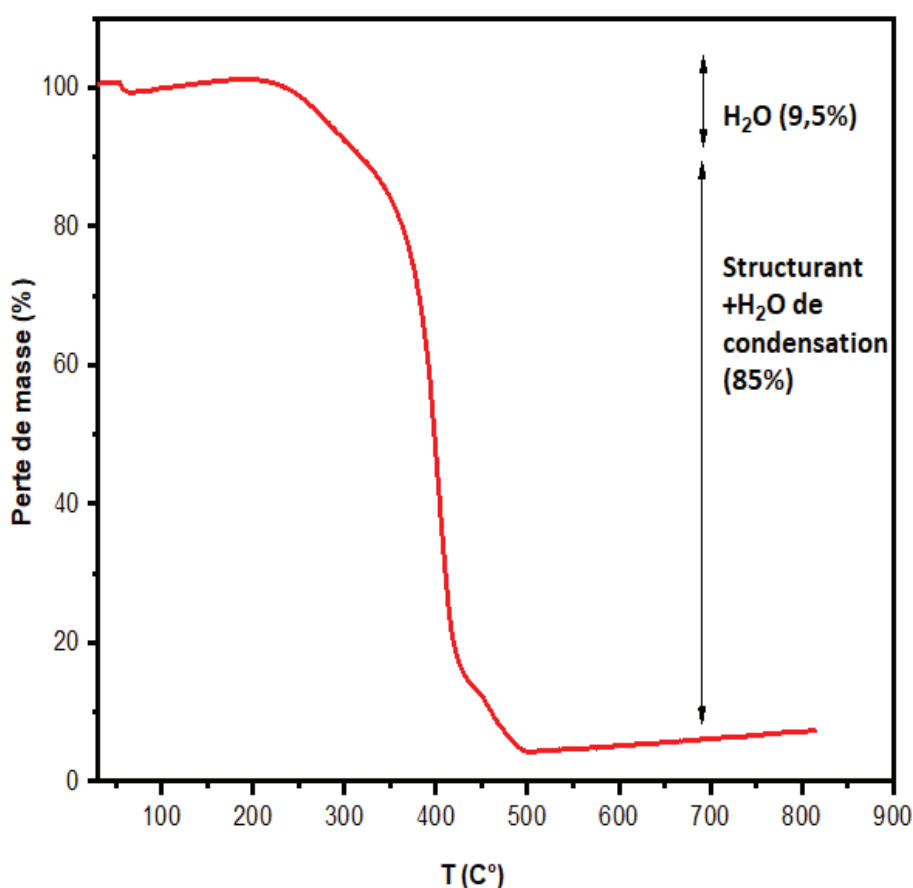


Figure IV.8. Thermogramme ATG du PAm 2-co-PCL.

La masse perdue attribuée à 5% est localisée par un petit épaulement centrée à 450 °C du à la décomposition du segment PAM. Ce résultat simule la dégradation totale du polymère. Cela signifie que le PAm-PCL a une meilleure stabilité thermique que la PCL pure.

### III.6. CARACTÉRISATION RMN

Ces polymères sont également étudiés par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Les Figures IV.9 et IV.10 représentent respectivement les spectre de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ) et du carbone 13 ( $^{13}\text{C}$ ) du polymère PCL-Am (1).

En RMN  $^1\text{H}$  les pics des protons correspondants au segment PCL apparaissent à 4,08 ppm (t,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ), 2,32 ppm (t,  $-\text{COCH}_2-$ ), 1,60 ppm ( $-\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ), 1,40 ppm ( $-\text{CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ) respectivement.

Les deux protons  $\text{NH}_2$  ne sont pas magnétiquement équivalents; ce phénomène est dû à la rotation restreinte du  $\text{NH}_2$  autour de la bande  $-\text{C}(\text{O})\text{-N-}$ . Ils apparaissent sous forme de deux signaux: un pic large à 7,30 ppm et un triplet à 7,42 ppm correspondant respectivement au cis/trans par rapport  $\text{C}=\text{O}$  [31]. D'autre part, la présence de propylamide est détectée par un triplet à 4,74 ppm attribué à  $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$  et un groupe de pics se chevauchant dans la plage 2,32, 3,15 ppm correspondant à  $-\text{CO-CH}_2$ . De plus, l'extrémité du segment acrylamide est détectée par la présence de pics de protons à 6,10-6,38 ppm (t,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 5,72 ppm (d,  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), ce groupe adopte une structure plane [32].

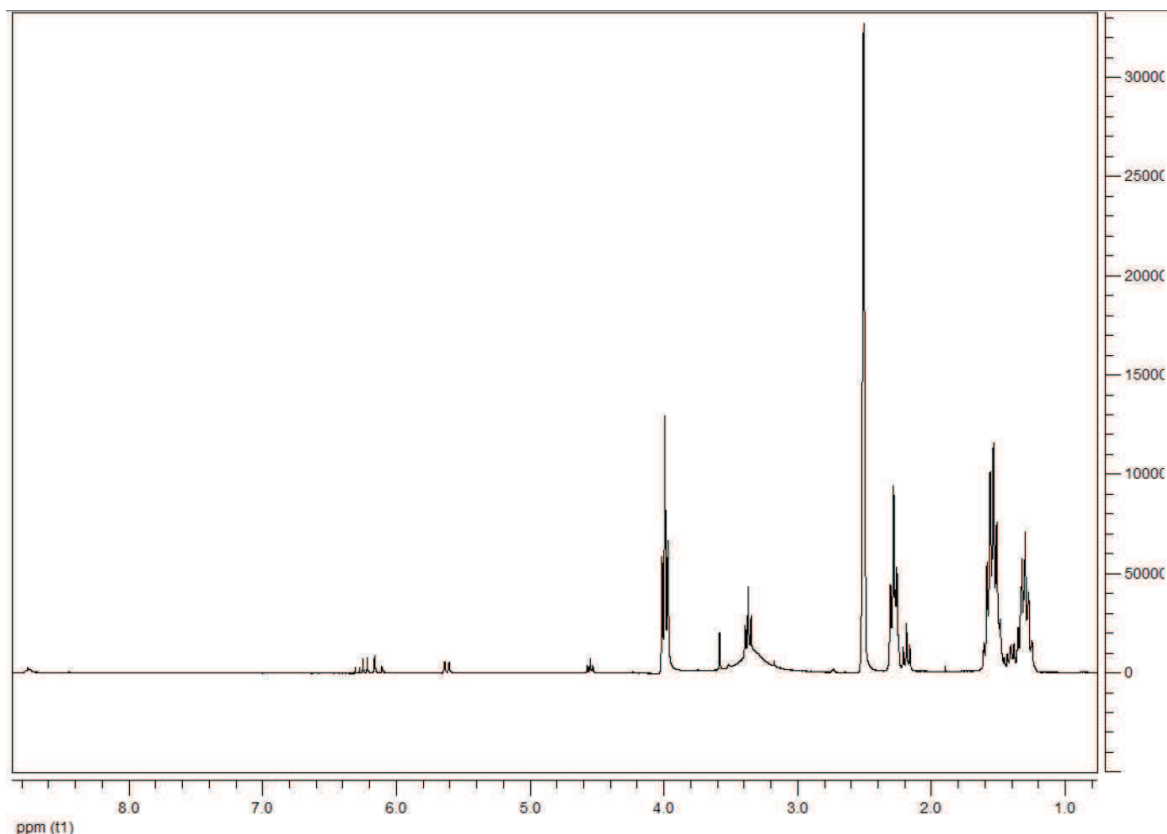


Figure IV.9. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PCL-Am (1).

Dans le spectre  $^{13}\text{C}$  (Figure IV.10), les groupes carbonyle sont décalés à 173,74 et 169,0 ppm correspondant respectivement à  $-\text{CO}-$  du fragment PCL et  $-\text{CO}-$  de l'acrylamide.

Le méthylène du fragment PCL est détecté à 64,20 ppm ( $\text{O}-\text{CH}_2$ ) avec une forte intensité, 34,19 ppm ( $-\text{CO}-\text{CH}_2$ ), 28,40 ppm ( $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 24,62 ppm ( $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) et 25,60 ppm ( $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ ).

Les segments  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  et  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  sont représentés par le carbone décalé respectivement à 33,85, 32,22, 130,20 et 127,80 ppm.

Les pics présents avec de faibles intensités à 172,0 et 62,60 ppm sont dus respectivement à  $-\text{CO}-$  et  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  d'un PCL résiduel.

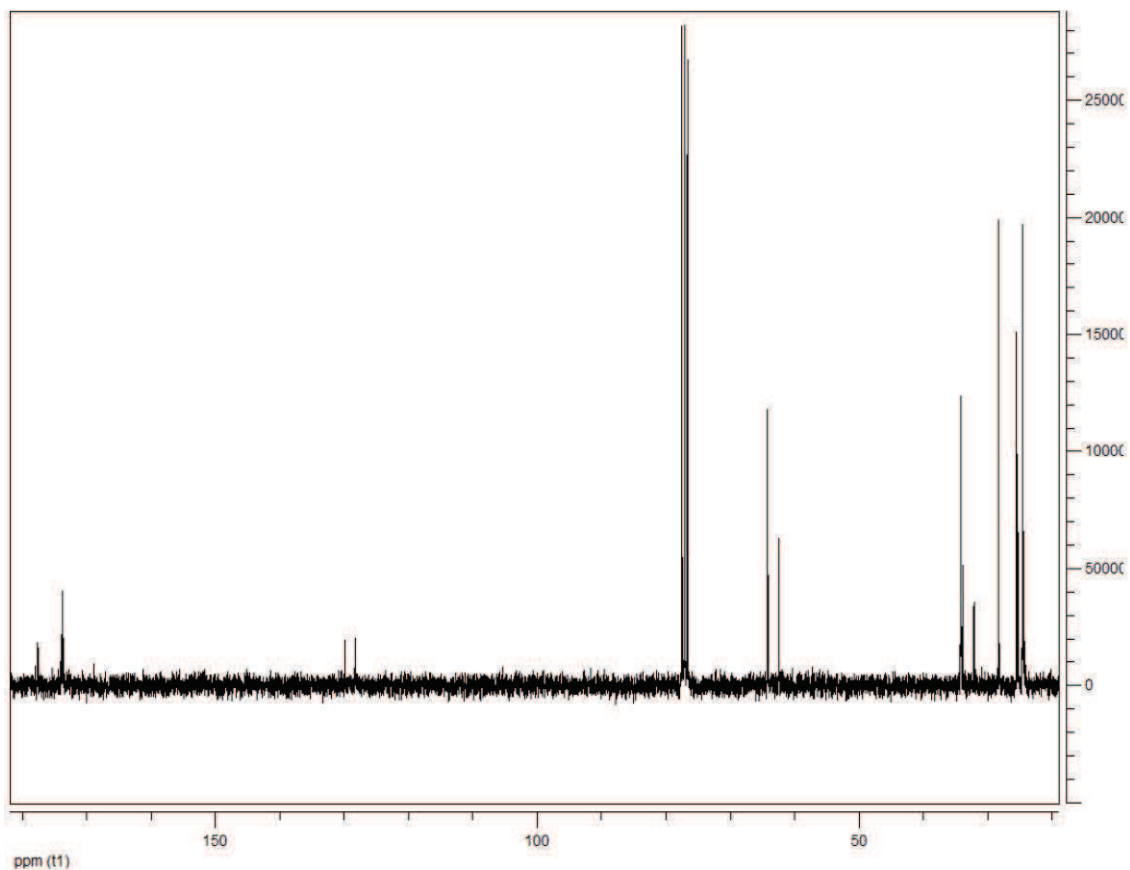


Figure IV.10. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du PCL-Am (1).

Ces résultats confirment la synthèse de Pram-PCL-Am fonctionnalisé (1) (Figure IV.1).

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du polymère PAm2-co-PCL, est obtenu par la réaction radicalaire (Figure IV.11). Dans les spectres RMN  $^1\text{H}$ , les pics des bandes doubles ont disparu, des pics de protons de peroxyde de benzoyle sont apparus dans la gamme 7-8ppm.

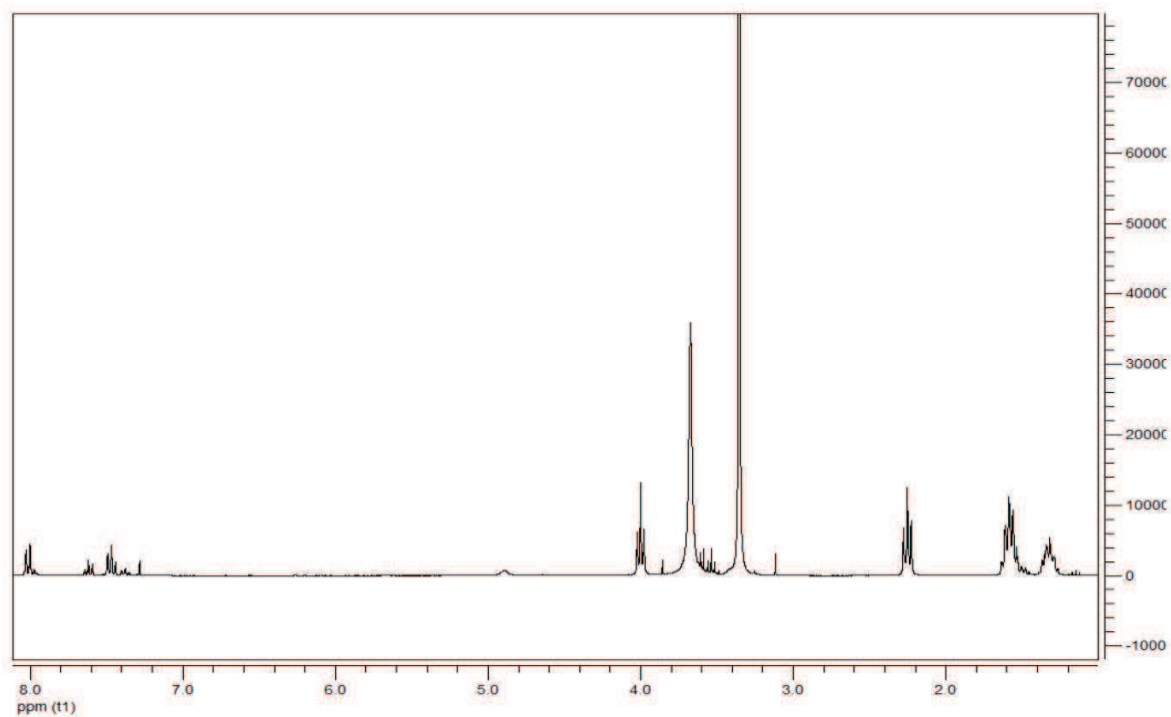


Figure IV.11. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PAm2-co-PCL.

Dans le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (Figure IV.12) aux alentours de 130-140 ppm nous avons les carbones du peroxide benzoïque [33].

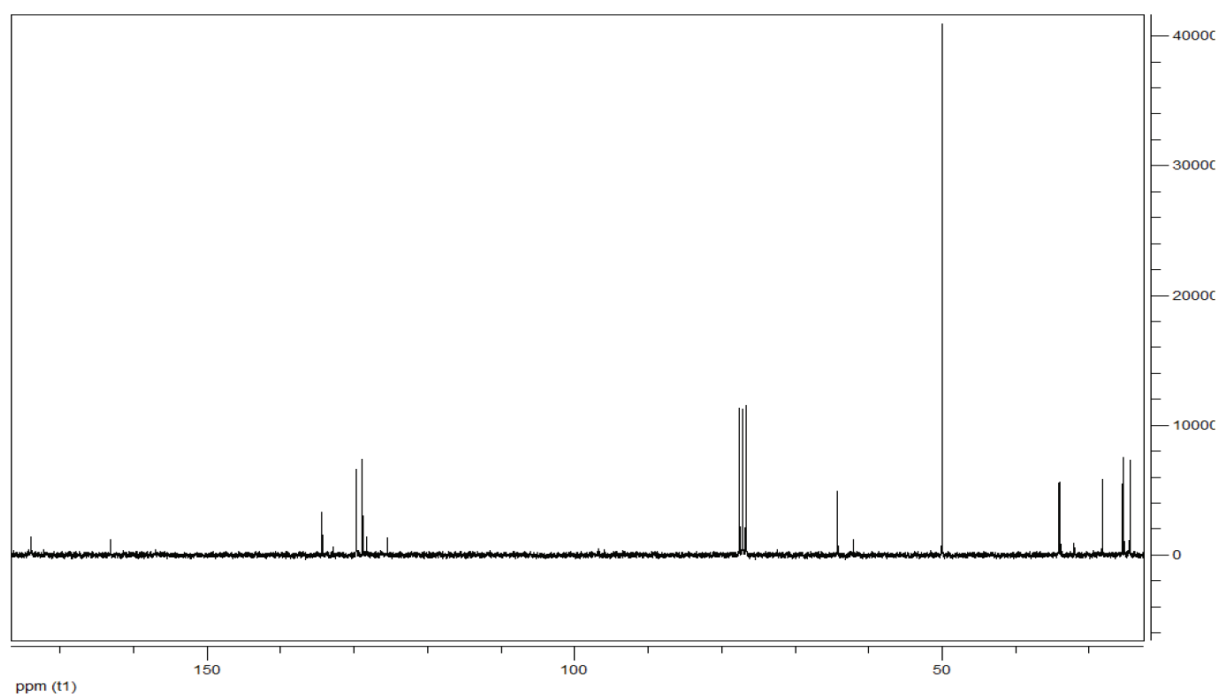


Figure IV.12. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du PAm2-co-PCL.

### III.7. CARACTERISATION PAR UV

Le spectre UV-visible (Figure IV.13) présente un pic intense à 320 nm caractérisant les transitions  $n-\pi^*$  dues à la présence de  $-C(O)-NH_2$ .

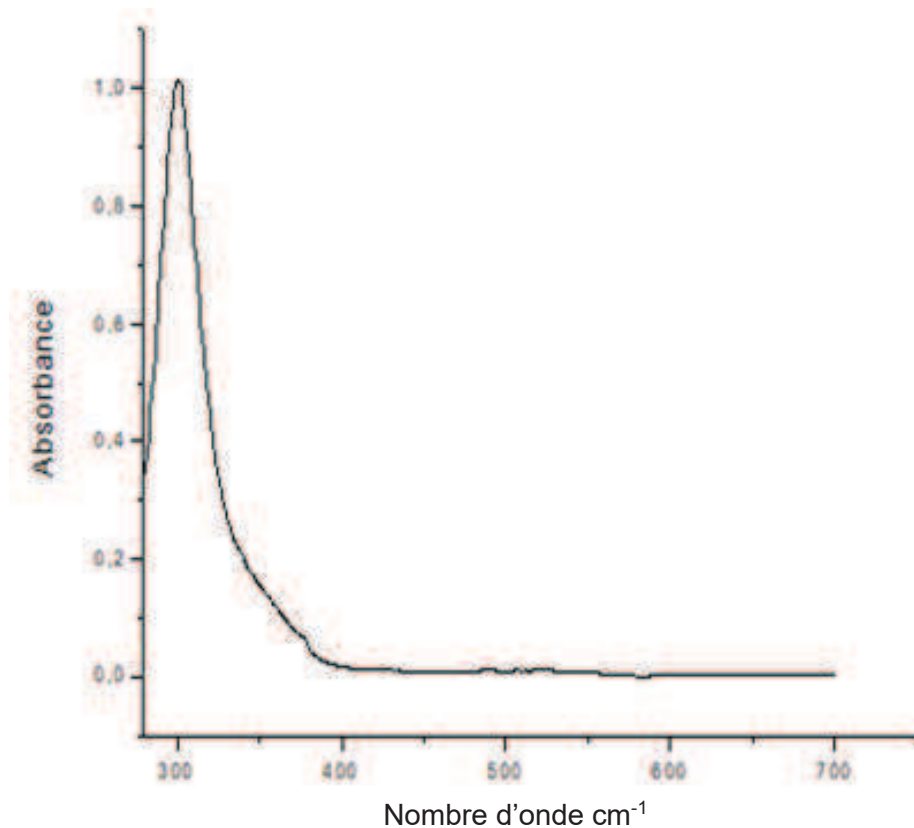


Figure IV.13. Spectra Ultra Violet du PAm2-co-PCL.

La conclusion que nous pouvons tirer de ce travail est que le polymère ramifié cyclique est ouvert par une courbure moléculaire qui apparaît entre les blocs hydrophiles et hydrophobes suivant le mécanisme du schéma 2. Les micelles cylindriques sont produites par auto-assemblage dans un solvant adapté, le méthanol.

### IV. SOLUBILITÉ

Test: Dans un bécher contenant 100 mg d'échantillon, nous ajoutons 5 ml de chloroforme, ou Nméthyl-2-pyrrolidone (NMP), sulfoxyde de diméthyle (DMSO).

Après quelques minutes d'agitation ultrasonique, à une température de 25°C, nous déduisons la solubilité au bout de 4mn, puis 10mn, puis 15mn (Tableau IV.1).

**Tableau IV.1.** Mesure de la quantité de PCL qui reste à chaque fois dans le bécher.

<b>Masse(mg)</b>	100	90	45	50
<b>Temps(min)</b>	0	4	10	15

La PCL est soluble dans le chloroforme, le dichlorométhane, benzène, le toluène, le 2-nitropropane, et peu soluble l'acétone, le butane-2 one, l'acétate d'éthyle, le dimethyl formamide et l'acétonitrile et, insoluble dans l'eau, les alcools et dans l'éther de pétrole.

## **V. BIODEGRADATION IN VITRO DU PAM2-CO-PCL EN MILIEU SOLIDE**

Le test de biodégradabilité du PAm2-co-PCL est réalisé avec la bactérie Bacillus Subtilis (BS) et le champignon Aspergillus Niger (AN), authentifiés par le Laboratoire de Microbiologie, Institut Biologique de l'Université de Sidi Bel Abbes [34, 35].

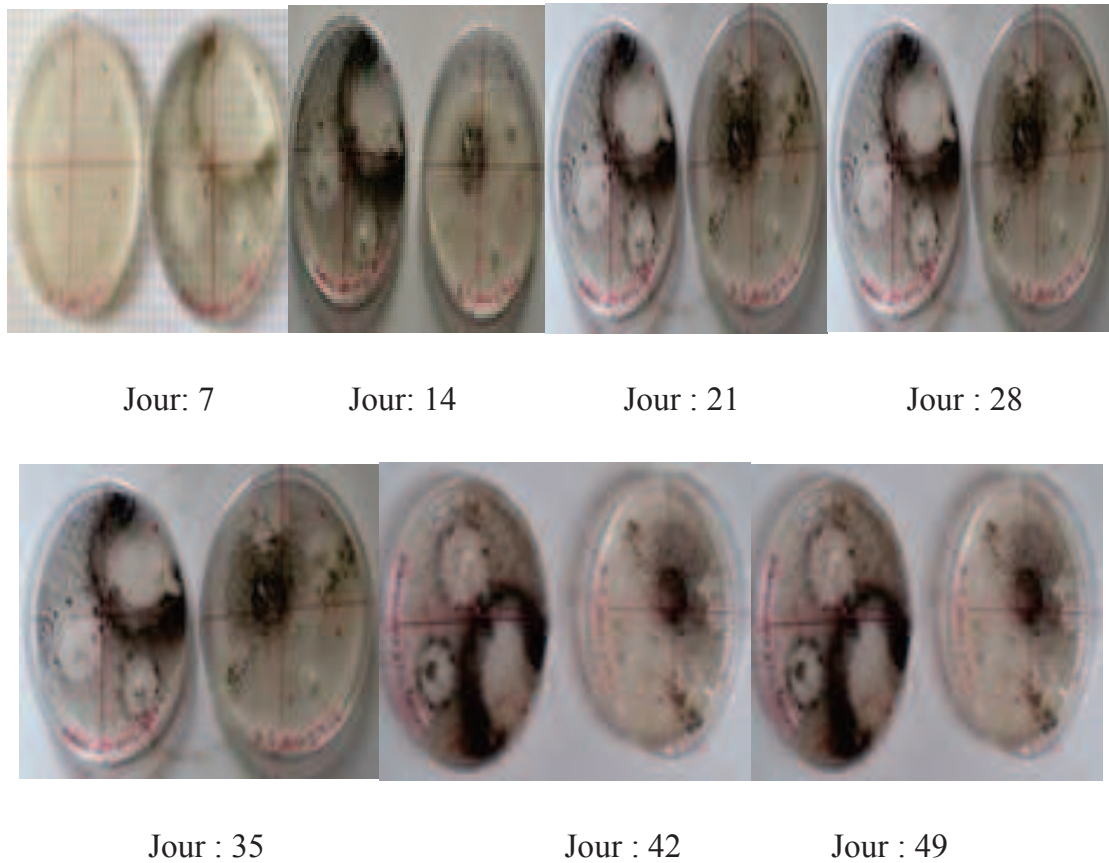
Le protocole experimental de la biodegradation est détaillé dans la partie experimentale.

### **V.1. RÉSULTAT DE L'ÉVOLUTION VISUELLE ET INFRAROUGE DE LA DÉGRADATION IN VITRO DE PAM2-CO-PCL**

La croissance visuelle des bactéries (Bacillus Subtilis) et des champignons (Aspergillus Niger) est visible sur la Figure IV.14 avec une zone foncée et l'hydrolyse de la bande ester avec une zone claire [35]. La zone claire se propage dans le temps, l'Aspergillus Niger repousse en présence d'eau, tandis que le carbone et l'azote sont issus de la dégradation [36].

Ces observations confirment que l'hydrolyse des fonctions ester et amide conduit à la fonction acide.





**Figure IV.14.** Photos de dégradation du PAm (2)-co-PCL au fils des jours.

Après l'inactivation du micro-organisme par l'éthanol qui est décrit comme un perturbateur de structure des spores bactériennes [37], nous avons opté pour la spectroscopie infrarouge de PAm2-co-PCL avant et après la biodégradation, pour montrer la différence entre les pics caractéristiques de COC, C=O et OH (Figure I.V.15).

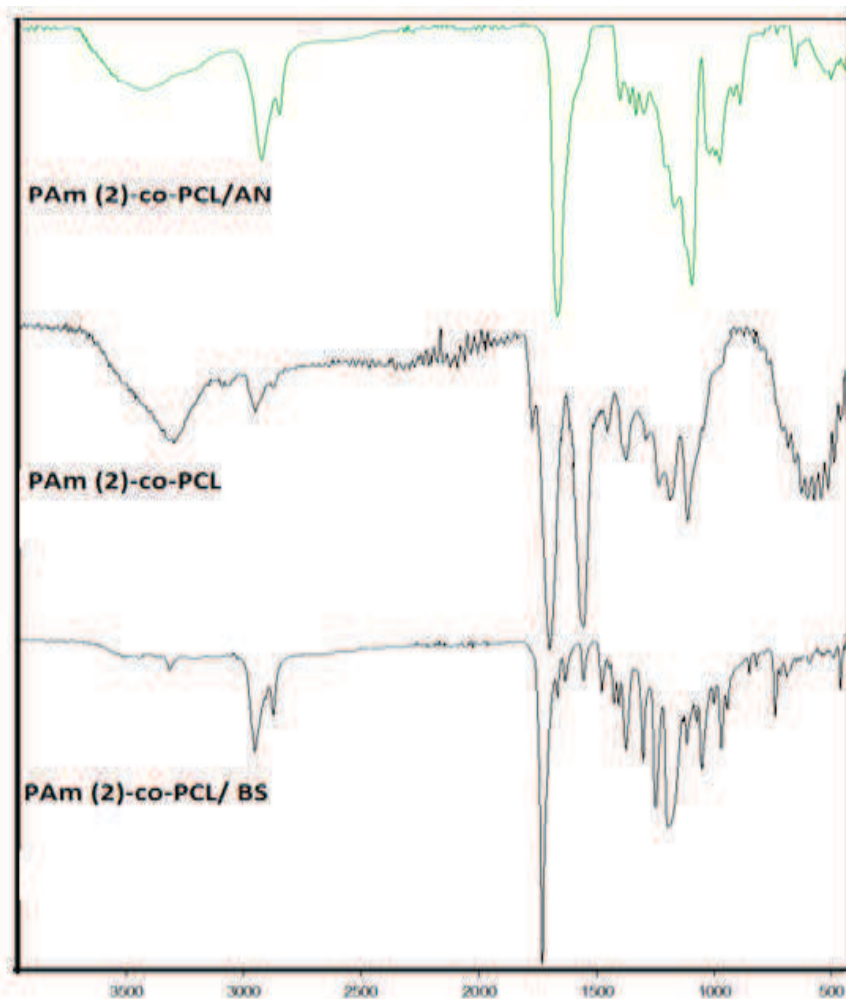


Figure IV.15. Spectre IR de la biodegradation du PAM2-co-PCL par BS et AN.

Les spectres IR de dégradation PAM2-co-PCL en AN et BS, montrent des caractéristiques similaires aux bandes de vibrations aux alentours de  $3500-3200\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux bandes d'étirement NH et OH (avec une large bande en AN), les bandes de vibration C-H s'étendent à  $3061,22, 2940$  et  $2861,72\text{ cm}^{-1}$ .

La dégradation du segment PCL par l'AN est détectée par une réduction et des intensités des bandes de vibration de fonctions carbonyle esters  $-C(O)-O-CH_2$  et ether, observées aux environs de  $1721,99$  et  $1192,89\text{ cm}^{-1}$  et à une intensité moyenne pour le pic d'amide  $C=O$  à  $1659,58$  et  $1650\text{ cm}^{-1}$ . La bande de vibration carbonyle de dégradation BS de PCL est située à  $1721,32\text{ cm}^{-1}$  avec un petit signal. Le segment amide est présent avec des pics intenses à  $3287,37; 3081,35; 1651,22; 1520,25\text{ cm}^{-1}$  attribuables respectivement à  $NH_2$  libre, secondaire (O) C-NH- et N-H à  $1454,96$  et  $1375,41\text{ cm}^{-1}$ .

La chaîne est fréquemment terminée par des groupes terminaux d'acide carboxylique les bandes de vibration sont situées aux environs de  $1800\text{cm}^{-1}$  et des groupes terminaux hydroxyles aux environs de  $3400\text{-}3500\text{cm}^{-1}$  [38]. Il est rapporté dans la littérature que la dégradation du polyester semi-cristallin (PCL) est utilisée en solution aqueuse, ce qui entraîne une dégradation lente. Les spectres IR montrent que dans les dégradations des milieux AN et BS, le segment PCL est presque complètement détruit, tandis que le segment PAm est partiellement éliminé.

L'*Aspergillus Niger*, est l'un des plus importants micro-organismes, utilisé en biotechnologie. Ce champignon produit de l'acide citrique et des enzymes dont la lipase [39] qui est responsable la dégradation des régions amorphes avant celle des régions cristallines. La biodégradation du PAm2-co-PCL se produit selon trois étapes [40]:

- La première étape commence par une diffusion d'acide ou d'enzymes (produits par le micro-organisme) dans des régions amorphes,
- La deuxième étape consiste en la scission hydrolytique de bandes d'ester. Il s'en suit une perte de masse qui augmente la cristallinité.
- La troisième étape consiste en la pénétration du micro-organisme dans le polymère, pour attaquer la région cristalline. La cristallinité de l'échantillon obtenu après dégradation est d'environ 53% en dégradation AN.

En conclusion ces résultats montrent que la biodégradation du PAm2-co-PCL, dépend du micro-organisme et de l'organisation moléculaire du polymère. Ces résultats sont similaires à celles données par la littérature [37].

## **VI. CONCLUSION**

L'utilisation de la synthèse par ouverture de cycle (ROP) et de la polymérisation radicalaire in situ a conduit à un copolymère auto-assemblé PAm2-co-PCL.

Le macropolymère PCL-Am (1), agent macroinitiateur est obtenu à partir de ROP initié par Mag H<sup>+</sup> et fonctionnalisé par l'acrylamide. Le suivi par ajout du peroxyde de benzoyle à ce milieu a conduit à un copolymère qui, caractérisé par UV, IR, RMN, MEB, DSC, ATG et DRX, révèle une structure formée par la chaîne carbone-acrylamide ramifiée en amide, structure d'un copolymère auto-assemblé, le PAm2-co-PCL.

L'utilisation de ce copolymère dans l'évolution d'une dégradation in vitro par le champignon l'Aspergillus Niger (AN) et la bacteria Bacillus Subtilus (BS) a été suivie visuellement et par IR. Les résultats obtenus montrent une dégradation importante du PCL par AN et partielle par BS. Le fragment amide est moins dégradé.

## REFERENCES

- [1] S. Sarkaret et col, "Development and Characterization of a Porous Micro-Patterned Scaffold for Vascular Tissue Engineering Applications", *Biomaterials*, 27 (27), 4775-4782, 2006.
- [2] M.C. Serrano et col, "Vascular Endothelial and Smooth Muscle Cell Culture on NaOH-Treated Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) Films: A Preliminary Study for Vascular Graft Development", *Macromolecule Bioscience*, 5 (5), 415-423, 2005.
- [3] D. M. Ninago et col, "Synthesis of Grafted Block Copolymers based on  $\epsilon$ -Caprolactone: Influence of Branches on their Thermal Behavior", 216 (24), 2331-2343, 2015.
- [4] M. Labetet col, "Synthesis of Polycaprolactone: a Review", *Chemistry Social Review*, 38 (12), 3484-3504, 2009.
- [5] J. Sung et col, "Morphology of Elastic Poly(L-Lactide-co- $\epsilon$ -Caprolactone) Copolymers and in Vitro and in Vivo Degradation Behavior of their Scaffolds", *Biomacromolecules*, 5 (4), 1303-1309, 2004.
- [6] C. Eldsäter et col, "The biodegradation of Amorphous and Crystalline Regions in Film-Blown Poly (Caprolactone)", *Polymer*, 41 (4), 1297-1304, 2000.
- [7] M.A. Woodruff et col, "The Return of a Forgotten Polymer-Polycaprolactone in the 21st Century", *Progress Polymer Science*, 35 (10), 1217-1256, 2010.
- [8] T. Vinoy et col, "Mechano-Morphological Studies of Aligned Nanofibrous Scaffolds of Poly-Caprolactone Fabricated by Electrospinning", *Journal of Biomaterial Science Polymer Edition*, 17 (9), 969-984, 2006.
- [9] A. Cipitria et col, "Design, Fabrication and Characterization of PCL Electrospun Scaffolds A Review", *Journal of Material Chemistry*, 21 (26), 9419-9453, 2011.
- [10] X. Wang et col, "Crystalline Morphology of Electrospun Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) (PCL) Nanofibers", *Industrial Engineering Chemistry Research*, 52 (13), 4939-4949, 2013.
- [11] L. Bosworth et col, "Electrospun Nanofibres of Polycaprolactone, and their use for Tendon Regeneration", *International Journal of Nano and Biomaterials*, 1 (3), 263-279, 2008.

- [12] K.H. Lee et col, "Characterization of Nano-Structured Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) Nonwoven Mats via Electrospinning", *Polymer*, 44 (4), 1287-1294, 2003.
- [13] M.A. Woodruff et col, "The Return of a Forgotten Polymer Polycaprolactone in the 21st Century", *Progress in Polymer Science*, 35 (10), 1217-1256, 2010.
- [14] W. Ji, et col, "Bioactive Electrospun Scaffolds Delivering Growth Factors and Genes for Tissue Engineering Applications", *Pharmaceutical Research*, 28 (6), 1259-1272, 2011.
- [15] N. Kuplennik et col, "Enhanced Nanoencapsulation of Sepiapterin within Peg-PCL Nanoparticles by Complexation with Triacetyl-Beta Cyclodextrin", *Molecules*, 24 (15), 2715, 2019.
- [16] Y. Chatani et col, "Structural Studies of Polyesters. III. Crystal Structure of Poly- $\epsilon$ -Caprolactone", *Polymer*, 1, 555-562, 1970.
- [17] J. Tao et col, "Are Different Crystallinity-Index-Calculating Methods of Hydroxyapatite Efficient and Consistent?", *New Journal of Chemistry*, 41 (13), 5723-5731, 2017.
- [18] M.A. Tasdelen, "Poly( $\epsilon$ -Caprolactone)/Clay Nanocomposites via Click Chemistry", *European Polymer Journal*, 47, (5), 937-941, 2011.
- [19] D. Kubies et col, "Controlling Ring Opening Polyperization of  $\epsilon$ -Caprolactone in the Presence of Layered Silicates and Formation of Nanocomposites", *Macromolecules*, 35 (9), 3318-3320, 2002.
- [20] M. Debasish et col, "Polycaprolactone-Based Biomaterials for Tissue Engineering and Drug Delivery: Current Scenario and Challenges", *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 65 (5), 255-265, 2016.
- [21] V. Singh et col, "Microwave Accelerated Synthesis and Characterization of Polyacrylamide", *Journal Applied Polymer Science*, 104 (6), 3702-3707, 2007.
- [22] S.M. Lai et col, "Triple Shape Memory Properties of Thermoplastic Polyurethane/Olefin Block Copolymer/Polycaprolactone Blends", *Journal of Polymer Research*, 24 (10), 161, 2017.

- [23] N.S. Murthy, “Hydrogen Bonding, Mobility, and Structural Transitions in Aliphatic Polyamides”, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 44 (13), 1763-1782, 2006.
- [24] L.R. Schroeder et col, “Hydrogen Bonding in Polyamides”, *Journal Applied Physics*, 47 (10), 4310- 4317, 1976.
- [25] F. Ziaee et col, “NMR Study of Poly(Acrylamide) Tacticity Synthesized by Precipitated Polymerization Method”, *Iranian Polymer Journal*, 18(12), 947-956, 2009.
- [26] E. Vinken et col, “Influence of Hydrogen Bonding on the Conformational Changes, the Brill Transition, and Lamellae Thickening in (Co)Polyamides”, *Macromolecules*, 39 (7), 2546-2552, 2006.
- [27] M.D. Ninago et col, “Synthesis of Grafted Block Copolymers based on  $\epsilon$ -Caprolactone: Influence of Branches on their Thermal Behavior”, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 216 (24), 2331-2343, 2015.
- [28] M. Vera et col, “Synthesis, Characterization and Degradation Studies on the Series of Sequential Poly (Ester Amide)s Derived from Glycolic Acid, 1,6-Hexanediamine and Aliphatic Dicarboxylic Acids”, *Polymer Degradation and Stability*, 89 (1), 21-32, 2005.
- [29] M.T. Ramesan et col, “Studies on Electrical, Thermal and Corrosion Behavior of Cashew Tree Gum Grafted Poly(Acrylamide)”, *Polymer from Renewable Resources*, 7 (3), 81-99, 2016.
- [30] P. Rempp et col, “The Encyclopedia of Advanced Materials”, *Physics*, 48 (11), 1995
- [31] M. Yuhao et col, “Immobilization of Poly (Acrylamide Brushes onto Poly (Caprolactone) Surface by Combining ATRP and Click Chemistry: Synthesis, Characterization and Evaluation of Protein Adhesion”, *Applied Surface Science*, 329, 223-233, 2015.
- [32] T. M. Chen et col, “Synthesis and Properties of Poly(Acrylamide)s Containing both Long Chain Alkyl Groups and Phosphatidylcholine Analogues in the Side Chains”, *Journal Polymer Science : Part A, Polymer Chemistry*, 34 (7), 1155-1164, 1996.



- [33] S. W. Breuer, “An Efficient Synthesis of  $^{13}\text{C}_{12}$  Benzoyl-Peroxide”, *Journal Labelled Compounds Radiopharmaceuticals*, 43 (3), 283-286, 2000.
- [34] J.P. Euzéby, “Enterobacteriaceae”, *Dictionnaire de Bactériologie Vétérinaire*, Centre Interuniversitaire de Calcul, 1998.
- [35] N. Marchal et col, “Les Milieux de Culture pour l'Isolement et l'Identification Biochimique des Bactéries”, *Collection Biosciences Doin*, 2. Ed, 482, 1982.
- [36] Y. Khane et col, “Synthesis, Characterization of Poly(Ester-Amide) Biodegradable and Evaluation of their Antimicrobial Activity”, *Original Research Article*, 6 (2), 1104-1111, 2016.
- [37] R. Solaro et col, “A New Respirometric Test Simulating Soil Burial Conditions for the Evaluation of Polymer Biodegradation”, *Journal of Environnement Polymer Degradation*, 6 (4), 203-208, 1998.
- [38] U. Piotrowska et col, “Characterization of Aliphatic Polyesters Synthesized via Enzymatic Ring-Opening Polymerization in Ionic Liquids”, *Molecules*, 22 (6), 923, 2017.
- [39] P. Stupar et col, “Development of Lyophilized Spherical Particles of Poly( $\epsilon$ -Caprolactone) and Examination of their Morphology, Cytocompatibility and Influence on the Formation of Reactive Oxygen Species”, *Journal of Drug Delivery, Science and Technology*, 24 (2), 191-197, 2014.
- [40] R. Muthuraj et col, “Hydrolytic Degradation of Biodegradable Polyesters under Simulated Environmental Conditions”, *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (27), 42189, 2015.



**CHAPITRE V.**  
**SYNTHÈSE DU P $\beta$ AM2-CO-PCL ET TESTE**  
**DE BIODÉGRADABILITÉ**

---

## I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous allons synthétiser la PCL par ROP d' $\epsilon$ -caprolactone catalysée par l'argile protonée (Mag  $H^+$ ) et adaptée à l'avance par le N, N'-Méthylène bis-Acrylamide suivie d'une polymérisation par greffage radicalaire in situ en additionnant le peroxyde de benzoyle. Le (polybis-Acrylamide)-co-( $\epsilon$ -polycaprolactone) obtenu (P $\beta$ Am2-co-PCL) est caractérisé par une variété de techniques expérimentales, y compris sa dégradation fongicide.

## II. SYNTHÈSES DES POLYMERES

Le P $\beta$ Am2-co-PCL est préparé à partir de  $\epsilon$ -caprolactone par polymérisation en ouverture de cycle, en utilisant la Mag  $H^+$  comme catalyseur, et en appliquant le N, N'-Méthylène bis-Acrylamide pour arrêter l'homopolymérisation, suivie d'une polymérisation radicalaire initiée par le peroxyde de benzoyle (Figure V.1). Les échantillons obtenus sont caractérisés par IR, DRX, ATG et RMN.

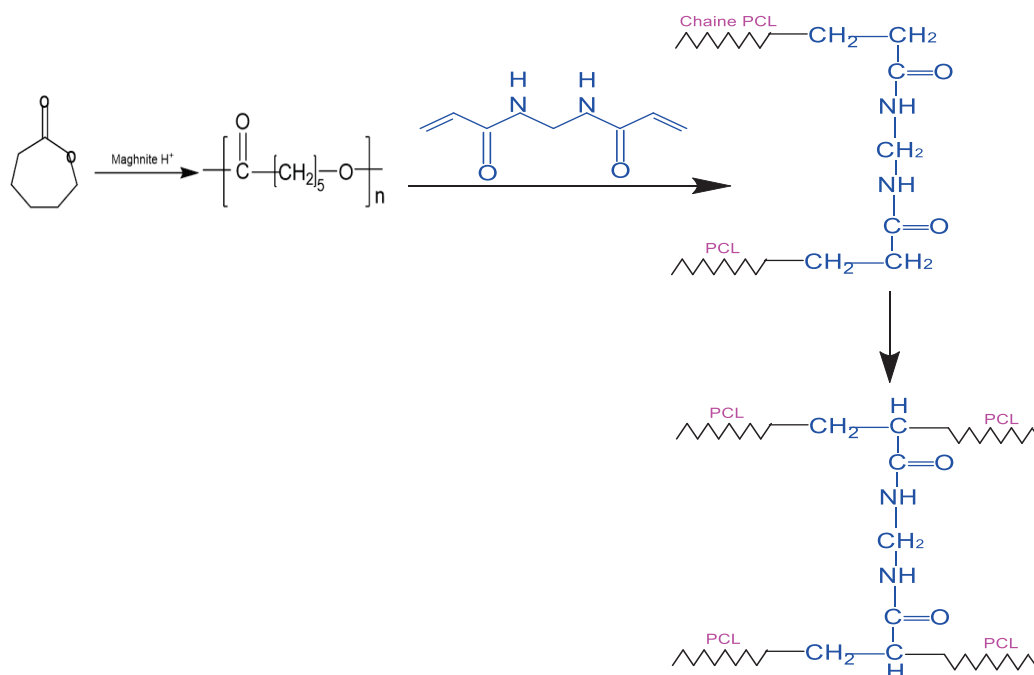


Figure V.1. Schéma de réaction du PCL-BAm (1) et P $\beta$ Am2-co-PCL.

Les protocoles expérimentaux de la synthèse du PCL-Bam (1) et PBAm2-co-PCL sont décrits dans la partie expérimentale.

### **III. CARACTERISATION DES POLYMERES**

#### **III.1. CARACTERISATION PAR FTIR**

La Figure V.2 montre le spectre FTIR de PCL-βAm (1) obtenu par greffage du βis-Acrylamide après POC de ε-caprolactone, cette figure montre une large bande de faible intensité autour de  $3500\text{ cm}^{-1}$  attribuée à l'étirement N-H des vibrations des amines primaires et de l'étirement du OH, un petit pic à  $3300\text{ cm}^{-1}$  attribué à N-H libre d'amine secondaire [1], et une bande d'étirement C-H à  $2935.90, 2862.76\text{ cm}^{-1}$ .

Des pics à  $1717,66\text{ cm}^{-1}$  correspondant respectivement aux bandes de vibration carboxyle du PCL et à  $1650$  du carbonyl amide,  $2186\text{ cm}^{-1}$ , lequel est due à la présence du groupe –C–N d'agent de réticulation (N, N'-méthylène βis-acrylamide) [2].

Les pics sur  $1160, 26, 1233,06\text{ cm}^{-1}$  avec une forte intensité et un épaulement autour de  $1180\text{cm}^{-1}$ , représentent un groupe de vibrations ester (O=C-O).

Les pics en  $1087,45, 1065,11, 1045,33\text{ cm}^{-1}$  proviennent des vibrations de la bande C-O, les pics autour de  $987,66$  et  $960,60\text{ cm}^{-1}$  sont dus à des vibrations déformationnelles du C-H.

Le changement conformationnel et l'ordre de la chaîne moléculaire dans la PCL semi-cristallines ont souvent caractérisés par des spectres IR, l'état cristallin est caractérisé par des bandes C-O et C-C qui apparaissent à  $1392.10$  et  $1290.06\text{ cm}^{-1}$  et le pic intense à  $1160.26\text{ cm}^{-1}$  représente l'état amorphe du polymère [3].

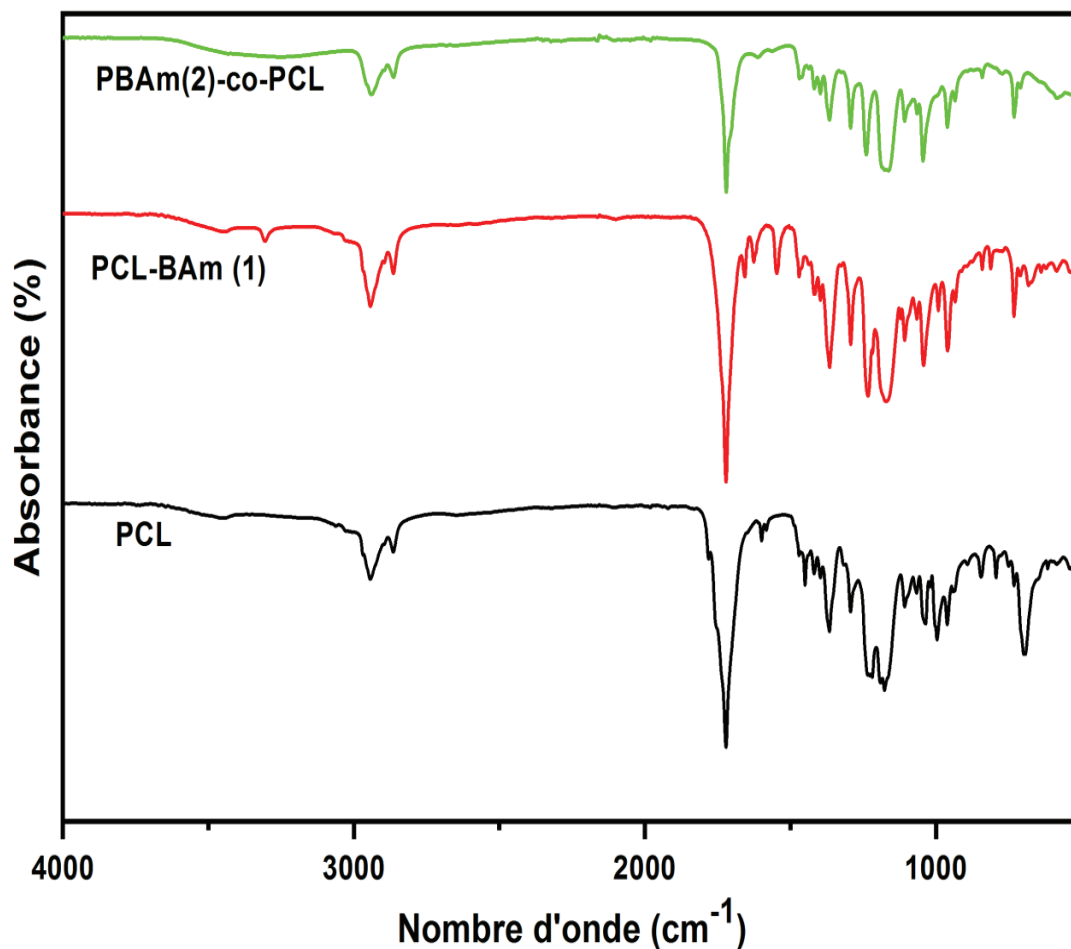


Figure V.2. Spectre FTIR du PCL, PCL- $\beta$ am (1), et du (P $\beta$ Am2-co-PCL).

Sur le spectre P $\beta$ Am2-co-PCL, les bandes d'absorption caractéristiques à  $1721,55\text{ cm}^{-1}$  avec une forte intensité sont attribuées à la fonction ester carbonyle ( $-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ) du fragment PCL, la bande de vibration d'étirement N-H libre est à  $3300,84\text{ cm}^{-1}$ .

Les bandes d'étirement C=O, CH<sub>2</sub>=CH-, C-N et N-H de CH<sub>2</sub>=CH-C(O)-NH- sont observées à  $1656,41$ ,  $1625,48$ ,  $1546,87$  et  $681,29\text{ cm}^{-1}$  de faibles intensités en accord avec la faible quantité de bis-acrylamide incorporée dans la PCL. La bande de vibration autour  $3304,84\text{ cm}^{-1}$  indiquent la présence de liaisons hydrogène.

Les absorptions à  $2943,05$ ,  $2864,44$  et  $1365,63\text{ cm}^{-1}$  sont liées à la vibration d'étirement et de flexion du CH<sub>2</sub>. La bande à  $1187\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'étirement C-O-C.

### III.2. CARACTÉRISATIONS PAR DRX

Le diffractomètre de la polycaprolactone fonctionnalisée par le bis acrylamide (PCL-BAm (1)) (Figure V.3) détecte les angles  $2\theta = 21,5$  et  $23$  correspondants au PCL. Le diffractomètre du copolymère PCL-  $\beta$ Am2, assez complexe, révèle la présence du PCL : un pic à  $2\theta = 12^\circ$ , un massif de pics aux environs de  $2\theta = 20-25^\circ$  et un pic à  $28^\circ$ .

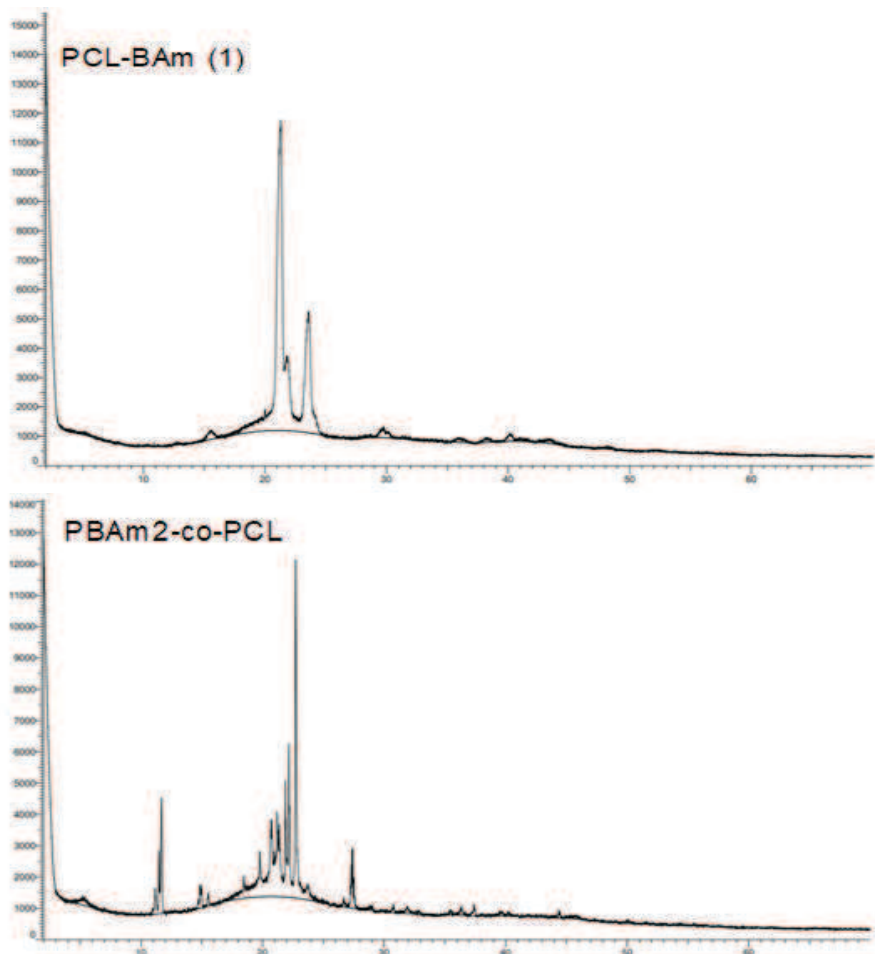


Figure V.3. Diffractogramme DRX du (PCL- $\beta$ Am (1)) et du P $\beta$ Am2-co-PCL.

### III.3. ETUDE PAR ATG

La stabilité thermique des deux polymères sont analysée à l'aide de l'ATG. Après séchage, l'échantillon est testé par thermogravimétrie (ATG) pour l'eau, la pureté et la température de dégradation.

Le copolymère a été chauffé de la température ambiante à 800 °C, à une vitesse de 10 °C/min, sous un débit d'air de 100 ml/min. Comme l'illustre la Figure V.4, la perte de masse se produit en trois étapes. La première perte de masse est localisée par une petite bande entre 50 et 80 °C, débité en moyenne à 5,5% de la masse totale, représentant le départ d'une faible adsorption des molécules d'eau sur la surface externe du matériau, cela est dû à la présence d'atomes d'oxygène et d'azote dans la structure moléculaire du polymère. Pendant le processus de chauffage à 220-223 °C, la plupart des liaisons hydrogènes sont rompues [4].

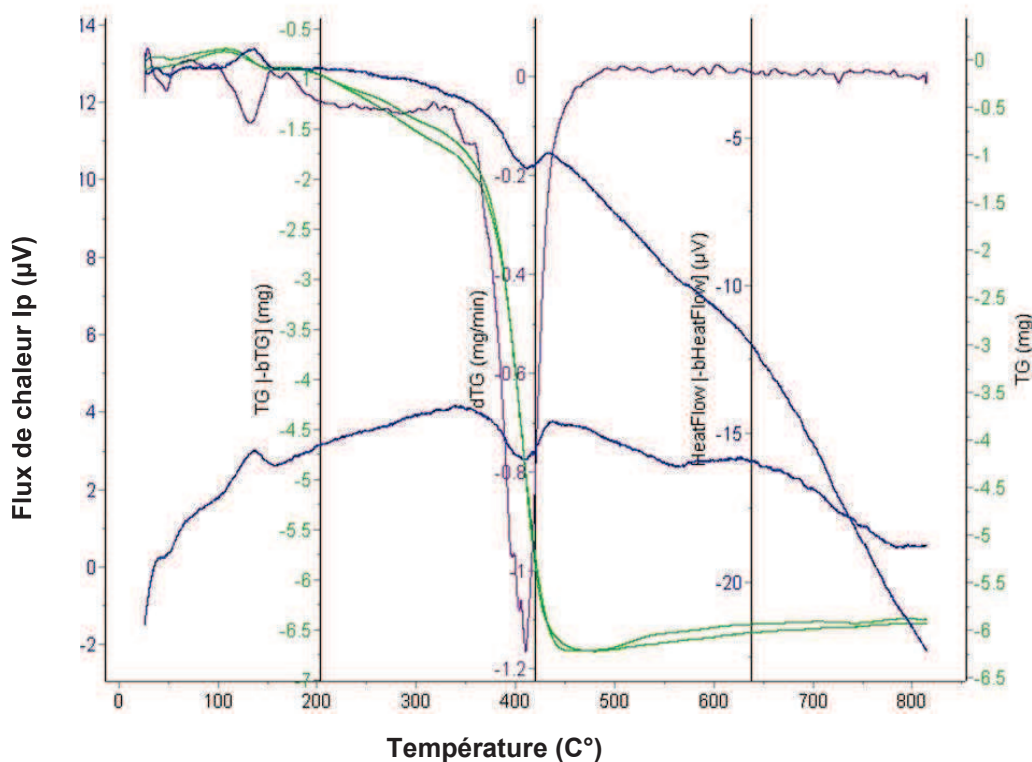


Figure V.4. Thermogramme ATG du (PβAm2-co-PCL).

La deuxième perte de masse est identifiée par un pic endothermique intense centré à 360 °C, attribué à la décomposition de la PCL par pyrolyse avec une perte de masse de 85%. La masse perdue attribuée à 5% est localisée par un petit epaulement centrée à 450 °C dut à la décomposition du segment PβAm. Ce résultat simule la dégradation totale du polymère. Cela signifie que le PβAm-PCL a une meilleure stabilité thermique que la PCL pure.

### III.4. ETUDE PAR RMN

En RMN du proton du PCL-βAm (1) (Figure V.5), les pics correspondants au segment PCL apparaissent à 3,65 ppm (t, -CH<sub>2</sub>-O-) ; 2,32 ppm (t, -COCH<sub>2</sub>-), 1,60 ppm (-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), 1,40 ppm (-CO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-) respectivement [5].

D'autre part, la présence de propylamide est détectée par un triplet à 4,74 ppm attribué à -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CO- et un groupe de pics se chevauchant dans la plage 4,06; 4,35 ppm correspondant à -CO-CH<sub>2</sub>-. De plus, l'extrémité du segment Bis-acrylamide est détectée par la présence de pics de protons à 7-6,8 ppm (-CH=CH<sub>2</sub>) ; -6,40 ppm (CH=CH<sub>2</sub>) [6].

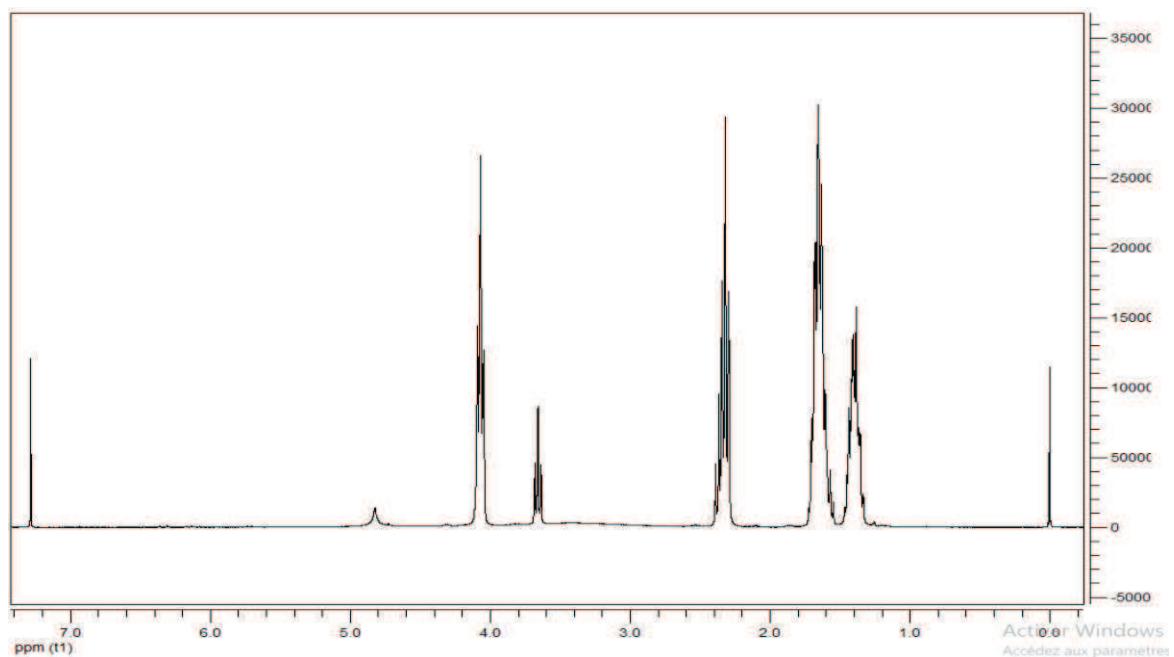


Figure V.5. Spectre RMN <sup>1</sup>H du PCL-βAm (1).

Dans les spectres  $^{13}\text{C}$  (Figure V.6), les groupes carbonyles ont été décalé à 173,74ppm et 169 ppm qui correspondent respectivement aux carbonyles  $-\text{C}(\text{O})-$  du fragment PCL et du  $\beta$ is Acrylamide.

Le méthylène du fragment PCL est détecté à 64,20 ppm ( $\text{O}-\text{CH}_2$ ) avec une forte intensité, 34,19 ppm ( $-\text{CO}-\text{CH}_2$ ), 28,40 ppm ( $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ), 24,62 ppm ( $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ) et 25,60 ppm ( $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ ). Les segments sur mesure  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  et  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  sont représentés par la présence de carbone décalé respectivement à 33,85, 32,22, 130,20 et 127,80 ppm. Les pics présents avec de faibles intensités à 172,0 et 62,60 ppm sont dus respectivement à  $-\text{C}(\text{O})-$  et  $-\text{CH}_2-\text{OH}$  d'un PCL résiduel.

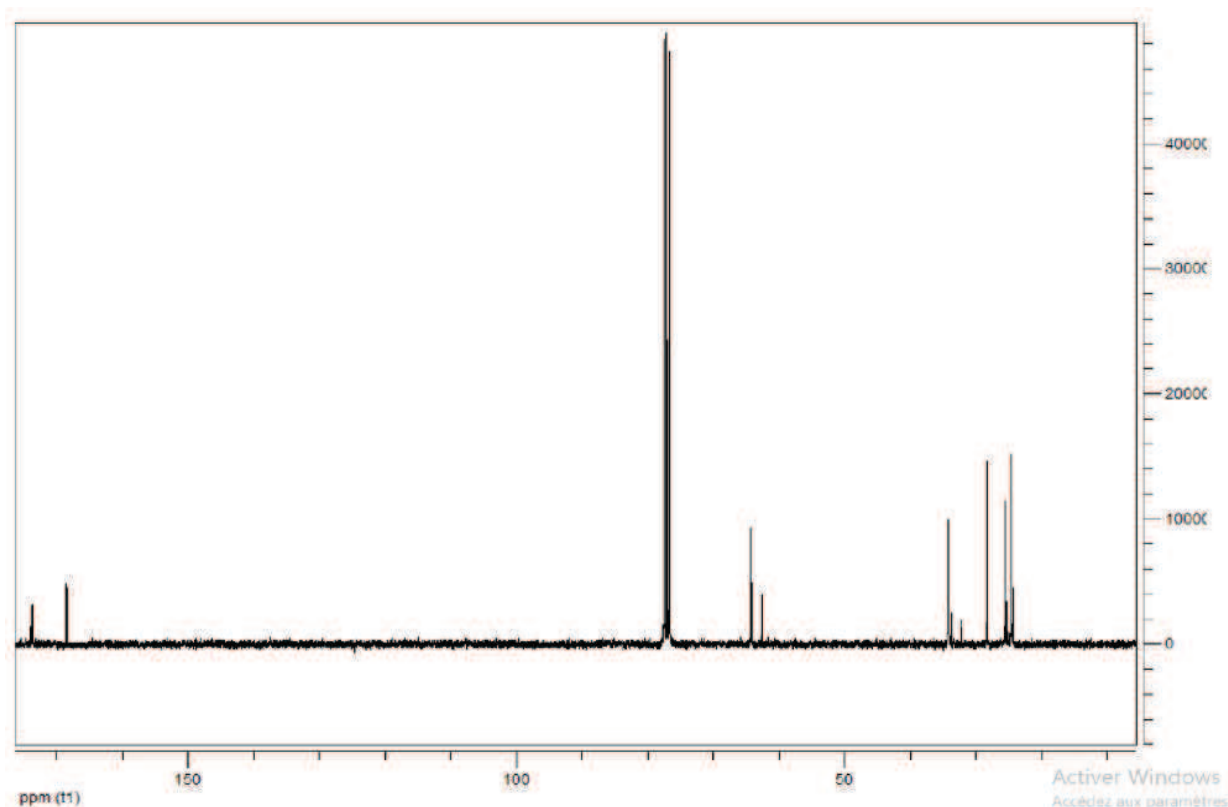


Figure V.6. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du (PCL- $\beta$ Am (1)).

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du polymère PBAm2-co-PCL, qui est obtenu par la réaction radicalaire est représenté sur la Figure V.7.



Dans les spectres RMN du proton, les pics des liaisons doubles ont disparu, des pics de protons de peroxyde de benzoyle sont apparus dans la gamme 7-8ppm.

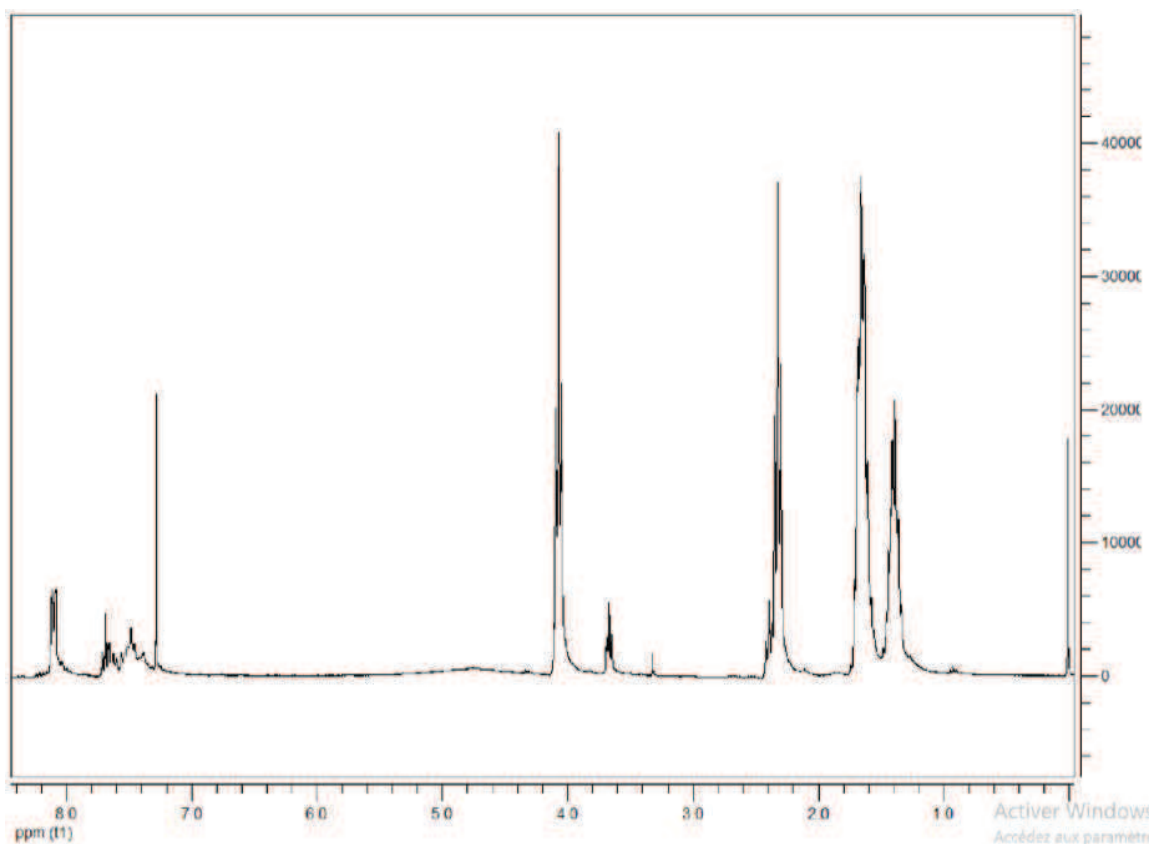


Figure V.7. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du (P $\beta$ Am2-co-PCL).

Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du polymère P $\beta$ Am2-co-PCL, qui est obtenu par la réaction radicalaire est représentée sur la Figure V.8, la gamme 129-134ppm indiquent les carbones du peroxyde [7] (Figure V.9).

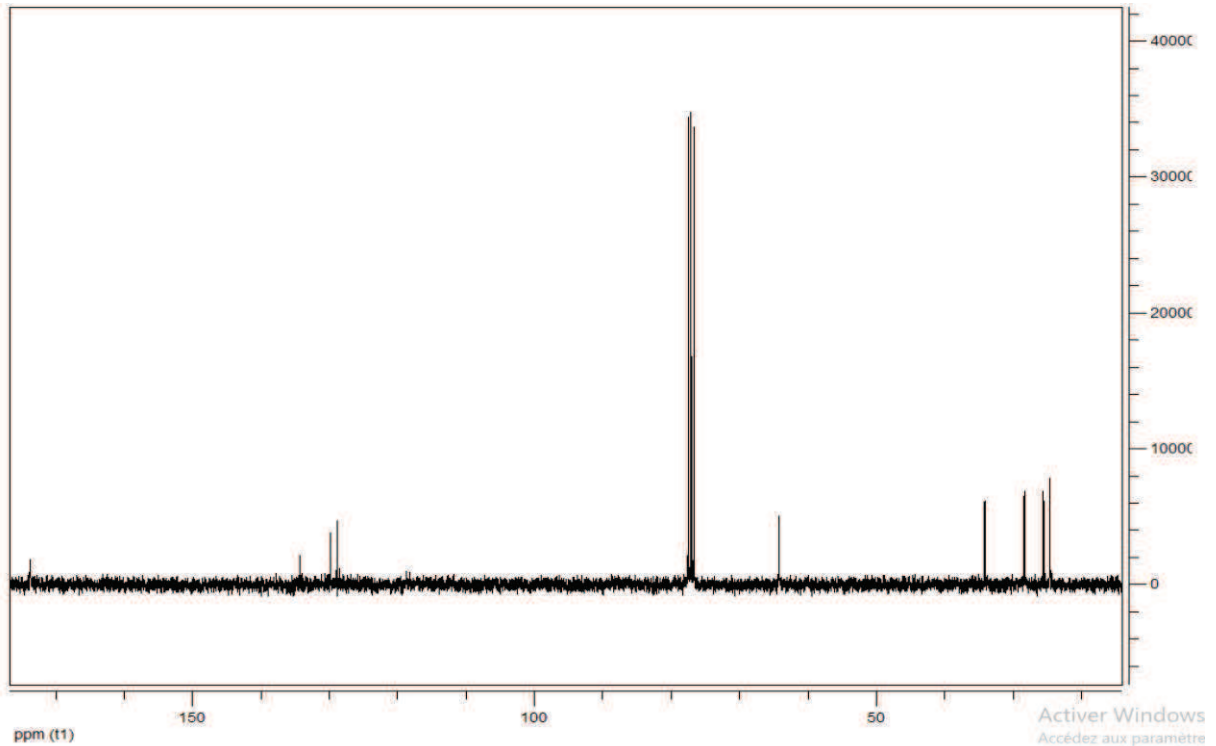


Figure V.8. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du (P $\beta$ Am2-co-PCL).

## IV. ETUDE DE BIODEGRADATION DU PBAM2-CO-PCL

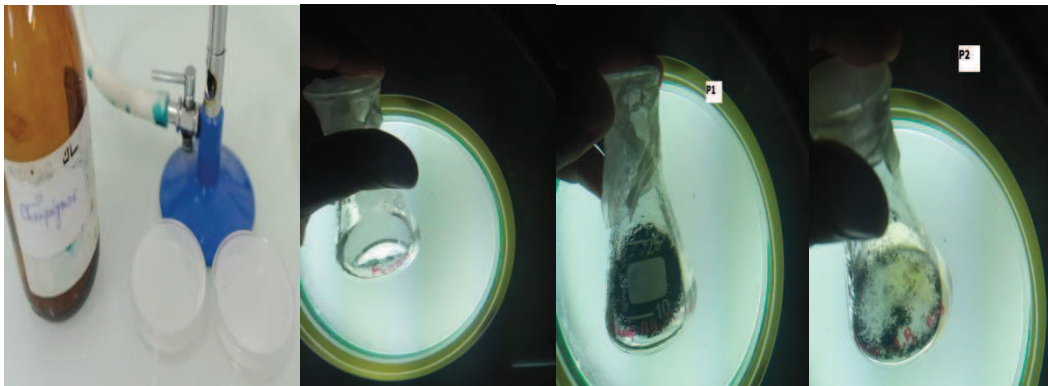
L'objectif principal avant d'entamer une étude de biodégradation fongique de polymères, est de trouver les micro-organismes qui correspondent aux milieux naturels de biodégradation (compost, sol, ...etc), et de préférence non pathogènes afin de préserver l'homme, l'espèce animales et végétales

### IV.1. RESULTATS DE BIODEGRADATION DU COPOLYMERE

#### IV.1.1. Essais de croissance en milieu solide

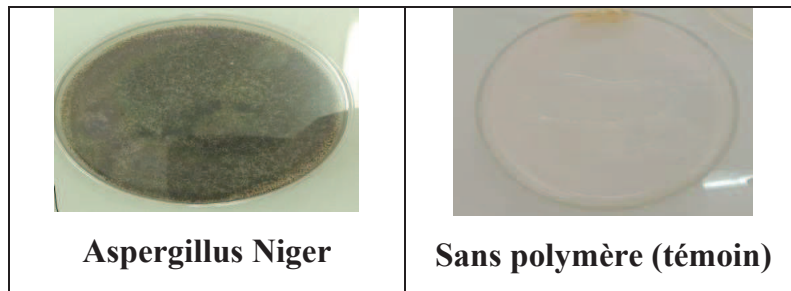
Après inoculation et incubation du polymère et suspension de l'*Aspergillus Niger* en milieu solide pauvre (c'est-à-dire sans glucose) et à 30°C (Figure V.9), l'examen visuel est effectué au bout de 28 jours.

La Figure V.10 montre une zone d'hydrolyse claire entourant le produit déposé sur le milieu d'essai après 48 heures d'incubation, ce résultat confirme un début de biodégradation du polymère, d'où l'apparition d'une zone claire dans la gélose [8]. Durant les 3 premiers jours, nous avons observé à l'œil nu des gouttelettes d'eau déposées sur les polymères et un faible développement des champignons, on peut déduire qu'il existe une faible croissance seulement par rapport au témoin stérile.



**Figure V.9.** Photos de biodégradation du P $\beta$ AM2-co-PCL, après incubation, dans le milieu pauvre.

Par ailleurs, l'*Aspergillus Niger* croit graduellement au fils des 28 jours. Les photos de la Figure V.10 démontrent que pour un temps d'incubation de 28 jours et dans les mêmes conditions, le polymère montre une très bonne affinité à cette souche. Le champignon est cultivé dans un milieu pauvre en présence des deux polymères comme unique source de carbone et d'énergie, unique source nutritive pour la croissance de l'*Aspergillus Niger*.




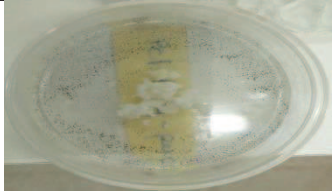
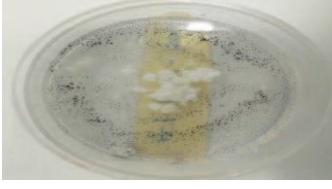
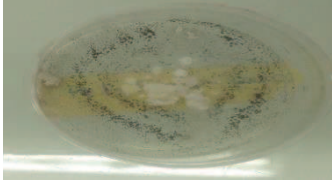
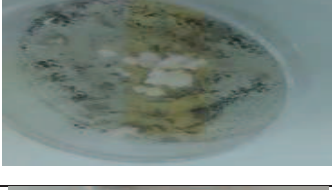

		<b>PβAm2-co-PCL</b>
Avant incubation		
	<b>4 jours</b>	
	<b>1 semaine</b>	
Après incubation	<b>2 semaines</b>	
	<b>3 semaines</b>	
	<b>4 semaines</b>	

Figure V.10. Photos d'évolution de l'*Aspergillus Niger* sur le PβAM2-co-PCL.

Les images obtenues au bout de 24 jours montrent un début de dégradation du polymère, nous remarquons le développement d'une colonisation à la surface de la solution et de trouble dans les erlen-mayer incubés de polymère.

D'après le graphe de la Figure V.11, la croissance se poursuit graduellement en présence du polymère contraire à celle du témoin, après la phase latence, l'*Aspergillus Niger* commence à métaboliser les deux polymères et les croissances sont significatives, les résultats obtenus nous laissent penser que les polymères ont constitué des nutriments.

Le champignon utilise le P $\beta$ Am2-co-PCL comme source de carbone après 9 jours (fin de la phase de latence). La biodégradation du polymère atteint son maximum après 18 jours, la croissance ralentit en fin du métabolisme et semble atteindre son plateau.

D'après la littérature, les propriétés intrinsèques du matériau influent fortement sur le taux de croissance et sur la métabolisation partielle ou totale du polymère par les micro-organismes [9-11].

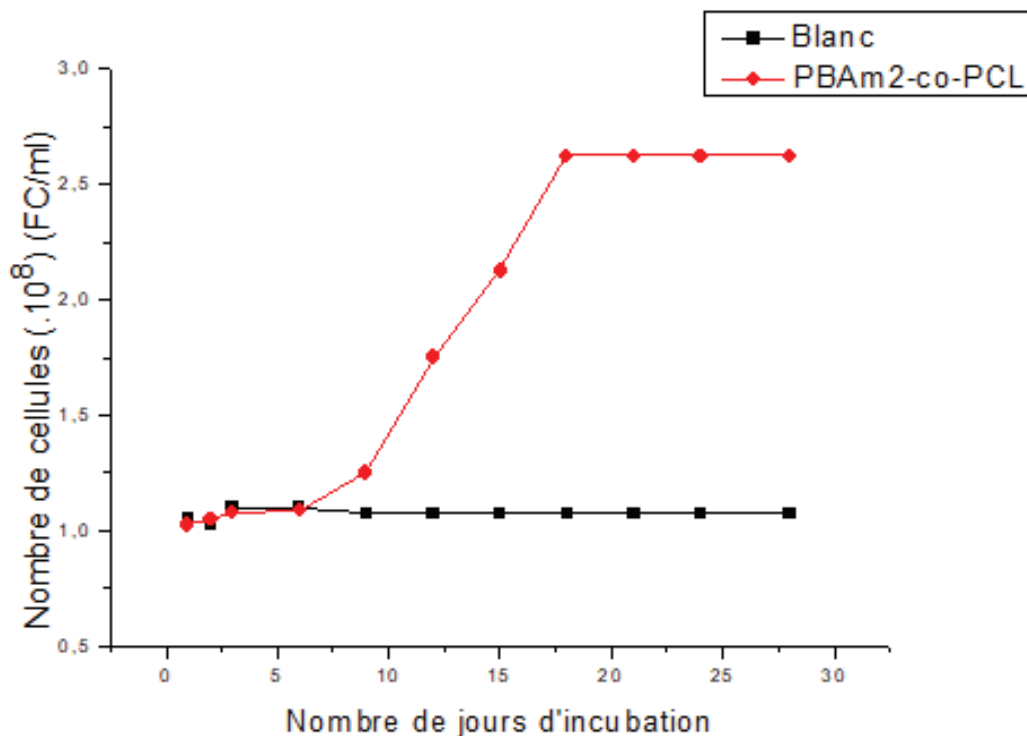


Figure V.11. Courbe de croissance d'une population de champignons *Aspergillus Niger* seuls et en présence de polymère.

Le Tableau V.1 indique le taux de croissance de l'*Aspergillus Niger* cultivé avec le PβAm2-co-PCL dans un milieu liquide pauvre (sans glucose) et à 30°C.

**Tableau V.1.** Croissance du *A.N* cultivé avec le polymère dans le milieu liquide.

		Contrôle	Temps										
			1 jour	2	3	6	9	1 2	1 5	1 8	2 1	2 4	28
Blanc (sans polymère)	DO	0.08	0.084	0.085	0.088	0.088	0.087	0.087	0.086	0.086	0.086	0.086	0.086
	Nombre de bactéries (UFC/ml)	10 <sup>8</sup>	1,05. 10 <sup>8</sup>	1,0625. 10 <sup>8</sup>	1,1. 10 <sup>8</sup>	1,1. 10 <sup>8</sup>	1,0875. 10 <sup>8</sup>	1,0875. 10 <sup>8</sup>	1,075 10 <sup>8</sup>	1,075. 10 <sup>8</sup>	1,075. 10 <sup>8</sup>	1,075. 10 <sup>8</sup>	1,075. 10 <sup>8</sup>
PBAm2-co-PCL	DO	0.08	0.082	0.084	0.086	0.087	0.1	0.14	0.17	0.21	0.21	0.21	0.21
	Nombre de bactéries (UFC/ml)	10 <sup>8</sup>	1,025. 10 <sup>8</sup>	1,05. 10 <sup>8</sup>	1,075. 10 <sup>8</sup>	1,0875. 10 <sup>8</sup>	1,25. 10 <sup>8</sup>	1,75. 10 <sup>8</sup>	2,125 .10 <sup>8</sup>	2,625. 10 <sup>8</sup>	2,625 10 <sup>8</sup>	2,625. 10 <sup>8</sup>	2,625. 10 <sup>8</sup>

## V. CONCLUSION

La synthèse de POC et de polymérisation radicalaire en un copolymère auto-assemblé PβAm2-co-PCL est réalisée. L'initiateur macropolymère PCL-βAm (1) est obtenu à partir de POC initié par Mag H<sup>+</sup> et fonctionnalisé par le βis-Acrylamide, suivi d'une polymérisation radicalaire au peroxide de benzoyle. Au copolymère PβAm2-co-PCL caractérisé par IR et RMN, ATG et DRX est proposée une structure formée par la chaîne carbone-βis-acrylamide, ramifiée en amide amorceur et βis-acrylamide. Nous avons suivi l'évolution de la dégradation fongique du PβAm2-co-PCL en milieu solide et liquide en utilisant l'*Aspergillus Niger* comme champignon. Nous avons constaté que le segment amide est moins dégradé par rapport au segment acide caprolactone.

## REFERENCES

- [1] N. Kuplennik et col, “Enhanced Nanoencapsulation of Sepiapterin within Peg-PCL Nanoparticles by Complexation with Triacetyl-Beta Cyclodextrin”, *Molecules*, 24 (15), 2715, 2019.
- [2] N. Seddiki et col, « Synthesis, Characterization and Rheological Behavior of pH Sensitive poly(Acrylamide-co-Acrylic Acid) Hydrogels, *Arabian Journal of Chemistry*, 2012.
- [3] Y. Chatani et col, “Structural Studies of Polyesters. III. Crystal Structure of Poly- $\epsilon$ -Caprolactone”, *Polymer*, 1, 555-562, 1970.
- [4] P. Rempp et col, “The Encyclopedia of Advanced Materials”, *Physics*, 48 (11), 1995
- [5] M. Yuhao et col, “Immobilization of Poly (Acrylamide Brushes onto Poly (Caprolactone) Surface by Combining ATRP and Click Chemistry: Synthesis, Characterization and Evaluation of Protein Adhesion”, *Applied Surface Science*, 329, 223-233, 2015.
- [6] T. M. Chen et col, “Synthesis and Properties of Poly(Acrylamide)s Containing both Long Chain Alkyl Groups and Phosphatidylcholine Analogues in the Side Chains”, *Journal Polymer Science : Part A, Polymer Chemistry*, 34 (7), 1155-1164, 1996.
- [7] V. Singh et col, “Microwave Accelerated Synthesis and Characterization of Polyacrylamide”, *Journal Applied Polymer Science*, 104 (6), 3702-3707, 2007.
- [8] A. Manna, et col, “Degradation of Microbial Polyester Poly(3-Hydroxybutyrate) in Environmental Samples and in Culture”, *Biodegradation*, 11, 323-329, 2000.
- [9] J.P. Guiraud, “Cinétique du Développement Microbien”, *Microbiologie alimentaire*, 53-65, 1998.
- [10] C. Eldsater et col, “The Biodegradation of Amorphous and Crystalline Regions in Film blown Poly( $\epsilon$ -Caprolactone)”, *Polymer*, 41(4), 1297-1304, 2000.
- [11] S.K. Saha et col, “Effects of Molecular Weight and Small Amounts of D-Lactide Units on Hydrolytic Degradation of Poly(L-Lactic Acid)s”, *Polymer Degradation and Stability*, 91(8), 1665-1673, 2006.

**CHAPITRE VI.**

**PHOTOSYNTHESE DU MELANGE AL ET CL,  
PAR ARGILE MODIFIEE AU SEL DE  
DIAZONIUM**

---



## **I. INTRODUCTION**

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, les nanocomposites sont des matériaux constitués d'au moins deux phases, dont l'une étant un renfort de l'ordre du nanomètre ( $10^{-9}$ m) et l'autre une matrice polymère. Ces matériaux ont attiré l'attention des chercheurs et des industriels du fait de leurs exploitations dans de nombreuses applications : médicale [1], électroniques [2], automobile [3], aérospatiale [4] ...etc.

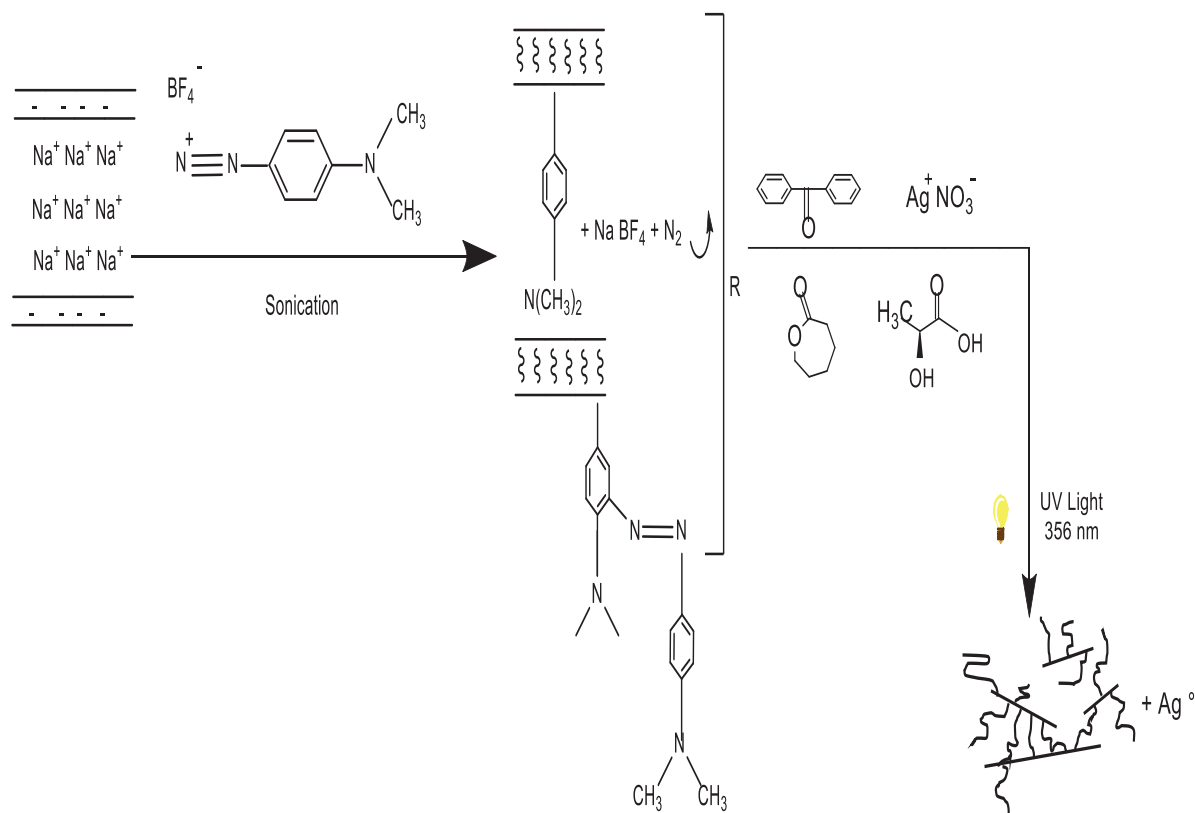
Les travaux réalisés dans ce chapitre portent sur les composites polymères/organoargile, domaine très en vogue ces dernières années vu la disponibilité de l'argile qui, utilisée avec une petite quantité, peut apporter de meilleures performances au matériau : résistance thermique (chaleur et UV) [5], biodégradabilité [6], propriétés mécaniques [7].

De nombreux travaux réalisés sur les nanocomposites argile/polymères ont mis en exergue les interactions interfaciales à l'échelle nanométrique par liaison de Van Der Waals, ionique ou covalente entre les nanoparticules et les polymères.

La montmorillonite, argile de la famille des phyllosilicates, la plus connue et la plus exploitée dans divers domaines depuis l'antiquité est utilisée dans notre étude. Sa structure est composée de feuillets successifs séparés par une distance interfoliaire et forces de Van Der Waals générée par la nature des actions et des charges négatives situées à la surface de l'argile. La dispersion de l'argile dans les polymères peut se révéler être un problème lorsqu'une liaison covalente entre le polymère et l'argile se présente. Pour rendre les silicates stratifiés miscibles avec des matrices polymères biodégradables, il faut convertir la surface du silicate normalement hydrophile en une surface organophile, rendant possible l'intercalation de nombreux polymères biodégradables.

Les polymères les plus couramment exploités pour synthétiser des bio nanocomposites sont entre autres les polylactides (PLA) et les poly caprolactones (PCL). La combinaison des propriétés de chaque polymère et de la nanoparticule (organoargile) est une option pour développer de nouveaux matériaux avec des capacités améliorées [8].

L'objectif de cette étude est d'explorer le potentiel de la MMT-DMA, obtenue par le couplage du sel de diazonium de la N,N-diméthylaniline à la surface de la Cloisite Na<sup>+</sup> (MMT-Na<sup>+</sup>) dans la préparation de biopolymères hybrides à partir d'un mélange de monomères d'acide lactique (AL) et d' $\epsilon$ -caprolactone (CL). L'illustration des différentes étapes de synthèse est proposée par la Figure VI.1.



**Figure VI.1.** Schéma In Situ Photopolymérisation du mélange AL et CL, initiée par la MMT-DMA.

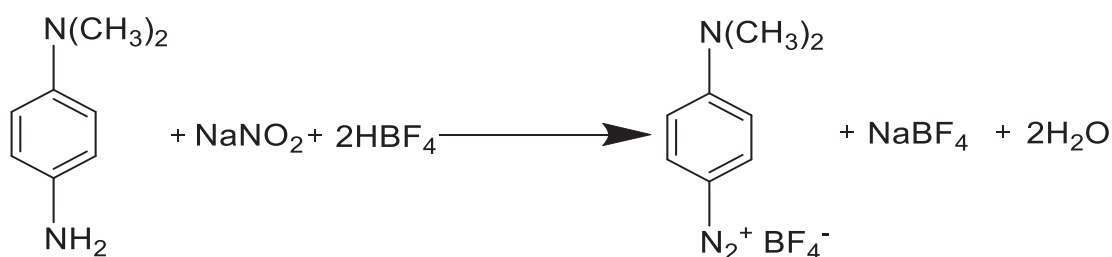
Le mélange de PLA avec des polymères flexibles comme le PCL peut optimiser les performances des plastiques et leur aptitude au traitement, notamment en obtenant une biodégradabilité, une biocompatibilité et des propriétés mécaniques appropriées [9, 10].

## II. SYNTHÈSES DU DMA ET MMT-DMA

### II.1. PRÉPARATION DU SEL DE DIAZONIUM N, N-DIMETHYLANILINE

Le sel de diazonium para N, N-diméthyl peut être soit préparé et isolé avant d'être incorporé à la particule soit synthétisé in situ. Dans notre étude nous avons choisi le sel du diazonium du N, N-diméthylaniline isolé, obtenu selon la Figure VI.2.

Le protocole expérimental de la synthèse du sel de diazonium est décrit dans la partie expérimentale.



**Figure VI.2.** Synthèse du Sel de Diazonium.

Le sel a été caractérisé en spectroscopie IR par la présence des bandes de vibration 3174(C<sub>aryl</sub>-H), 2163(N<sub>2</sub><sup>+</sup>), 1500(C=C), 1452, 1423, 1393 cm<sup>-1</sup> et par résonance magnétique nucléaire les déplacements chimiques des protons du phényle à 8.24-8.21ppm, 7.06-7.05ppm et du méthyle à 3.26ppm.

La Figure VI.2 montre que les sels de diazonium sont des composés bi-fonctionnels, ce qui est une caractéristique intéressante pour la chimie interfaciale, et la Figure VI.3 illustre les différentes étapes de synthèse évoquée ci-dessus.

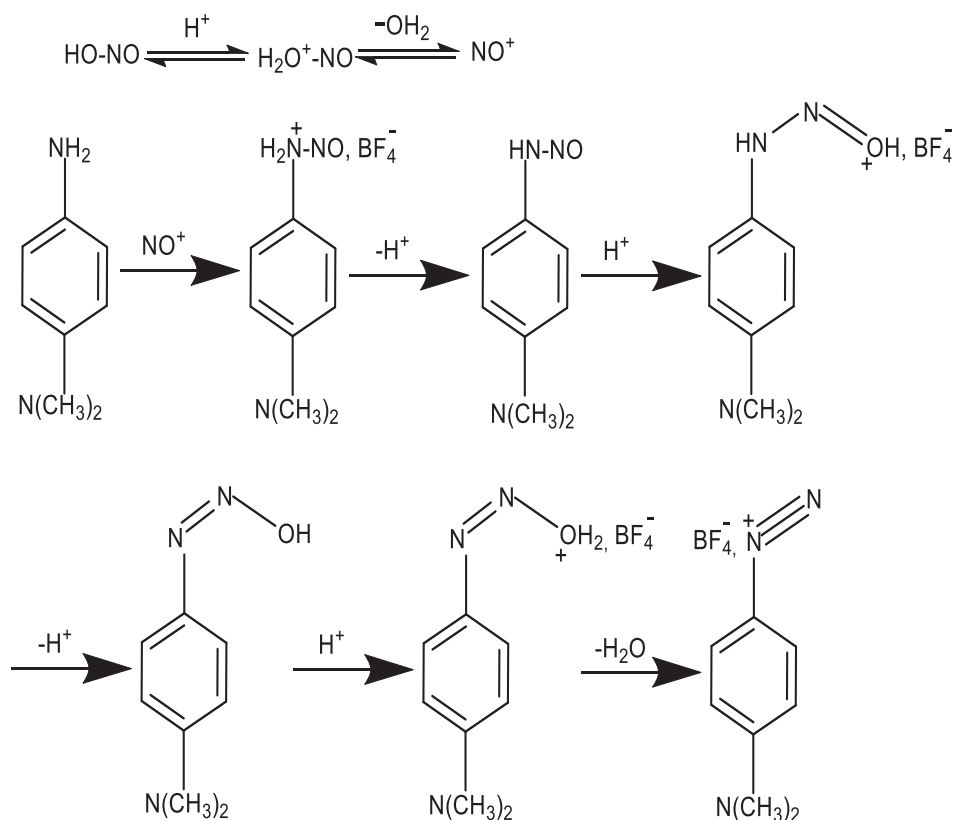


Figure VI.3. Schéma des différentes étapes de Synthèse du sel de Diazonium.

Le tétrafluoroborate de diazonium obtenu avec un rendement 70 % a été caractérisé par le FTIR (KBr,  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ), (Figure VI.4): 3745 ; 3467 ; 3174 ; 2703 ; 2163 ; 1500 ; 1452 ; 1423 ; 1393 ; 1123 ; 1052 ; 934 ; 827 ; 522 ; 508.

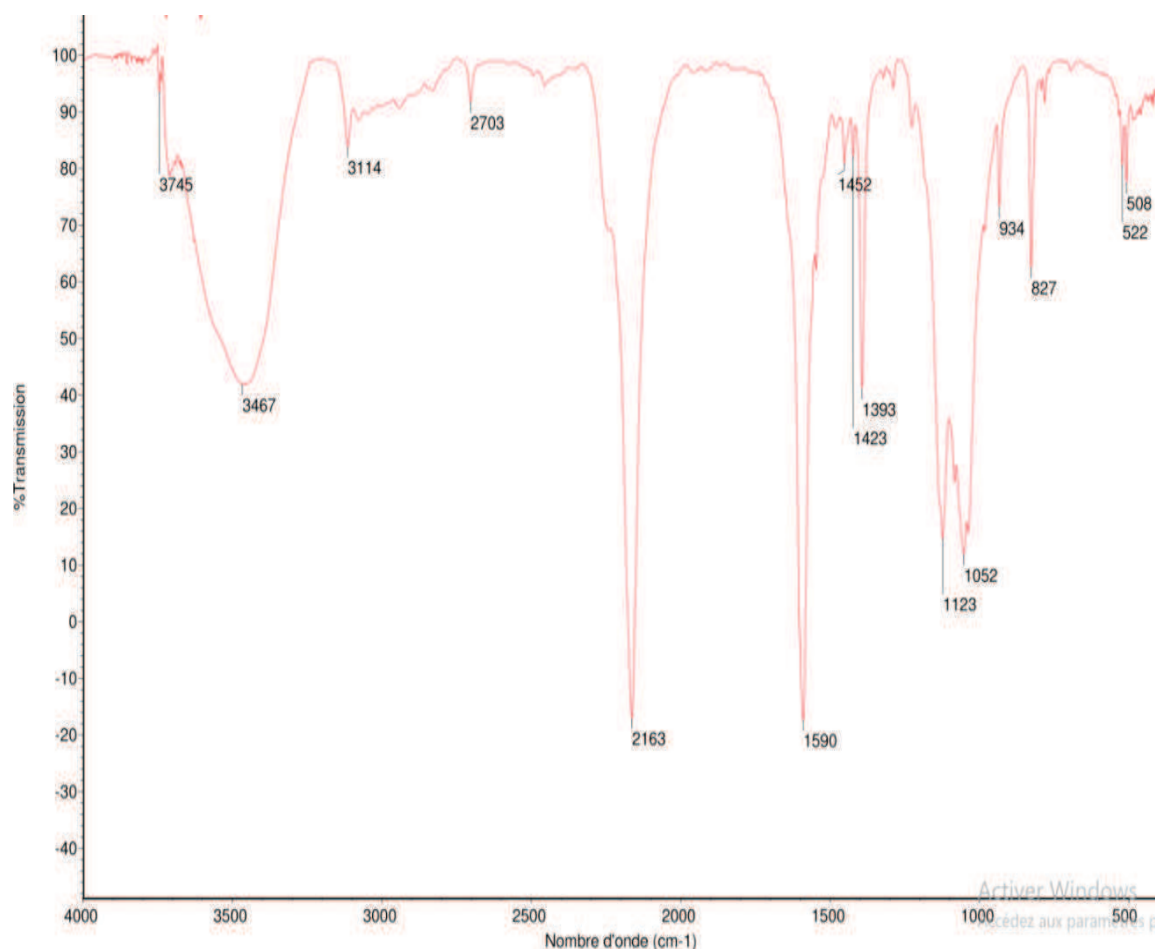
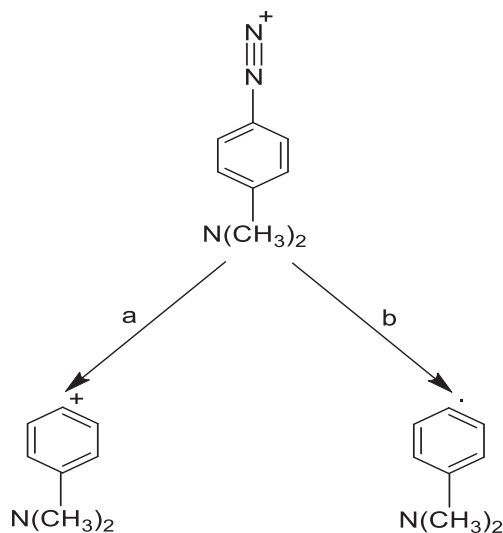


Figure VI.4. Spectre IR du sel de Diazonium.

## II.2. PREPARATION DE LA MMT-DMA

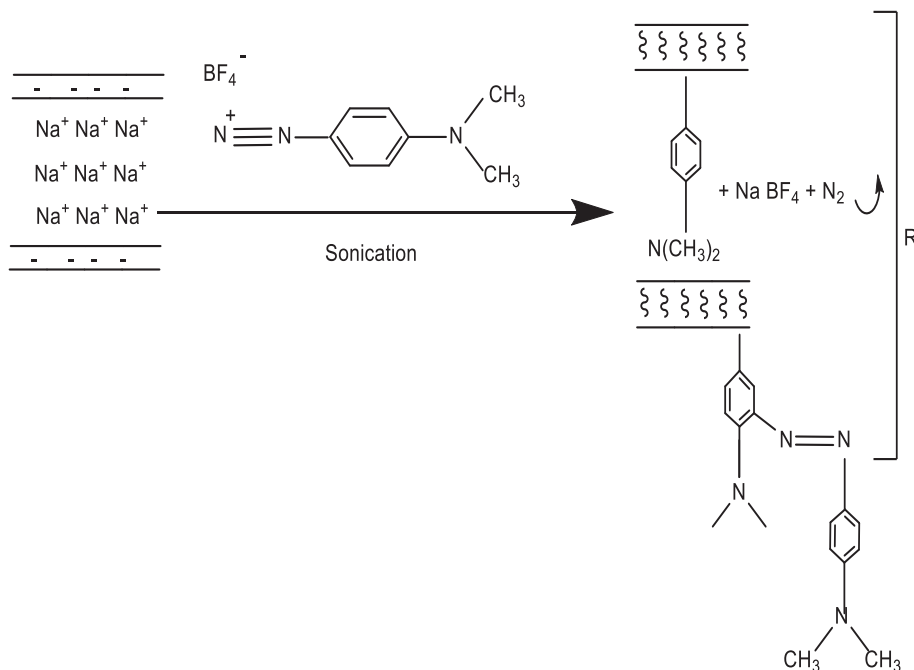
Le traitement organophile d'une montmorillonite le plus utilisé pour obtenir une organobentonite est l'échange cationique inorganiques  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  initialement présents dans l'espace interfoliaire par des sels organiques. Le processus d'échange du cation métallique  $\text{Na}^+$  par cations organiques est très convoité dans la chimie des polymères. Les organoargiles obtenues présentent un double rôle d'agent intercalant et d'initiateur de photopolymérisation. L'organo-Montmorillonite MMT-DMA est obtenue par le couplage du sel du diazonium du N, N-diméthylaniline et de la Cloisite  $\text{Na}^+$ . L'importance du rôle du sel de l'aryl diazonium n'a été reconnu que depuis la découverte de la liaison covalente à l'interface substrat-aryl par les pionniers Jean Pinson et ses collaborateurs en 1992 [11-13].

Les cations diazonium de bons groupements partant ( $N_2^+$  est un groupement fortement attracteur), peuvent être mis en jeu dans de réactions de substitution. Au cours de la sonication le sel subit une dédiazotation en présence du réducteur  $NaBF_4$  [14, 15] perte d'une molécule de  $N_2$  qui peut engendrer soit un cation, soit un radical aryle (Figure VI.5).



**Figure VI.5.** Schéma de diazotation.

Le greffage de la Cloisite  $Na^+$  par le sel de diazonium est illustré par le schéma de la Figure VI.6.



**Figure VI.6.** Schéma de synthèse du MMT-DMA.

La substitution du cation  $\text{Na}^+$  par le cation aryle est réalisée en milieu aqueux, la présence de l'eau provoque le gonflement de la bentonite, ce qui facilite l'insertion des cations entre les feuillets et rend la bentonite organophile.

D'autre part le cation organique est plus gros que les cations alcalins donc il occupe plus de volume, la tête polaire s'accroche à la surface du feuillet et la queue reste libre, ce qui se traduit par un écartement des feuillets donc une augmentation de l'espace interfoliaire. La MMT-DMA avec la présence du N,N-diméthyl aniline, peut fournir des fonctionnalités de surface réactives capables d'initier la croissance de polymères. Cette structure est mise en évidence par les caractérisations FTIR, DRX, RMN, MEB, UV-Vis et DSC couplé à l'ATG.

Le protocole expérimental de la synthèse du MMT-DMA est décrit dans la partie expérimentale.

### **III. CARACTERISATION DU MMT-DMA**

#### **III.1. CARACTERISATION PAR FTIR**

Pour mettre en évidence la présence des groupes aryles à la surface des particules de la MMT- $\text{Na}^+$ , nous avons effectué dans un premier temps une spectroscopie infrarouge IR sur une plage spectrale de résolution de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

En comparaison avec la MMT- $\text{Na}^+$  (Figure VI.7), nous observons l'apparition le pic de très faible intensité à 2153  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à un résidu de sel de diazonium  $\text{N}_2^+$  et des bandes de vibration du groupement aryle à 3000, 2900, 1564, 1392 et 1240  $\text{cm}^{-1}$  attribuées respectivement à  $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-H}$ ,  $\text{C}_{\text{alkyl}}\text{-H}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{CH}_3$  et  $\text{C}_{\text{aryl}}\text{-N}$ .

Le cation aryle obtenu, stabilisé par le groupement électron donneur N,N-diméthylamine, se fixe non seulement à la surface de la MMT  $\text{Na}^+$  mais il peut également se greffer sur le groupement amino phényle en position  $\alpha$  par rapport au groupement amino pour donner des polyphénylènes. Ce phénomène peut être mis en évidence par la RMN. L'argile minérale est également détectée aux environs de 1176.11-993.95  $\text{cm}^{-1}$ , 1033.44  $\text{cm}^{-1}$  et 500-600  $\text{cm}^{-1}$  correspondant respectivement au siloxane Si-O-Si, Si-O- et Si-O-Al, vibrations similaires à celles du MMT- $\text{Na}^+$ .

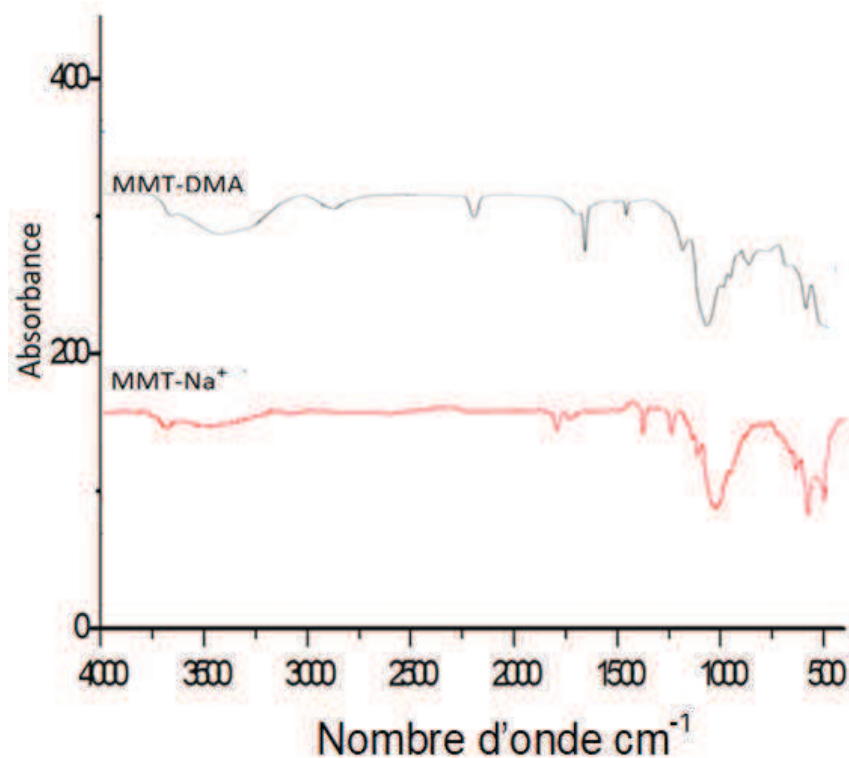


Figure VI.7. Spectre IR de la MMT-DMA.

Ces résultats sont analogues à ceux donnés par Salmi et ses collaborateurs [16]. En conclusion l'existence de ces bandes de vibrations en IR, indique que l'échange cationique a eu lieu.

### III.2. CARACTERISATION PAR DRX

Le spectre DRX donné par la Figure (VI.8) illustre les angles de diffraction de la Cloisite MMT- $\text{Na}^+$  et la Cloisite modifiée MMT-DMA. Le diagramme DRX d'un échantillon de l'argile greffée est décalé vers les angles faibles. La MMT- $\text{Na}^+$  présente quatre pics qu'on retrouve dans la MMT-DMA (Figure VI.8). Les espacements interfoliaires du pic le plus intense du MMT,  $\text{Na}^+$  et du MMT-DMA calculés par la relation de Bragg sont donnés dans le Tableau VI.1. L'augmentation de l'espace interfoliaire de la Cloisite MMT-DMA est attribuée à l'intercalation de la N, N-diméthylaniline à l'intérieur des feuillets de la silicalite [17].



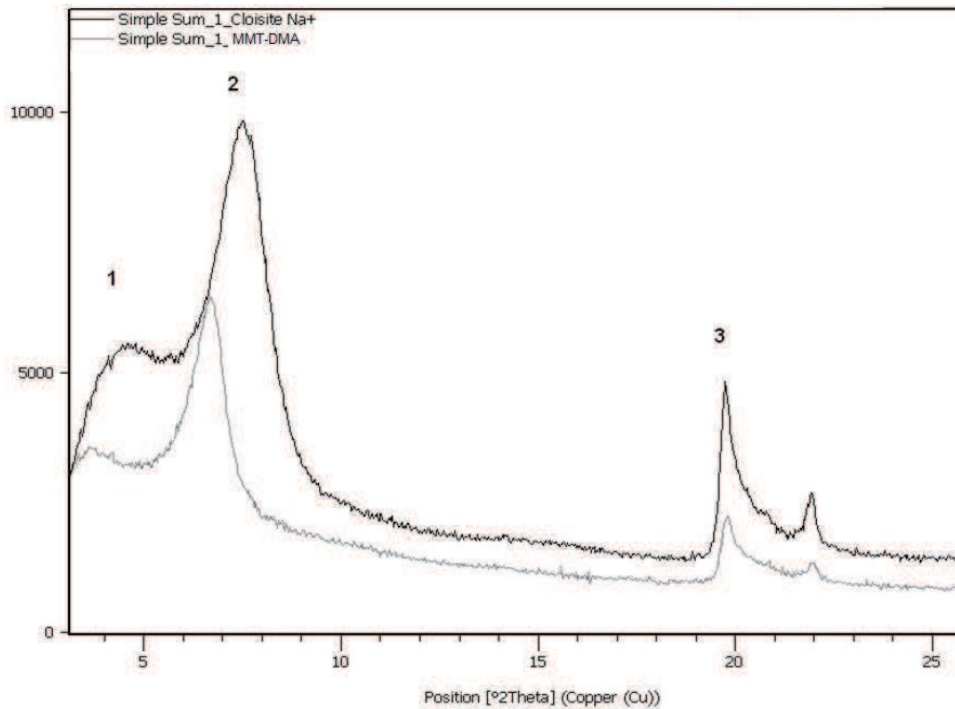


Figure VI.8. Diffractogramme DRX du la MMT- $\text{Na}^+$  et MMT-DMA.

L'intensité des pics de diffraction a diminué de moitié. Ce phénomène est dû à une bonne compatibilité entre l'argile et le greffon organique, ce qui provoque un désordre de la structure de la silicalite lamellaire [18, 19].

D'autre part la présence des pics élargies à la base dans le diffractogramme DRX, indiquent un certain niveau de réduction des feuillets d'argile qui se traduit par une exfoliation partielle.

Par conséquent, à partir de ces caractérisations, la coexistence des empilements d'argile exfoliés et intercalés est attribuée à la MMT-DMA [20].

La taille des cristallites  $D(\text{nm})$  est donnée par la relation de Deby Scherrer (2) [21, 22] à partir des pics de diffraction  $d_{001}$  et la largeur  $\beta$  à mi-hauteur (FWHM) de ces pics (Tableau V.1).

$$D = k \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta \quad (2) \quad \text{avec } k=0,89, \lambda= 1,06 \text{ \AA}$$

Le Tableau VI.1 représente les pics de diffraction  $2\theta$ ,  $d_{001}$ -espacements,  $\Delta d_{001}$  espacements de MMT- $\text{Na}^+$ , MMT-DMA, des nanocomposites poly (AL-co-CL) et tailles des cristallites D.

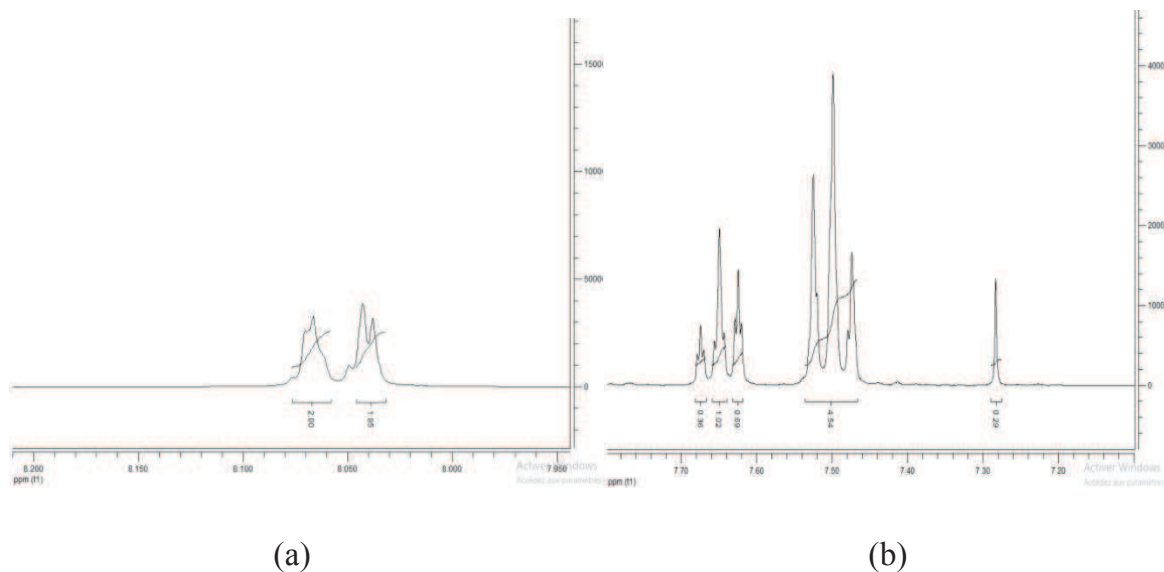
**Tableau VI.1.** Pics de diffraction  $2\theta$ ,  $d_{001}$ -espacements,  $\Delta d_{001}$  espacements de MMT- $\text{Na}^+$ , MMT-DMA, des nanocomposites poly (AL-co-CL) et tailles des cristallites D.

Matériels	MMT- $\text{Na}^+$	MMT-DMA	Poly(AL-co-CL)
$2\theta(^{\circ})$	4.5	3.6	3.0
$d_{001}(\text{ \AA})$	18.397	24.531	29.434
$\Delta d(\text{nm})$	—	6.134	5.303
D(nm)	3.611	5.29	4.41

La valeur de cristallinité du MMT-DMA calculée à partir des pics  $d_{001}$ , est de 61%, ce qui est confirmé par la plus faible intensité obtenue à partir du DRX.

### III.3. CARACTERISATION PAR RMN

La présence du groupement N,N-diméthylaniline est mise en évidence par la RMN du proton H1 et du carbone  $^{13}\text{C}$  du mélange du nanocomposite Poly(AL-co-CL)/MMT-DMA. Nous donnons le spectre du fragment extrait du spectre de la Figure VI.9 de RMN du nanocomposite.

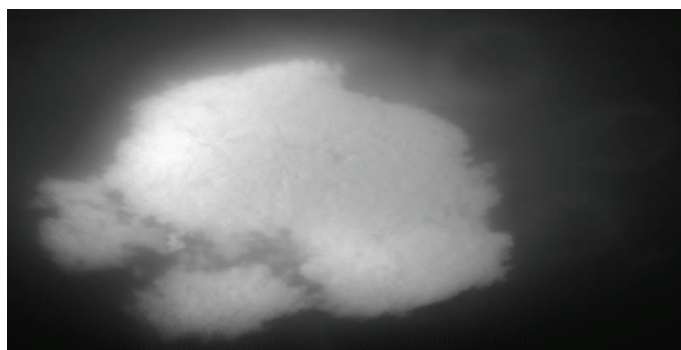


**Figure VI.9.** Fragments des spectres RMN  $^1\text{H}$  extrait du spectre RMN du Poly (AL-co-CL)/MMT-DMA.

Les pics situés dans l'intervalle 8.00-8.10ppm(a) correspondent aux protons du phényle para substitué et ceux dans l'intervalle (7.40-7.70ppm) aux protons du phényle 1,3,4 substitués (b). En ce qui concerne le carbone 13, les déplacements chimiques situés dans la zone 147ppm ( $\text{C}_{\text{aryl-N}}$ ), 134.32, 129.75, 128.86 ppm sont attribués au fragment aryle. Ces résultats nous éclairent quant à la structure de la MMT-DMA (Figure VI.1).

### III.4. CARACTERISATION PAR MEB

Pour accéder au résultat de notre synthèse, nous donnons l'image d'abord de la particule de Cloisite  $\text{Na}^+$  et les organoparticules par MEB (Figure VI.10 et 11).



**Figure VI.10.** Image MEB de la Cloisite  $\text{Na}^+$ .



**Figure VI.11.** Image MEB de la MMT-DMA.

Par comparaison de leurs images MEB nous observons des feuillets de nanoparticules parallèles recouverts d'une couche blanchâtre et quelques espaces vides (noirs) pour la MMT-DMA. Le matériau est partiellement exfolié.

### **III.5. COMPOSITION CHIMIQUE**

Les pourcentages atomiques donnés par l'analyse EDX des particules MMT-Na<sup>+</sup> et MMT-DMA, indiqués dans le tableau VI.2, montrent la diminution des ions Na<sup>+</sup>, l'augmentation du carbone et de l'azote. Ces deux derniers éléments proviennent essentiellement du DMA. Les rapports Si/Al sont similaires dans les deux structures, ce qui signifie que les feuillets aluminosilicates ne sont pas chimiquement modifiés. Le Tableau VI.2 représente la composition chimique de la MMT-Na<sup>+</sup> et la MMT-DMA.

**Tableau VI.2.** Composition chimique de la MMT-Na<sup>+</sup> et la MMT-DMA

Matériels	C	O	Na	N	Mg	Al	Si	Fe	Si/Al
MMT Na <sup>+</sup>	18.80	58.80	1.30	00.00	0.80	6.60	15.10	1.10	02.20
MMT-DMA	28.20	38.70	0.40	8.30	0.60	6.60	14.00	1.60	02.18

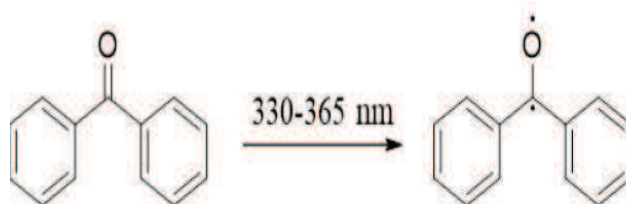
En conclusion les différentes caractérisations nous éclairent sur la structure de la MMT-DMA donnée par le Figure VI.1.

#### IV. SYNTHÈSE DES NANOCOMPOSITES A BASE DE MMT-DMA

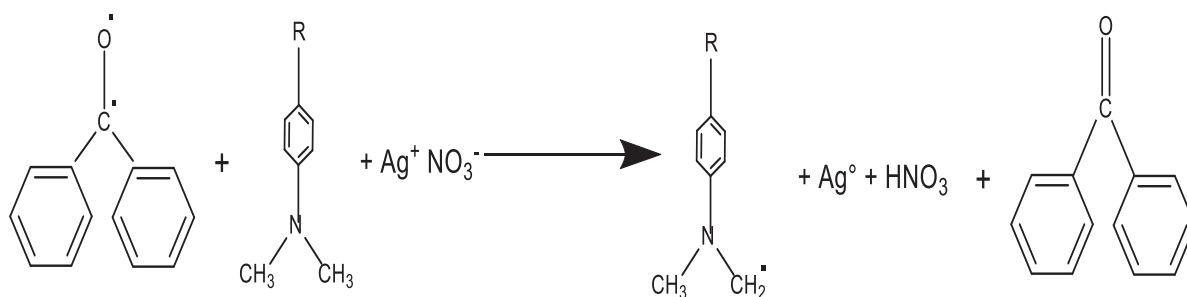
Dans le milieu réactionnel, la polymérisation de réticulation photo-déclenchée in situ donne une morphologie exfoliée des couches silicalites [23] et subit plusieurs séquences. Un photo-initiateur est utilisé pour absorber le rayonnement UV et générer lors du clivage ou lors de la réaction intermoléculaire les espèces réactives, les radicaux libres qui peuvent initier la réaction.

Le choix de la benzophénone comme initiateur de radicaux, molécule robuste chimiquement, active à certaines longueurs d'ondes est dû à sa stabilité à l'illumination ambiante et à son activité sous des longueurs d'onde qui n'endommagent pas la majorité des biomolécules [24, 25].

- La benzophénone subit sous les rayonnements UV une excitation, qui génère la formation d'un 1,2 diradical.



- Arrachement de l'atome d'hydrogène du N-méthyle du MMT-DMA par le diradical suivie d'une réduction du cation  $\text{Ag}^+$ .



En plus du radical nanoparticule méthylène, le radical cétyl (benzylhydroxyl)  $(C_6H_5)_2 C^* - O - H$  est présent dans ce mécanisme. Parmi ces deux radicaux, le radical nanoparticule méthylène jouit d'une stabilité meilleure, grâce à l'effet électron-donneur du groupement amino [26, 27]. Il servira d'initiateur dans la photopolymérisation. Le radical benzyl hydroxyl moins stable, réduit les ions  $Ag^+$  en métal neutre  $Ag^0$  [28] en sacrifiant l'électron célibataire. Le carbocation qui en résulte, est stabilisé par le départ du proton et le benzyl hydroxyl retourne à son état origine, la benzophénone [29].



Différentes séquences de photopolymérisation peuvent intervenir dans ce mélange de deux monomères : deux schémas réactionnels se présentent: une homopolymérisation qui conduit à deux nanocomposites PLA/MMT-DMA et PCL/MMT-DMA et une co-polymérisation qui se traduit par la formation du Poly (AL-co-CL)MMT-DMA.

#### **IV.1. HOMOPOLYMERISATION DU PLA/MMT-DMA**

Le schéma réactionnel (Figure VI.12), illustre les différentes étapes de photopolymérisation de l'acide lactique. Le mécanisme proposé, débute dans une première étape par une attaque radicalaire du  $N-CH_2$  du site actif du monomère acide lactique avec la formation d'un intermédiaire fonctionnalisé MMT-DMA- acide lactique. Il s'en suit une réduction de  $Ag^+$  en  $Ag^0$  et formation de  $HNO_3$ .

L'amorçage de la polymérisation se fait par une catalyse acide ( $HNO_3$ ) avec l'attaque de l'intermédiaire MMT-DMA-acide lactique par l'extrémité terminale OH d'un monomère, ce qui conduit à un ester et la propagation continues pour aboutir à un nanocomposite.

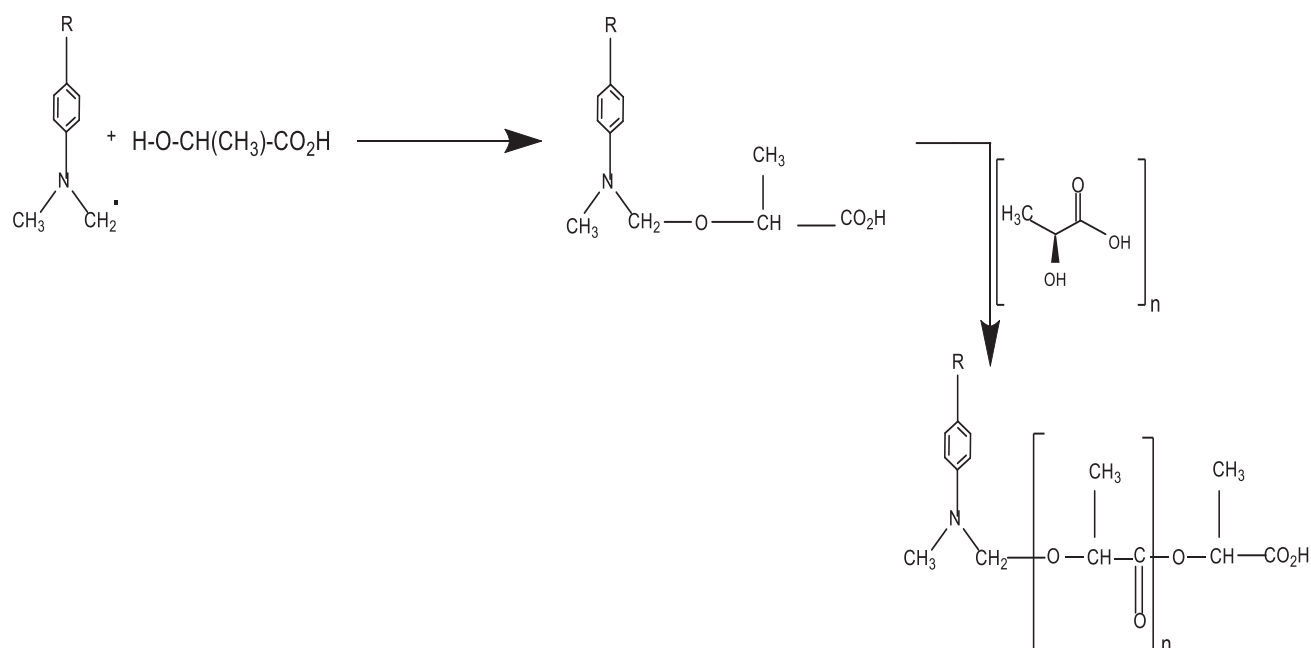


Figure VI.12. Schéma de photopolymérisation du PLA/MMT-DMA.

#### IV.2. HOMOPOLYMERISATION DU PCL/MMT-DMA

La grande polarité de la fonction lactone et la tension du cycle confèrent à la  $\epsilon$ -caprolactone une réactivité particulière dans le processus de polymérisation radicalaire par ouverture de cycle (POC).

L'ouverture du cycle peut se faire selon la rupture O-aryl (avec les nucléophiles durs) et selon O-alkyl (avec les nucléophile mous). Le mécanisme de la réaction est illustré par le schéma de la Figure VI.13.

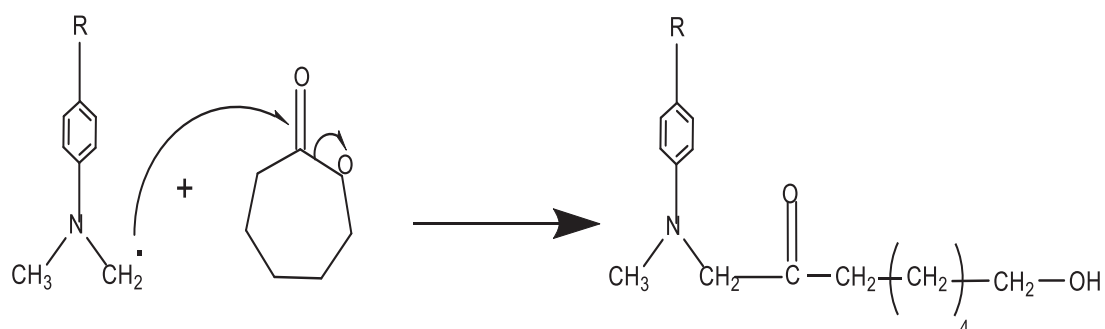
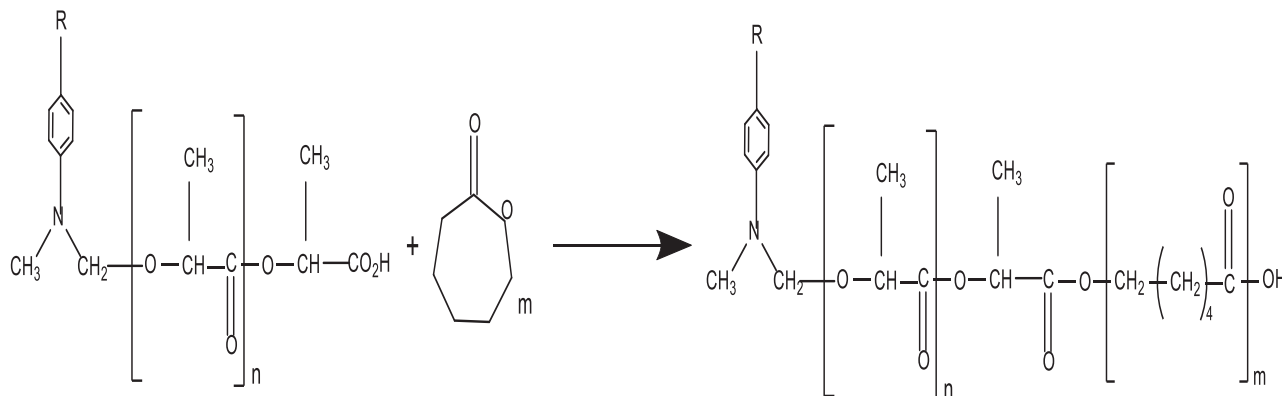


Figure VI.13. Schéma de photopolymérisation du PCL/MMT-DMA.

### IV.3. COPOLYMERISATION

La présence de l'acide peut conduire à une copolymérisation par estérification entre PLA/MMT-DMA et la  $\epsilon$ -caprolactone (Figure VI.14).



**Figure VI.14.** Schéma de photopolymérisation du Poly (AL-co-CL)/MMT-DMA.

Cette réaction se traduit par une miscibilité entre les deux polymères PLA et PCL.

Le mécanisme va être élucidé par les différentes caractérisations: FTIR, RMN, UV-Visible, DRX, ATG et DSC.

Les protocoles expérimentaux des synthèses PCL/MMT-DMA, PLA/MMT-DMA, Poly (AL-co-CL) /MMT-DMA sont décrits dans la partie expérimentale.

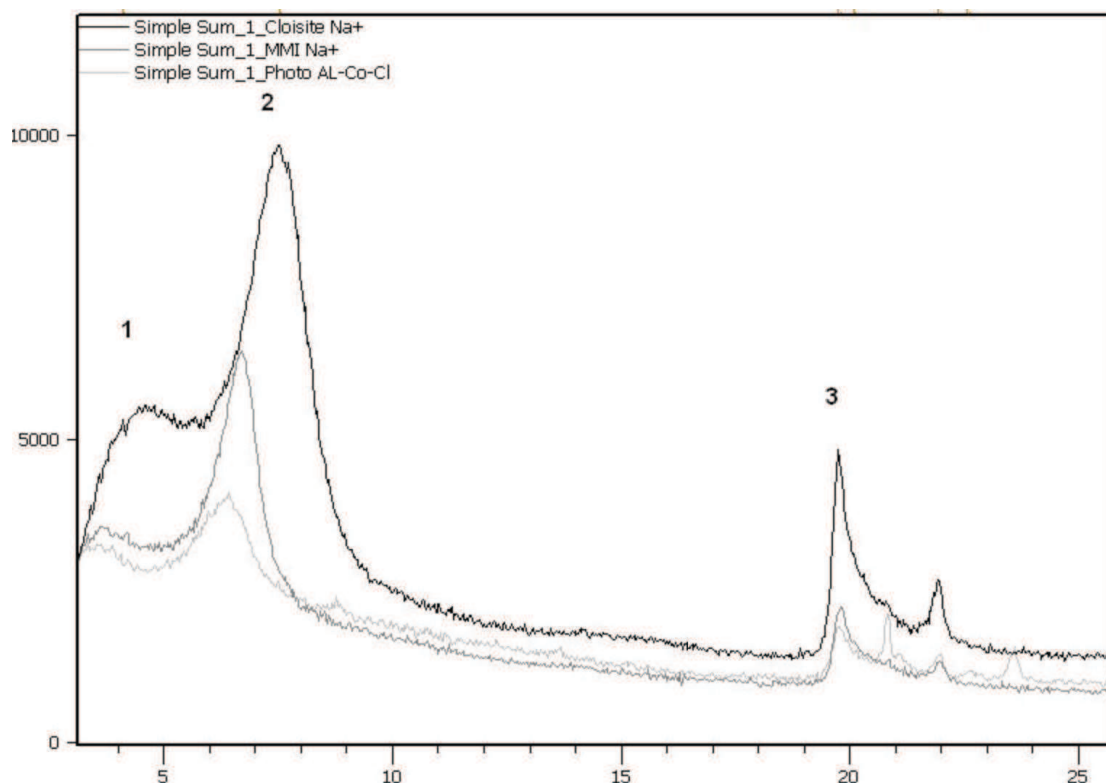
## V. CARACTERISATIONS DES NANOCOMPOSITES

### V.1. CARACTERISATION PAR DRX

Les diffractogrammes DRX du MMT-DMA et du Poly (AL-co-CL) sont donnés par la Figure VI.15.



En comparaison avec le diffractogramme du MMT-DMA, nous observons un léger décalage des lignes de base des pics  $d_{001}$  et  $d_{002}$  avec un élargissement à la base, ce qui se traduit par le même phénomène de réduction des feuillets d'argile par pile dans la matrice polymères due à l'interaction entre la MMT-DMA et le poly(AL-co-CL), ce qui suggère une exfoliation partielle [30].



**Figure VI.15.** Diffractogramme DRX du Poly (AL-co-CL)/MMT-DMA.

En conclusion, la coexistence des empilements d'argile exfoliée et intercalée comme pour les nanoparticules MMT-DMA est également observé dans la structure des nanocomposites Poly(AL-co-CL)/MMT-DMA.

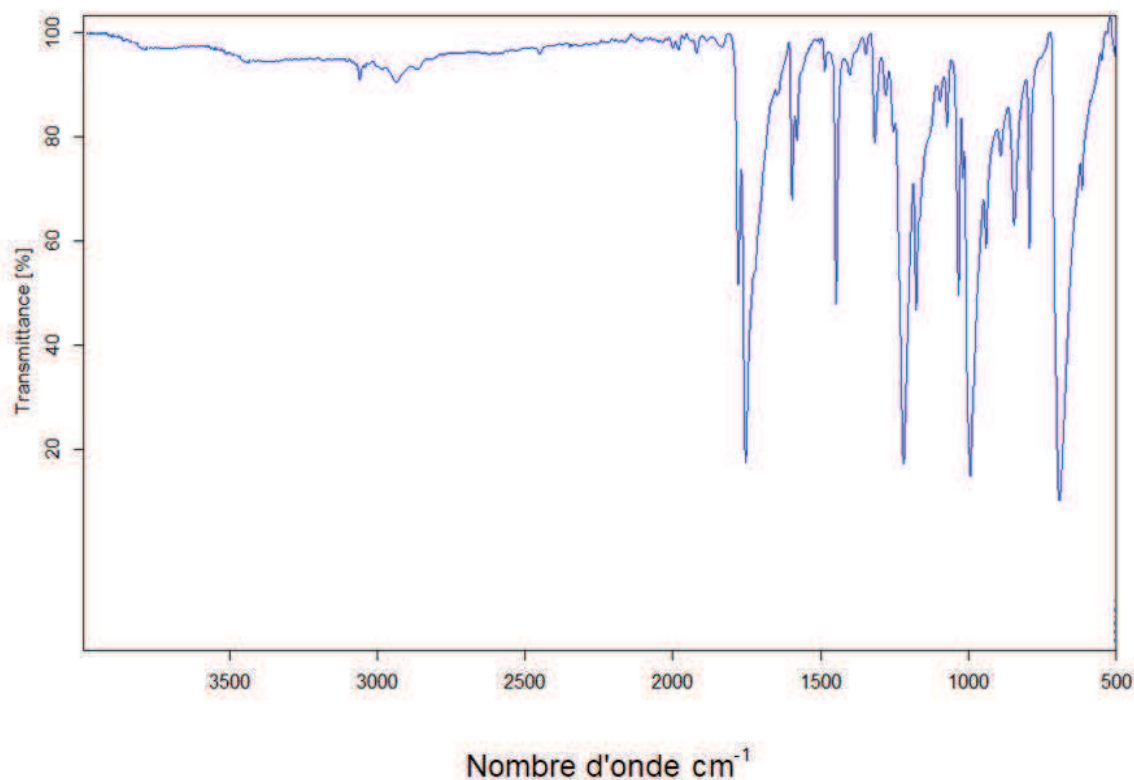
De plus, l'intensité de ce pic est moins prononcée dans le nanocomposite compatibilisé, ce qui favorise l'interaction interfaciale améliorée entre les plaquettes de l'organoargile et les molécules Poly (LA-co-CL). Cela peut être dû à l'interaction covalente entre l'argile MMT  $\text{Na}^+$  et le DMA.

Comme le montre le diffractogramme, la structure cristalline du fragment PCL est détectée à  $2\theta = 21 ; 22,75 ; 23,80$  nm correspondant respectivement aux plans (110), (200), ce qui dénotent que la structure orthorombique de la PCL [31] reste inchangée. L'intensité des pics est faible. D'autre part les distances interfoliaires sont proches. Ceci peut être dû à la structure du copolymère, probablement une structure en chaînes horizontales par rapport aux feuillets de l'argile minérale. Ces résultats reflètent une compatibilité entre la MMT-DMA et la PCL.

## V.2. CARACTERISATION PAR FTIR

La présence du MMT-DMA, dans le spectre IR du nanocomposite Poly(AL-co-CL)/MMT-DMA (Figure VI.16), est confirmée par les liaisons vibrationnelles telles que le  $C_{\text{arom.}}-H$  et le  $C_{\text{aliph.}}-H$  à  $3074,64 \text{ cm}^{-1}$  et  $2935,53 \text{ cm}^{-1}$  et le  $C_{\text{aliph.}}-H(CH_3, CH_2)$  est observé à  $2863,76 \text{ cm}^{-1}$ .

Les vibrations  $C=C$  sont détectées à  $1596,51 ; 1580,60 \text{ cm}^{-1}$  et la liaison d'étirement du  $CH_3$  est observée à  $1400,99 \text{ cm}^{-1}$ .



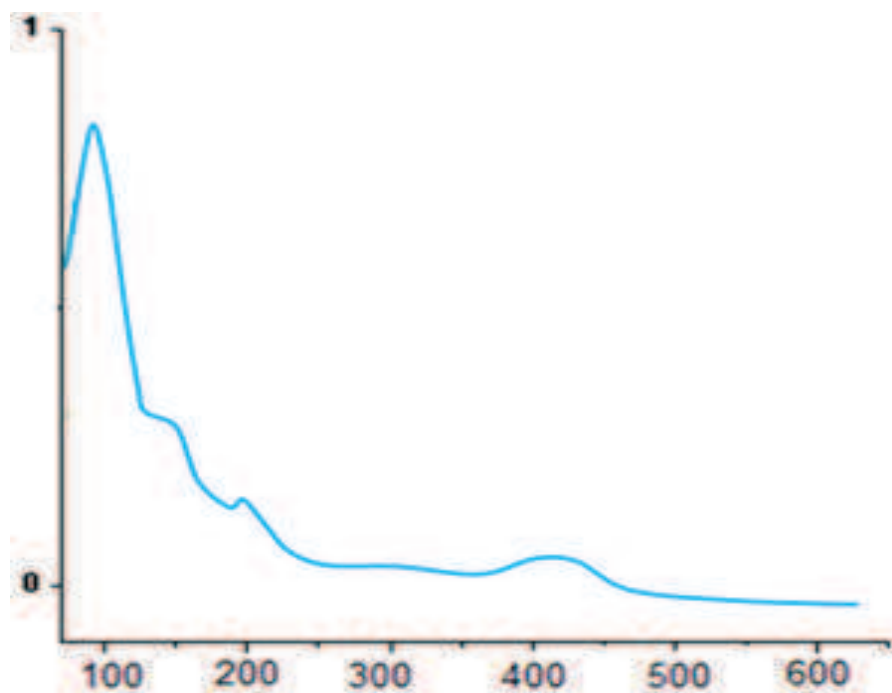
**Figure VI.16.** Spectre IR du Poly(LA-co-CL)/ MMT-DMA.

La présence de N=N est détectée à  $1447,68\text{cm}^{-1}$  par contre on note l'absence d'espèces de diazonium ( $\text{N}\equiv\text{N}^+$ ) à  $2153\text{ cm}^{-1}$ . Deux liaisons d'élongation C-N, C-O ester et C-O éther apparaissent à  $1279,26$  ;  $1254,01\text{ cm}^{-1}$  et  $1219\text{ cm}^{-1}$  Le matériau minéral est détecté aux environs de  $1176,11$  ;  $993,95\text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si) ;  $1033,44\text{ cm}^{-1}$  (Si-O-) et  $500, 600\text{ cm}^{-1}$  à (Si-O-Al). Ces résultats indiquent la présence de MMT-DMA [29].

Les fonctions carbonyles C=O des fragments PLA et PCL sont observés à  $1753,71$  et  $1779,30\text{ cm}^{-1}$ . Avec ces caractérisations nous pouvons confirmer la présence dans ce nanocomposite, la MMT-DMA, le PCL et le PLA dans ce matériau

### V.3. CARACTERISATION PAR UV-VISIBLE

En plus des transitions  $\pi - \pi^*$  et  $n - \pi^*$  observées dans la MMT-DMA, une bande aux environs de  $410\text{-}420\text{nm}$  est détectée. Cette bande est due à la présence de  $\text{Ag}^{\circ}$  [32, 33] (Figure VI.17).



**Figure VI.17.** Spectre UV du Poly(AL-co-CL)/ MMT-DMA.

#### **V.4. ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE**

La stabilité thermique du bionanocomposite est examinée par ATG à 20°C sous atmosphère inerte (Figure VI.18), il est rapporté dans la littérature que la présence d'un échantillon inorganique dans des matériaux organiques, améliore la stabilité thermique.

Le thermogramme du nanocomposite montre que la dégradation s'effectue en quatre étapes :

- La première perte de masse de 24,58% observée entre 49,74 et 215,59 °C, perte de masse importante, correspond à une perte d'eau présente à la surface du matériau et/ou de produits volatiles et de monomères qui n'ont pas réagi.
- La deuxième perte de masse de 4,07 % entre 257,29 et 389,46 °C. Cette zone de décomposition des fragments PCL et PLA révèle l'existence du poly(AL-co-CL) [34].
- La troisième zone de 604,21 à 758,60°C avec une perte de masse de 2,26 %, correspond à une pyrolyse, oxydation en CO, CO<sub>2</sub>.
- La quatrième zone de 900 à 1017°C avec une perte de masse de 6,85 % correspond à la destruction de l'argile.

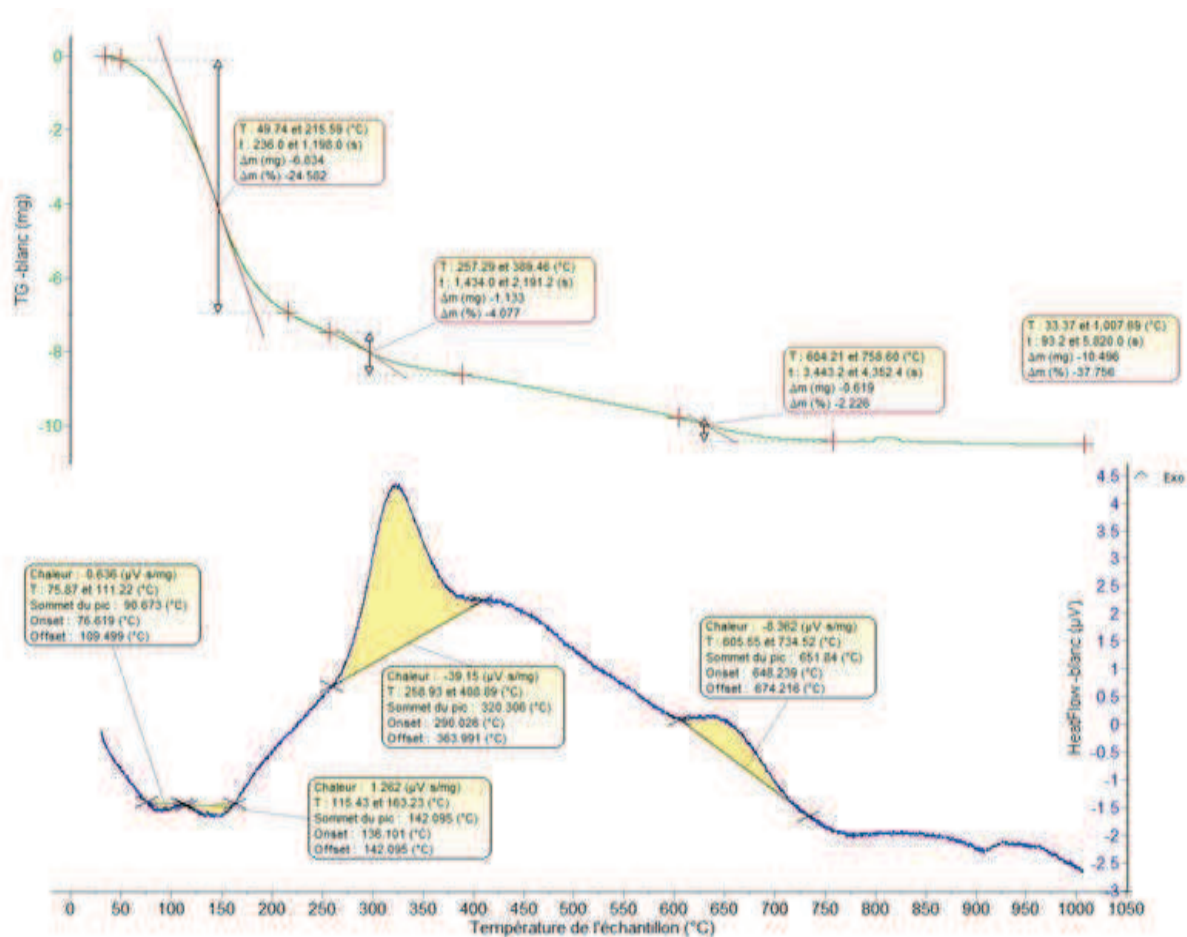


Figure VI.18. Thermogravimétrie du nanocomposite.

Le thermogramme DSC montre l'absence du profil exothermique de la température de la cristallinité.

Ceci est probablement dû à une forte interaction entre les feuillets de l'organoargile et le poly(AL-co-CL) qui diminue l'arrangement ou la mobilité des chaînes carbonées et probablement cette température est plus faible que celle de la PCL et également à la présence d'une certaine quantité de PLA amorphe [35].

Le thermogramme du nanocomposite montre que la dégradation s'effectue en quatre étapes :

Deux pics endothermiques, étalés et de faibles intensités sont observés.

•Le premier pic commence à 75,67°C pour finir à 111,22°C avec un  $\Delta H$  de 0,636  $\mu V.s/mg$ . Cette phase d'intensité légèrement plus faible est attribuée à la température  $T_g$  de transition vitreuse.

•Le deuxième pic plus large et légèrement plus intense commence à 115,43 pour finir à 163,23 °C avec un  $\Delta H$  de 1,262  $\mu V.s/mg$ . Cette phase est attribuée à la température de fusion du nanocomposite. Deux zones exothermiques, zones de décomposition, sont relevées.

Une première zone de décomposition qui commence à 258,93°C avec une décomposition lente jusqu'au maximum de dégradation à 320,306°C avec un  $\Delta H = -39,15 \mu V.s/mg$ . Au-delà de cette température, la dégradation est rapide jusqu'à la fin détectée à 408,89 °C. Cette zone correspond à la décomposition du nanocomposite.

La deuxième zone exothermique 605,55-734,52°C, avec un  $\Delta H$  de -6,36  $V\mu V.s/mg$  correspond à une pyrolyse oxydation, nous remarquons la présence d'une zone exothermique aux environs de 800-1000°C correspondant à la destruction de la structure du matériau minéral.

Les caractéristiques données par l'ATG sont similaires à celles de la DSC. En conclusion la présence d'une seule température de fusion et une température de transition est la preuve d'un seul produit.

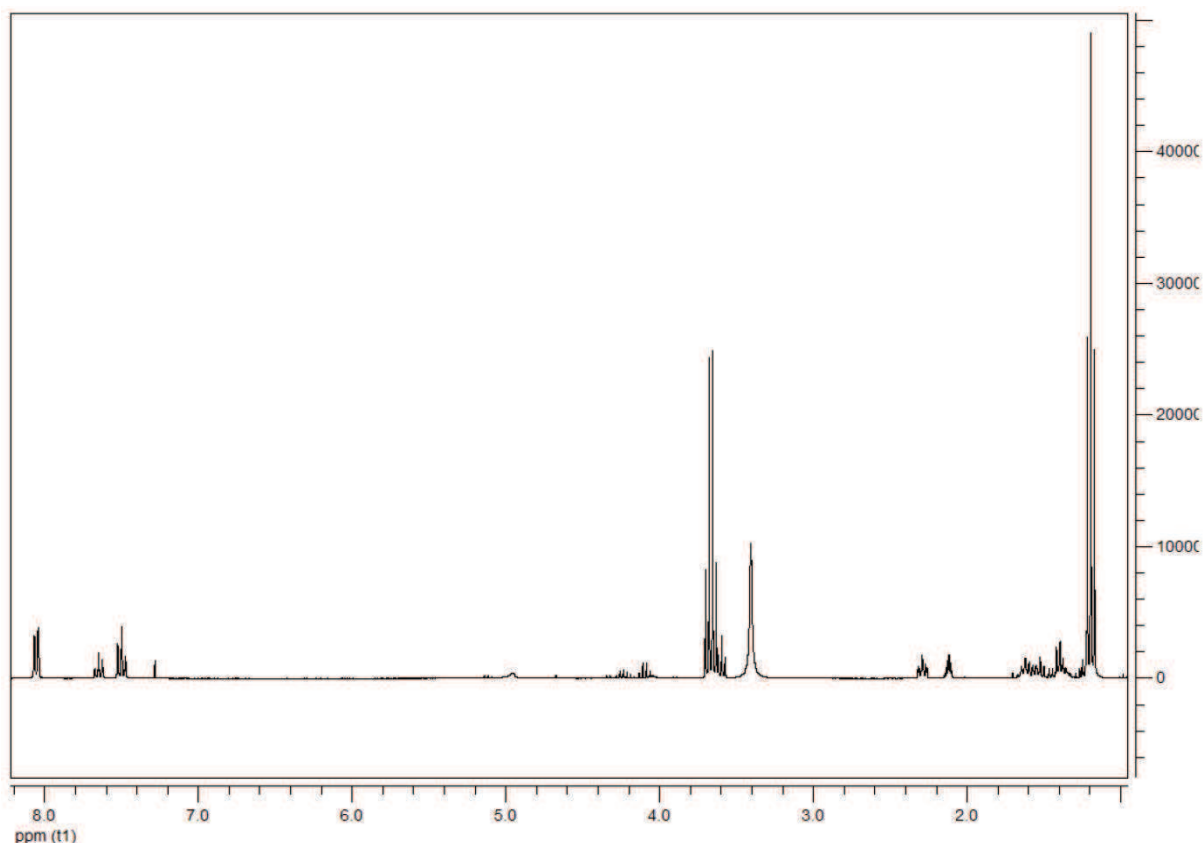
## V.5. CARACTERISATION PAR RMN

Sur le spectre RMN du proton (Figure VI.19), les fragments aryles sont détectés dans la zone 7.5- 8.4ppm, ce qui révèle comme nous l'avons mentionné plus haut, la présence de la MMT-DMA. Les signaux à 4,25ppm (q,  $J=6,7$  Hz), 4,10ppm(q, $J=7$ Hz) plus déblindés, correspondent aux protons des méthylènes N-CH<sub>2</sub>-O-CH- et N-CH<sub>2</sub>-C(O), il faut signaler que les protons portés par un carbone adjacent à un hétéroatome ne sont pas équivalents. Les protons du polyester méthylène dans l'unité répétitif du PCL sont observés à 2,29ppm pour le H $\alpha$ , C(O) — O-CH<sub>2</sub> et les pour les protons H $\beta$ , H $\gamma$ , H $\delta$  et H $\beta$ t, H $\gamma$ t, H $\delta$ t autour de 1,36-1,20ppm [C(O)-C $\alpha$ -CH<sub>2</sub>— CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>-C $\epsilon$ -].

D'autre part le signal présent à 3,65ppm sous forme de triplet correspond au proton en  $\alpha$  d'un hydroxyle  $\text{CH}_2\text{-O-}$  en fin de chaîne du PCL.

Les signaux à 5,20 -5,13ppm (q,  $J=7$  Hz) et 1,64(d,  $J=7$ Hz) sont attribués respectivement aux protons méthyniques et méthyliques ( $\text{CH-CH}_3$ ) du fragment PLA.

L'absence du signal aux environs de 3,26 ppm correspondant au  $\text{N-CH}_3$  montre que la réaction a eu lieu au niveau des méthyles.



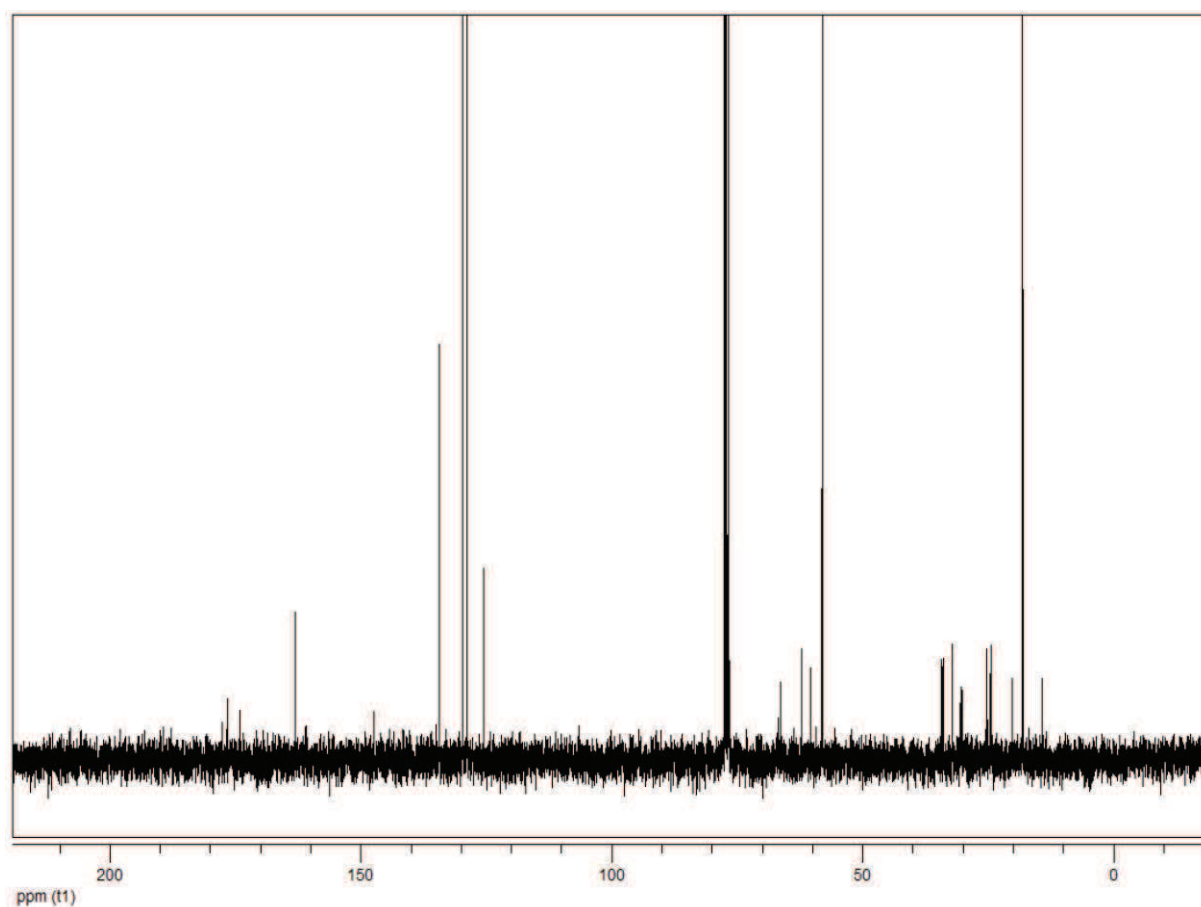
**Figure VI.19.** Spectre  $^1\text{H}$  RMN de la photopolymérisation Poly (Al-co-Cl)/MMT-DMA.

En RMN du  $^{13}\text{C}$ , (Figure VI.20), les signaux observés à 163,11ppm, 176,5 ppm et 174,74 correspondent respectivement aux carbonyles  $\text{C=O}$  des fragments PLA et PCL répétitifs et terminaux. Les signaux correspondant aux carbones du fragment PLA sont détectés aux environs de 69ppm et le méthyle aux environs de 16ppm. Les carbones méthylènes  $\text{N-CH}_2\text{-C(O)}$  et  $\text{N-CH}_2\text{-O-CH}$  sont aux environs de 64 et 66 ppm.

Les signaux caractéristiques au PCL, C $\alpha$  et C $\epsilon$  sont observés aux environs de 30,09-34,22ppm et C $\epsilon$ , C $\beta$ , C $\gamma$  et C $\delta$  aux environs de 24,05-29 ppm.

Les carbones des aryles sont observés aux environs de 149,00(Caryl-N) ; 147,00(Caryl-N), 134,32 ; 129,75 ; 128,86 126,00 ppm.

Ces déplacements chimiques mettent en évidence la présence des deux fragments correspondants à une polymérisation de la  $\epsilon$ .caprolactone et de l'acide lactique.



**Figure VI.20.** Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN de la photopolymérisation Poly (Al-co-Cl)/MMT-DMA.

En utilisant cette stratégie, nous avons synthétisé un matériau hybride avec une fixation covalente dense de biopolymères à la surface de la montmorillonite.



## **VI. CONCLUSION**

Dans ce chapitre, les propriétés thermiques du nanocomposite sont proches de celles des polymères purs. Une faible augmentation de l'espace interfoliaire est observée, on en déduit une faible intercalation des chaînes horizontales de polymères entre les feuillets de l'organoargile et probablement exfoliés.

Cette procédure de fonctionnalisation simple a une grande variété d'applications potentielles dans les sciences de surface et la recherche de matériaux. La décomposition des biopolymères hybrides a légèrement augmentée.

## REFERENCES

- [1] D. Cohn et col « Designing Biodegradable Multiblock PCL/PLA Thermoplastic Elastomers », *Biomaterials*, 26 (15), 2297 -2305, 2005.
- [2] R. Andrews et col « Carbon Nanotube Polymer Composites », *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 8 (1), 31-37, 2004.
- [3] M. Radjiet col, «Nanoclay Modification and Functionalization for Nanocomposites Development : « Effect on The Structural, Morphological, Mechanical, and Rheological Properties», *Nanoclay Reinforced Polymer Composites : Nanocomposites and Bionanocomposites*, 1-34, 2016.
- [4] M. Rajiet col, « Impact of Chemical Treatment and the Manufacturing Process on Mechanical, Thermal, and Rheological Properties of Natural Fibers-Based Composites », In : *Handbook of Composites from Renewable Materials*, 25-225, 2017.
- [5] T. T. Van, « Elaboration de Mousse Nanocomposite Polystyrene/Silicate Lamellaires en Milieu Super Critique » 2007.
- [6] S. Sinha Ray et col, « Polymer/Layered Silicate Nanocomposites : A Review from Preparation to Processing », *Progress in Polymer Science*, 28, 1539-1641,2003.
- [7] M. Rajiet col, « Morphological, Thermal, Mechanical, and Rheological Properties of High Density Polyethylene Reinforced with Illite Clay », *Polymer Composites*, 39 (5), 1522-1533, 2018.
- [8] M. Alexandre et col,« Polymer-Layered Silicalite Nanocomposites : Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials ». *Materials Sciences and Engineering*,28 (1-2), 1-63, 2000.
- [9] J. Espartero et col « NMR, Analysis of Low Molecular Weight Poly (Lactic Acid) », *Macromolecules*, 29 (10), 3535-3539, 1996.
- [10] B. Dhandayuthapani et col « Polymeric Scaffolds in Tissue Engineering Applications, a Review », *International Journal of Polymer Sciences*, 1-19, 2011.
- [11] M.M. Chehimi, « Aryl Diazonium Salt: New Coupling Agents in Polymer and Surface Science », *Weiley*, 2012.
- [12] J. Pinson et col, « Attachment of Organic Layers to Conductive or Semiconductive Surfaces by Reduction of Diazonium Salts », *Chemical Society Reviews*, 34 (5), 429, 2005.
- [13] D. Bélanger et col, « Electrografting : a Powerful Method for Surface Modification », *Chemical Society Reviews*, 40 (7), 3995, 2011.
- [14] R.O.C. Norman et col, « Principles of Organic Synthesis », 2009.

- [15] B.P. Mundy et col, « Name Reactions and Reagents in Organic Synthesis », Wiley Interscience, 2005.
- [16] A. A. Mohamed et col, « Fonctionnalization of Nanomaterials with Aryl Diazonium Salts », *Advances in Colloid and Interface Sciences*, 225, 16-36, 2015.
- [17] B. Wang « Dynamic Rheologie and Morphology of PolyLactide/Organic Monmorillonite Nanocomposites » ; *Journal of Applied Polymer Sciences*, 121 (2), 1032-1039, 2011.
- [18] V. Krikorian, « Poly (L-Lactic Acid)/Layered Silicalite Nanocomposite : Fabrication, Characterization and Properties », *Chemistry of Materials*, 15 (22), 4317-4324, 2003.
- [19] K. Yano, « Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid Film », *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 35 (11), 2289-2294, 1997.
- [20] (a) E. L. Silva et col, « Tecnologia de Obtenção de Argila Organo Sílica Visando sua Utilização Como Adsorvente Para Remoção de Oleo », 1, 2, 2015.
- (b) S. Pavlidou, « A Review on Polymer-Layered Silicalite Nanocomposites », *Progress in Polymer Science*, 33 (12), 1119-1198, 2008.
- [21] P. Cheviron et col, « Starch/Silver Nanocomposite : Effect of Thermal Treatment Temperature on the Morphology, Oxygen and Water Transport Properties », *Carbohydrate Polymers*, 134, 635-645, 2015.
- [22] J. I. Langford, et col, « Scherrer After Sixty Years : A Survey and Some new Results in the Determination of Crystallite Size », *Journal of Applied Crystallography*, 11, 102-113, 1978.
- [23] G. Dorman et col, « The Life of Pi Star : Exploring the Exciting and Forbidden Worlds of the Benzophenone », *Chemical Review*, 116, 15284-15398, 2016.
- [24] M. M. Hassan et col, « Recent Advances in Chemical Biology using Benzophenones and Diazirines as Radical Precursors » *Molecules*, 25 (10), 2285, 2020.
- [25] M. Alexandre et col « Polymer-Layered Silicalite Nanocomposites : Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials ». *Materials Sciences and Engineering*, 28, 1-63, 2000.
- [26] A. C. Hopkinso, « Radical Cations of Amino Acid and Peptides : Structures and Stabilities. Mass Spectrum », *Mass Spectrometry Reviews*, 28 (4), 655-671, 2009.
- [27] P. Campbell et col « The Use of Benzophenone as a Photoaffinity Label, Labeling in P-Benzoyl Phenyl Acetyl Chymotrypsin at Unit Efficiency ». *Photochemistry and Photobiology*, 29 (5), 883-892, 1979.

- [28] A. M. Szymczak et col, « Dyes Derived from 1,4-Naphthoquinone as Initiators for Radical and Cationic Photopolymerisation », *Coloration Technology*, 128 (5), 378-386, 2012.
- [29] S. Y. Lee et col, « Preparation and Characterization of Tapioca Starch- Poly (Lactic Acid) -Cloisite Na<sup>+</sup>Nanocomposite Foams », *Journal of applied Polymer Science*, 110, 2337-2344, 2008.
- [30] S. S. Ray et col, « Biodegradable Polylactide and Its Nanocomposites : Opening a New Dimension for Plastics and Composites », *Macromolecular Rapid Communications*, 24 (14), 815-840, 2003.
- [31] T. M. Wu et col « Crystallization Behavior of Poly (Caprolactone)/Multiwalled Carbon Nanotube Composite », *Journal of Polymer Science, Part B : Polymer Physics*, 44 (3), 598-606. 2006.
- [32] M. B. Ahmed et col, « Synthesis and Characterisation of Silver/Clay Nanocomposites by Chemical Reduction Method », *Journal of Applied Science* 6 (11), 1909-1914, 2009.
- [33] N. Fernanda et col, « Preparation and Characterization of Silver/Organo-Clay Nanocomposites », *Chemical and Materials Engineering*, 2(8), 173-178, 2014.
- [34] S. S. Ray, « Biodegradable Polymers and their Layered Silicate Nanocomposites in Greening the 21st Century Materials World », *Progress in Material Science*, 50 (8), 962-1079, 2005.
- [35] T. Patricio et col, « Fabrication and Characterization of PCL and PCL/PLA Scaffold for Tissue Engineering », *Rapid Prototyping Journal*, 20 (2), 145-156, 2014.

## **CONCLUSION GENERALE**

---

Le travail développé dans cette thèse a mis l'accent sur deux parties principales :

➤ **Synthèse de bio-copolymères catalysés par l'argile protonée, la Mag H<sup>+</sup>.**

Synthèse de biocopolymères à base de  $\epsilon$ -caprolactone, le poly ( $\beta$ -pinène-co-caprolactone), le poly (Acrylamide-co-caprolactone) et Poly (caprolactone-co-Méthylène- $\beta$ -Acrylamide) par ouverture de cycle de la caprolactone (POC).

En milieu acide, nous avons une polymérisation cationique. Différents facteurs Contrôlent la cinétique de synthèse du poly ( $\beta$ -pinène-co-caprolactone). Le rendement de la réaction du copolymère varie dans le même sens que la température, le temps de la réaction, la quantité du catalyseur, et la polarité du solvant. En ce qui concerne la fraction molaire des monomères CL/ $\beta$ pinène, au-delà de 50% la viscosité augmente et la mobilité des réactants diminue donc le rendement de la réaction diminue.

En milieu peroxyde de benzoyle, les deux copolymères fonctionnalisés par l'Acrylamide et le méthylène, N, N'  $\beta$ -bis-Acrylamide, agissant comme macroinitiateur, par une réaction radicalaire donnent respectivement un copolymère auto-assemblé et un copolymère réticulé. Tous les matériaux synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse : IR, DRX, RMN, MEB, ATG et DSC.

Les deux copolymères ont subi une dégradation in vitro :

Le copolymère PAm(2)-co-PCL, une dégradation bactérienne et fongicide dans un milieu solide.

Le copolymère Poly (caprolactone-co-Méthylène,  $\beta$ -bis-Acrylamide) une dégradation fongicide dans un milieu liquide.

L'évolution de la dégradation suivie visuellement et par Infrarouge montre une dégradation complète du PCL par le champignon AN et partielle par la bactérie BS. D'autre part, dans la dégradation du poly(caprolactone-co-Méthylène,  $\beta$ -bis-Acrylamide), nous constatons que le fragment amide est moins dégradé que le fragment PCL.

Les résultats obtenus révèlent l'influence de la structure organique du polymère qui est un des facteurs clés de la dégradation des polymères.

Dans le but d'avoir des matériaux biodégradables un autre biocopolymère poly (AL-co-Lim) qui possède des applications dans le domaine biomédical, a attiré notre attention.

- **Dans la seconde partie : Utilisation de l'argile organo-greffée dans la Synthèse du nanocomposite (AL-co-CL)/MMT-DMA** par une photopolymérisation in situ d'un mélange de monomères: acide lactique et  $\epsilon$ -caprolactone est proposée pour la préparation de nanocomposites.

Synthèse de l'organoargile MMT-DMA, Le nano composite à base de MMT-DMA est utilisé comme photo-initiateur libre dans la polymérisation initiée par UV du mélange de CL et AL.

Le Poly (AL-co-CL)/MMT-DMA obtenu est caractérisé par IR, RMN, UV-Visible, DRX, DSC et ATG.

Cette procédure de fonctionnalisation simple a une grande variété d'applications potentielles dans les sciences de surface et la recherche de matériaux. La température de décomposition des biopolymères hybrides a légèrement augmentée.

## **Perspectives**

---

Une croissance sensible du marché de produits à base de bio polymères est perceptible ces dernières années, un grand nombre d'entre eux est passé aux marchés de masse. Les perspectives de développement des bio polymères sont très encourageants. En effet, l'amélioration des performances techniques ont permis le développement de nombreuses applications : films pour les produits alimentaires, (pour la restauration rapide, les sacs plastiques...).

Les domaines visés peuvent concerner les produits à usage unique, à courte et moyenne durée de vie, par exemple, les sacs pour la collecte des déchets qui fabriqués d'amidon et de polymères synthétiques biodégradables.

Le domaine d'application le plus important, est l'emballages industriels (des films réalisés essentiellement avec de l'amidon, et les films pour le suremballage (emballage pour la restauration...). Les films pour l'agriculture (serre...), constituent également un enjeu économique important. Quant à l'élaboration de nanocomposites qui pourra être développer et pourra nous mener à des applications intéressantes surtout dans les domaines, biomédical (présence du Ag) et électronique (présence de l'aryle).



# **PARTIE EXPERIMENTALE**

---

Ce chapitre décrit les méthodes de travail adoptée, les matériaux utilisés au cours de ces travaux de thèse, les traitements des différentes argiles, les protocoles expérimentaux des différentes synthèses, les techniques expérimentales des synthèses, ainsi que l'étude de la biodégradation bactérienne et fongique.

## **I. TECHNIQUE EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION**

Un rappel est donné sur les principes des appareils utilisés.

### **I.1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF)**

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayon IR de fréquence situé dans l'intervalle  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  par le matériau à analyser. Elle sert à la détection des vibrations des liaisons et des fonctions chimiques présentes dans le matériau. La longueur d'onde du faisceau lumineux incident doit être voisine de la longueur d'onde de la vibration de la molécule pour qu'il y ait absorption du rayonnement d'une manière résonante ; toute ou une partie de l'énergie de radiation sera transmise à la liaison et sera traduite par des vibrations d'élongation (symétriques et asymétrique), et des vibrations de déformation angulaire : rotation plane, balancement, cisaillement et torsion. Les bandes d'absorption dépendent de la différence d'électronégativité des atomes qui forment la liaison. En conclusion, cette technique nous donne des informations sur la structure du matériau avec les composantes chimiques des nanocomposites et une évaluation sur les phases cristallines, donc l'influence des nanocharges sur la structure cristalline. L'analyse des produits a été réalisée par un appareil *Alpha-Bruker FTIR* de  $4000-500\text{ cm}^{-1}$ .

### **I.2. SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)**

La RMN est une technique utilisée pour l'analyse et la détermination structurale des composés organiques. Cette méthode repose essentiellement sur le phénomène de magnétisme.

En effet, les noyaux de certains atomes ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , F ...) possèdent un moment magnétique nucléaire, c'est-à-dire qu'ils se comportent comme des aimants microscopiques caractérisés par la grandeur quantique appelée « spin ».

- La RMN du proton ( $^1\text{H}$ ) fournit des nombreuses informations sur les différents types de proton présents dans la molécule analysée.

- La RMN du carbone 13 ( $^{13}\text{C}$ ) met en évidence les différents carbones de la molécule : primaires ( $\text{CH}_3$ ), secondaires ( $\text{CH}_2$ ), tertiaires ( $\text{CH}$ ) et quaternaires. L'analyse se base sur les déplacements chimiques observés en fonction de l'environnement de chacun des atomes d'hydrogène et du carbone

Les spectres RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  sont enregistrés sur un appareil *Brucker AC-300P* qui fonctionne à une fréquence de 300 ( $^1\text{H}$ ) et 75MHz ( $^{13}\text{C}$ ). Les échantillons sont dissous dans un solvant deutérié qui peut être du  $\text{CDCl}_3$  ou  $\text{DMSO-d}_6$ ... etc. Le tube contenant l'échantillon est soumis au champ magnétique permettant l'obtention des spectres utiles à l'identification structurale. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne. Les constantes des couplages (J) son exprimée en (Hz). Les conventions suivantes ont été adoptées quant à la multiplicité des signaux : s(singulet), d(doublet), dd (doublet de doublet), t(triplet), q (quadruplet), m(multiplet) sept (septet) quint (quintuplet).

### **I.3. SPECTROSCOPIE ULTRA-VIOLET-VISIBLE**

La spectroscopie *Ultra-Violet-Visible* est une technique d'analyse qui fait intervenir les photons du domaine de l'Ultra-Violet (200-400 nm) et du visible (400 -750nm) ou du proche infrarouge (750-1400nm). Soumis à un de ces rayonnements, les substrats en solution, à l'état solide ou gazeux peuvent subir des transitions électroniques. Le spectre électronique est présenté par l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Dans le domaine des nanocomposites polymères, le spectre UV-Visible nous permet de déterminer l'effet des nanoparticules sur leur absorption. Les spectres d'absorption optique sont enregistrés par un spectrophotomètre Cary 4000 UV-Visible pour les

solutions et pour les solides un spectrophotomètre *SPECORD 210 Analytikjena, Technology Quality Innovation.*

#### **I.4. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)**

L'analyse DRX permet de déterminer l'arrangement spatiale des atomes dans les réseaux cristallins donc toutes ses caractéristiques : distances interatomiques et angles. Le rayonnement X est une onde électromagnétique, de longueur d'onde de l'ordre 1 à 2.5Å.

Le rayonnement X incident sur le cristal est diffusé par les atomes constituant le cristal, dont la périodicité va provoquer soit une diffusion cohérente, soit une diffraction soit des RX dans des directions privilégiées dans l'espace.

Lors de la réflexion, la longueur d'onde du faisceau ne change pas. La condition de diffraction par les plans réticulaires est régie par la relation de *Bragg* :

$$d_{(hkl)} \sin\theta = n \lambda \quad (1)$$

Avec  $d_{(hkl)}$  distance entre les plans réticulaires,  $\theta$  l'angle de diffraction,  $n$  l'ordre de diffraction et la longueur d'onde du rayonnement. Pour qu'il y ait diffraction, il faut que les plans soient en phase. La longueur d'onde  $\lambda = 1.5406$  nm de la source de radiation de radiation  $\text{CuK}\alpha$  est utilisé dans ces travaux. La taille des cristaux  $D$  a été déterminée par l'équation de *Debye Scherrer* :

$$D = 0.89\lambda / \beta \cdot \sin(\theta) \quad (2)$$

Avec  $\beta$  largeur à mi-hauteur du pic le plus intense correspondant à l'angle de diffraction  $\theta$ .

#### **I.5. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)**

L'Analyse Thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps pour une température donnée. Cette analyse a été utilisée pour évaluer la décomposition thermique, l'oxydation et la stabilité thermiques des matériaux synthétisés.

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée de 0 à 1600°C à une vitesse de chauffage de 10° C/mn sous atmosphère azote en utilisant l'appareil Setaram Device et Labsys Evo.

### **I.6. CALORIMETRIE DIFFERENTIEL A BALAYAGE (DSC)**

La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure les différences des échanges de chaleur entre un échantillon et une référence.

Un échange exothermique (dégagement de chaleur) ou endothermique (absorption de chaleur) intervient quand il ya un changement de l'état physique du matériau, d'où la détermination :

- des températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), de fusion ( $T_m$ ) et de cristallisation ( $T_c$ ) des polymères.
- des enthalpies de fusion  $\Delta H_f$  et de cristallisation  $\Delta H_c$ . L'appareil DSC utilisé est de marque (TA instrument Q1000) de 0 à 1050°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/mn sous atmosphère d'azote.

### **I.7. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)**

Cette technique permet d'obtenir des images de surface des matériaux solides. Dans le domaine des nanocomposites et composites, le MEB est utilisé pour analyser, pour vérifier l'état de dispersion, de distribution des charges dans les matrices polymères, la Figure VII.1, présente des photos de l'appareil Meb utilisé.



**Figure VII.1.** Photos de l'appareil Meb.

## II. TRAITEMENT DES ARGILES UTILISEES

### II.1. TRAITEMENT DE LA MAGHNITE H<sup>+</sup>

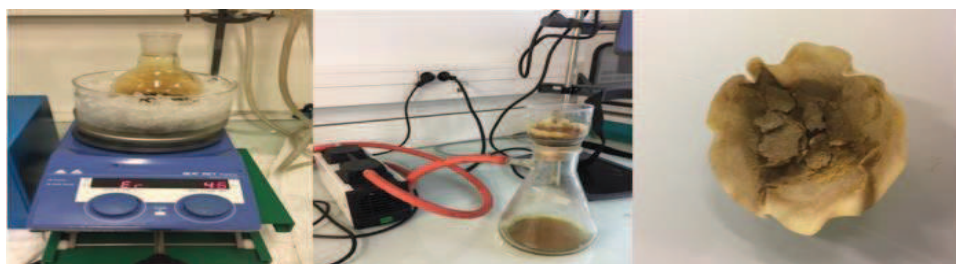
Dans un ballon de 500 ml, on mélange 30g de Maghnite broyée, tamisée et séchée avec 200ml d'une solution d'acide sulfurique 0.23M. On laisse le mélange sous agitation magnétique pendant deux jours à température ambiante. Après on filtre l'argile et on la lave plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à neutralisation, puis on la sèche à l'étuve à température de 110 °C durant 24 h, la Maghnite-H<sup>+</sup> est ensuite broyée et tamisé et conservée dans des flacons à l'abri de l'humidité.

### II.2. TRAITEMENT DE LA CLOISITE NA<sup>+</sup>

10 g de montmorillonite purifiée est dispersé dans 100 ml d'une solution de NaCl (0.5 N), mis sous agitation magnétique et portés à température de 25°C durant 24 heures. Le mélange est filtré et lavée à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à disparition des chlorures, testés par l'AgNO<sub>3</sub>, elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur.

### II.3. PREPARATION DU SEL DE DIAZONIUM N,N-DIMETHYLANILINE

Le sel de diazonium tétra fluoro borate 4-N, N-diméthylamino phényl a été synthétisé selon la littérature. Une quantité de 1 g (2.25 mmol) de N, N-diméthylamino phénylamine sont dissoutes dans un ballon contenant 2 ml de solution aqueuse d'acide tétrafluoroborique (HBF<sub>4</sub> 50%), (Figure VII.2).



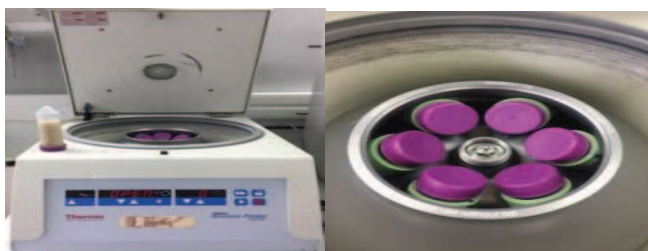
**Figure VII.2.** Préparation du sel de diazonium.

Cette réaction est menée dans un bain de glace avec une température  $<5^{\circ}\text{C}$ . Après 10 min d'agitation, 3.19 g (46.29 mmol) de nitrite de sodium ( $\text{NaNO}_2$ ) est ajoutée goutte à goutte.

#### II.4. PREPARATION DE LA MMT-DMA

Avant son utilisation, la Cloisite  $\text{Na}^+$  commerciale a été lavée à l'eau et après centrifugation séchée dans une étuve à  $60^{\circ}\text{C}$  (Figure VII.3.a).

Dans un bécher contenant une dispersion aqueuse de Cloisite  $\text{Na}^+$  (1 g dans 1 l d'eau désionisée), une solution aqueuse de sel de DMA (200 mg dans 40 ml d'eau désionisée) est ajoutée goutte à goutte. La réaction se produit instantanément et un solide gonflé s'est formé. Le mélange a changé de couleur du jaune brunâtre au brun foncé. Le produit résultant a été lavé plusieurs au mélange eau / acétone (90/10) (VII.3.b).



(a) Centrifugation.



(b) Synthèse.

**Figure VII.3.** Préparation de la MMT-DMA.

Dans l'étape suivante le système a été soumis sous sonication pendant 15 minutes Après filtration l'argile modifiée MMT-DMA est séchée dans une étuve à vide à  $60^{\circ}\text{C}$  pendant 2 heures.



### III. SYNTHÈSE DES DIFFÉRENTS POLYMERES

#### III.1. SYNTHÈSE DU POLY ( $\beta$ P-CO-CL)

Une quantité d' $\epsilon$ -caprolactone est introduite dans un ballon, suivi de 15% de  $\text{Mag-H}^+$  séchée et prête à être utilisée, on laisse l' $\epsilon$ -caprolactone agir au moins 2h puis on ajoute le 2<sup>ème</sup> monomère la  $\beta$ -Pinène, on laisse le tout sous agitation pendant 24 heures à température ambiante la Figure VII.4 présente le déroulement de la polymérisation, et filtration du poly ( $\beta$ p-co-Cl).



**Figure VII.4.** Photos prise lors de la polymérisation, et filtration du poly ( $\beta$ p-co-Cl).

A la fin de la réaction, le mélange sera filtré et lavé plusieurs fois au chloroforme afin qu'il n'y soit plus de traces d'argile, pour extraire le solvant du mélange on utilise un l'évaporateur rotatif. Le polymère obtenu est un liquide visqueux de couleur jaune miel.

#### III.2. SYNTHÈSE DU POLY (AL-CO-LIM)

Le mode opératoire est le suivant : Une quantité d'acide lactique est introduite dans un ballon, suivi de 15% de  $\text{Mag H}^+$  séchée et prête à être utilisée, on laisse l'acide lactique agir au moins 2h puis on ajoute le 2<sup>ème</sup> monomère la Limonène, on laisse le tout sous agitation pendant 8 heures à 80 °C. A la fin de la réaction, le mélange sera filtré et lavé plusieurs fois au Dichlorométhane afin qu'il n'y soit plus de traces d'argile, pour extraire le solvant du mélange on utilise un l'évaporateur rotatif. Le polymère obtenu est un liquide visqueux de couleur marron clair.



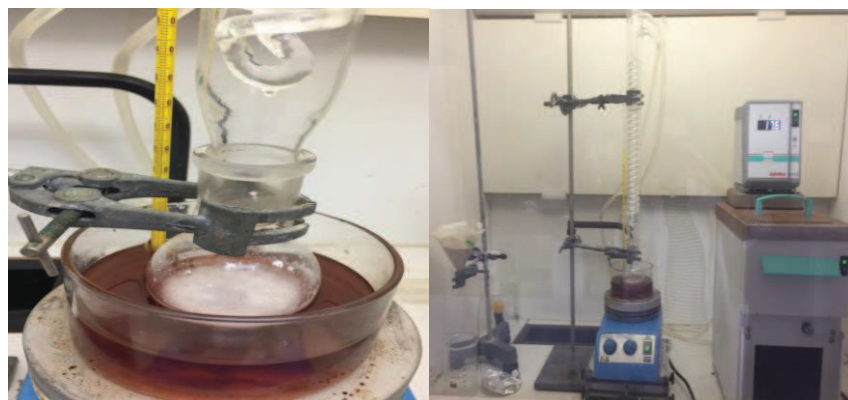
### III.3. SYNTHÈSE DU PCL-AM (1)

Le PCL-Am (1) est préparé selon le mode opératoire suivant: La poudre de silicate Mag H<sup>+</sup> (20%) est dispersée dans le monomère  $\epsilon$ -caprolactone (0.5 mg) dissous dans 10 ml de dichlorométhane. Le mélange a été purgé avec de l'azote, fixé et exposé dans un réacteur à 80 °C pendant 8 heures.

A la fin de la polymérisation, nous avons ajouté une quantité d'acrylamide d'environ 1/50 à 1/100 pour fonctionnaliser les extrémités et arrêter l'homo-polymérisation. La précipitation est réalisée en utilisant l'anti-solvant du polymère "le méthanol". Le polymère obtenu avec  $m = 0,32$  mg est conservé, avec un rendement de 64%.

### III.4. SYNTHÈSE DU PAM2-CO-PCL

Après fonctionnalisation des extrémités à l'acrylamide, du peroxyde de benzoyle est ajouté in situ pour déclencher une polymérisation radicalaire, laissé sous agitation à 80 °C pendant 6 heures, la Figure VII.5, présente le protocole expérimental de la synthèse PAm2-co-PCL.



**Figure VII.5.** Protocole expérimental de la synthèse PAm2-co-PCL.

le copolymère obtenu est d'environ  $m = 0,18$  mg, avec un rendement d'environ 56%.

### **III.5. SYNTHÈSE DU PCL-βAM (1)**

Le PCL-BAm (1) est préparé selon le mode opératoire suivant : La poudre de silicate Mag H<sup>+</sup> (20%) est dispersée dans le monomère ε-caprolactone (0,5 mg) dissous dans 10 ml de dichlorométhane. Le mélange a été purgé sous azote, fixé et exposé dans un réacteur à 80 °C pendant 8 heures.

Vers la fin de la polymérisation, nous avons ajouté une quantité d'environ 1/50 à 1/100 de bis-acrylamide pour fonctionnaliser les extrémités et arrêter l'homo-polymérisation. La précipitation est réalisée en utilisant l'anti-solvant du polymère "le méthanol".

Après l'ajout de l'acrylamide ou le "bis-acrylamide, la solution aqueuse subit une augmentation de viscosité jusqu'à ce qu'un gel élastique se crée dans le ballon, ce phénomène est appelé point de gel (voir figure VII.5).

### **III.6. SYNTHÈSE DU PβAM2-CO-PCL**

Après fonctionnalisation des extrémités du bis-acrylamide, du peroxyde de benzoyle est ajouté in situ pour déclencher une polymérisation radicalaire, laissé sous agitation à 80 °C pendant 6 heures.

### **III.7. SYNTHÈSE DU PLA/MMT-DMA**

Le mode opératoire illustré par le Schéma (VI.1) est le suivant :

L'argile modifiée MMT-DMA (20%) est dispersée dans les deux monomères Acide Lactique et ε-Caprolactone (50/50), 3 mg de benzophénone (photosensibilisateur) et 26 mg de nitrate d'argent sont ajoutés. Le mélange est purgé avec de l'azote et exposé à la lumière UV dans un photoréacteur (365 nm, 20 mW/cm<sup>2</sup>) pendant 2 heures. Un système de refroidissement est utilisé pour faire obstacle à tout effet thermique secondaire. Une telle polymérisation de réticulation photo-déclenchée in situ donne une morphologie exfoliée des couches silicalites [23]. Le composé obtenu Poly (Al-co-Cl)/MMT-DMA est lavé avec du DMF. Après filtration, le produit récupéré est séché et caractérisé.

L'argile modifiée en poudre MMT-DMA (20%) a été dispersée dans le monomère Acide Lactique, 26 mg de benzophénone (photosensibilisateur) et 3 mg de nitrate d'argent ont été ajoutés.

Le mélange a été purgé avec de l'azote, fixé et exposé à la lumière UV dans un photoréacteur (365 nm, 20 mW/cm<sup>2</sup>) pendant 2 heures. Le composé obtenu (PLA/MMT-DMA) a été lavé avec du DMF et séché.

### **III.8. SYNTHÈSE DU PCL/MMT-DMA**

Après plusieurs étapes de lavage et de centrifugation, l'argile modifiée en poudre MMT-DMA (20%) a été dispersée dans le monomère  $\epsilon$ -caprolactone, 26 mg de benzophénone (photosensibilisateur) et 3 mg de nitrate d'argent ont été ajoutés. Le mélange a été purgé avec de l'azote, fixé et exposé à la lumière UV dans un photoréacteur (365 nm, 20 mW/cm<sup>2</sup>) pendant 2 heures. Le composé obtenu (PCL/MMT-DMA) a été lavé avec du DMF et séché.

### **III.9. SYNTHÈSE DU MMT-DMA /POLY (AL-CO-CL)**

L'argile modifiée en poudre MMT-DMA (20%) a été dispersée dans les deux monomères acide lactique et  $\epsilon$ -caprolactone (50/50), 26 mg de benzophénone (photosensibilisateur) et 3 mg de nitrate d'argent ont été ajoutés.

Le mélange a été purgé avec de l'azote, fixé et exposé à la lumière UV dans un photoréacteur (365 nm, 20 mW / cm<sup>2</sup>) pendant 2 heures. Le composé obtenu Poly(Al-co-CL)/ MMT-DMA a été lavé avec du DMF et séché.

## IV. ETUDE DE BIODEGRADATION DES POLYMERES

### IV.1. ETUDE DE BIODEGRADATION DU PAM2-CO-PCL

Le test de biodégradabilité du PAm2-co-PCL a été réalisé par la bactérie *Bacillus Subtilis* (BS) et le champignon *Aspergillus Niger* (AN) dans un milieu stérile en utilisant du sel minéral à température ambiante 25 °C, pendant 136 jours. *Bacillus Subtilis*, et les champignons filamenteux *Aspergillus Niger* sont isolés à partir d'une confiture moisie.

#### IV.1.1. Préparation du milieu solide

La culture fongique est exploitée dans un milieu minimal (milieu de sels nutritifs ASTM) contenant (g/l), avec un pH du milieu ajusté à  $6,5 \pm 0,5$ , d'après le Tableau VII.1.

**Tableau VII.1.** Sels Nutritifs ajoutés dans le milieu

Milieu de Sel Nutritive (ASTM)	(g/l)
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,7
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	0,7
$\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	0,7
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	1,0
$\text{NaCl}$	0,005
$\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	0,002
$\text{ZnSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	0,002
$\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$	0,001

La culture bactérienne est réalisée dans un milieu minimal (OCDE) contenant (g/l), avec un pH du milieu ajusté à 6,4 avant stérilisation, d'après le Tableau VII.2:

**Tableau VII.2.** Milieu Minimal (OCDE)

Milieu Minimal (OCDE)	(g/l)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.0
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	14.0
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	6.0
MgSO <sub>4</sub> , 7H <sub>2</sub> O	0.2

Les souches bactériennes (*Bacillus Subtilis*) et les champignons (*Aspergillus Niger*) ont été criblés par culture sur des boîtes de Pétri contenant 25 ml de milieu de culture solide en y ajoutant, le copolymère PAm2-co-PCL (sans contrôle de culture).

Après refroidissement et stérilisation du milieu dans l'autoclave, la gélose a été refroidie à 25 °C et les micro-organismes issus de cultures récentes sont transférés sur des plaques de gélose et le copolymère est déposé à la surface. Les boîtes sont incubées pendant 48 h, à 30 °C.

## **IV.2. ETUDE DE BIODEGRADATION DU PβAM2-CO-PCL**

### **IV.2.1. Préparation du milieu d'essai et d'inoculum**

La biodégradation du polymère est étudiée en milieu synthétique, solide et liquide, le processus facilite la multiplication de l'*Aspergillus Niger*.

#### **IV.2.1.1. Solution de sels minéraux pour champignons**

Pour 1 litre, sont mélangés : NaNO<sub>3</sub> 2,0 g, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,7 g, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 0,3 g, MgSO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O 0,5g, NaCl 0,5 g, FeSO<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O 0,01 g, eau distillée 1000 ml.

Le pH de la solution est ajusté entre 6.0 et 6.5 avec une solution de NaOH 0.01 mol/l. Chaque masse est pesée soigneusement puis dissoute sous agitation magnétique dans de l'eau distillée.

Le milieu de culture est séparé en deux parties égales, à l'une on a ajouté 7g d'Agar Agar puis porté à ébullition pour constituer le milieu solide. L'autre moitié formera le milieu liquide, les deux milieux (solide et liquide) sont mis en autoclaves pendant 20mn à 120C° sous 2 bars.

#### **IV.2.2. Préparation des suspensions microbiennes**

La suspension microbienne est préparée à partir de 9ml d'eau distillée en utilisant un morceau de confiture noircie, afin de réaliser une suspension de champignon.

#### **IV.2.3. Ajustement de la charge microbienne**

La densité optique (DO) est ajustée à l'aide d'un spectrophotomètre (JENWAY 6715 UV/Vis. Spectrophotomètre) dans une longueur d'onde de 620 nm avec un intervalle compris entre [0.08-0.1], ce qui correspond à une densité cellulaire approximative de la solution standard de McFarland N° 0.5 ( $10^8$  UFC / ml).

### **IV.3. EVALUATION DE BIODEGRADATION DU POLYMERE**

Après stérilisation, désinfection de échantillons polymère et séchage au dessiccateur durant 48 heures. L'évaluation de la biodégradation est réalisée selon la méthode d'envahissement microbien : Essai de croissance en milieu solide en présence d'un milieu nutritif (source de carbone) et mesure de la croissance cellulaire en le milieu liquide.

#### **IV.3.1. En milieu solide**

La technique utilisée est inspirée de la méthode de Hayes et Markovic. La suspension de champignon de densité équivalente au standard 0,5 de Mac Farland ( $10^8$  unités formant une colonie par millilitre (UFC/ml)) est préparée.

20 ml du milieu solide est écoulé dans une boîte de pétri. 02 ml d'inoculum est déposé sur chaque boîte. A la surface de chaque boîte, le polymère stérile est déposé sur la surface.

Un témoin négatif (sans polymère) est posé. Les boîtes sont laissées 1 heure à température ambiante puis retournées et incubées à 30°C pendant au moins 4 semaines.

Après incubation, on compare visuellement les résultats obtenus entre la poudre du polymère exposé à l'attaque biologique conservée dans des conditions identiques.

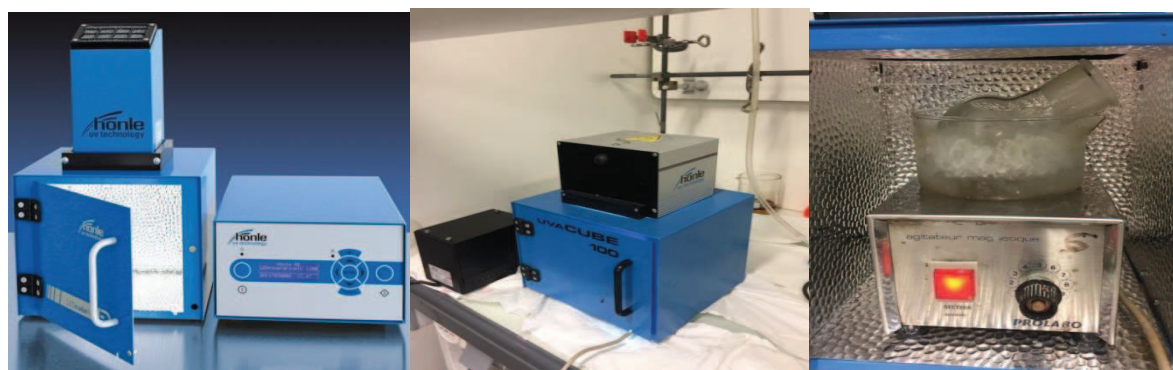
#### **IV.3.2. En milieu liquide**

Le polymère estensemencé directement sur les colonies de l'*Aspergillus Niger* à environ 10ml du bouillon, placés dans des tubes à essai stériles, (ces tubes sont incubés sous 30C°). Après incubation, on mesure la densité optique (DO) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à 620 nm à différents moments (l'essai est suivi pendant au moins trois semaines) et les résultats sont présentés sous forme de courbes de croissance cellulaire.

### **V. APPAREILLAGE**

#### **V.1. PHOTO-REACTEUR**

La photopolymérisation a été réalisée en utilisant le processeur aux ultraviolets (UV) du commerce Honle UV Technology (100 UVA Cube) (Figure VII.6), ayant une gamme de longueurs d'onde de 365 nm et une haute intensité d'irradiation, dans le secteur biologique, chimique ou pharmaceutique.



**Figure VII.6.** Photo du réacteur utilisé pour la photo-polymérisation des nanocomposites.

## VI. PRODUITS UTILISES

### VI.1. CATALYSEUR

L'**argile** utilisée est une Montmorillonite naturelle de couleur blanche prélevées du gisement d'argile de hammam Boughrara de Maghnia et fourni par une entreprise locale (ENOF Maghnia dans l'ouest de l'Algérie) possédant une capacité d'échange d'ions de 92 mequiv/100 g.

### VI.2. SOLVANTS

**Chloroforme** : Trichloromethane,  $\text{CHCl}_3$ .

Utilisé en industrie est généralement d'une pureté élevée ( $> 99\%$ ). Il contient habituellement un stabilisant tel l'éthanol, le méthanol ou l'amylène, en faible concentration (0,5 à 1,0 %).

Numéro UN : UN1888

Masse molaire :  $119,378 \pm 0,007$  g/mol (C 10,06 %, H 0,84 %, Cl 89,09 %)

Moment dipolaire :  $1,04 \pm 0,02$  D<sup>2</sup>

Diamètre moléculaire :  $0,502$  nm<sup>3</sup>

T° fusion :  $64$  °C

T° ébullition :  $62$  °C

Solubilité :  $10,62$  g.kg<sup>-1</sup>, d'eau à  $0$  °C

Paramètre de solubilité  $\delta$  :  $19,0$  MPa<sup>1/2</sup> ( $25$  °C)<sup>5</sup>;  $19,5$  J<sup>1/2</sup>.cm<sup>-3/2</sup> ( $25$  °C)<sup>3</sup>

Masse volumique :  $1,4892$  g.ml<sup>-1</sup> à  $20$  °C (liquide),  $1,4798$  g.ml<sup>-1</sup> à  $25$  °C (liquide)

Pression de vapeur saturante à  $20$  °C :  $21,2$  kPa<sup>1</sup>

Viscosité dynamique :  $0,57$  mPa.s à  $20$  °C



Point critique : 53,7 bar, 263,25 °C

Conductivité thermique : 0,1454 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> à 20 °C

Vitesse du son : 987 m·s<sup>-1</sup> à 25 °C

**Dichloromethane** : chlorure de méthylène, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Le chlorure de méthylène de qualité commerciale contient généralement un stabilisant pour le protéger des effets de l'air et de l'humidité. Les stabilisants les plus courants et leurs concentrations sont : l'éthanol, (0,1 à 0,2 %), le méthanol (0,1 à 0,2 %), le cyclohexane (0,01 à 0,03 %) et l'amylène (0,001 à 0,01 %). D'autres stabilisants peuvent aussi être utilisés, dont des composés phénoliques, des amines, des nitroalcanes, des éthers aliphatiques ou cycliques.

Dans les domaines alimentaire et pharmaceutique, le chlorure de méthylène utilisé comme solvant d'extraction, est de qualité technique, pur à plus de 99,99 %.

Numéro UN : UN1593

Formule brute : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [Isomères]

Masse molaire : 84,933 ± 0,005 g/mol, (C 14,14 %, H 2,37 %, Cl 83,48 %)

Moment dipolaire : 1,14 D

Diamètre moléculaire : 0,460 nm<sup>2</sup>

T° fusion : -95,1 °C

T° ébullition : 40 °C

Paramètre de solubilité  $\delta$  : 20,2 J<sup>1/2</sup>·cm<sup>-3/2</sup> (25 °C)

Miscibilité : Non miscible avec l'eau, miscible dans l'acétone, l'éther et autres solvants.

Masse volumique : 1,33 g·cm<sup>-3</sup>

T° d'auto-inflammation : 556 °C

Limites d'explosivité dans l'air : 12-25 %vol

Pression de vapeur saturante à 20 °C : 47,4 kPa<sup>1</sup>

Viscosité dynamique : 0,44 cP à 20 °C

Point critique : 63,0 bar, 236,85 °C

**Ethanol** : alcool éthylique, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH.

Numéro UN : UN1170

Masse volumique : 789 kg/m<sup>3</sup>

Masse molaire : 46,07 g/mol

Point d'ébullition : 78,37 °C

Point de fusion : -114,1 °C

**Methanol** : CH<sub>3</sub>OH.

Masse volumique : 792 kg/m<sup>3</sup>

Masse molaire : 32,04 g/mol

Point d'ébullition : 64,7 °C

Point de fusion : -97,6 °C

Classification : Alcool

T° fusion : 98 °C

T° ébullition : 65 °C

Paramètre de solubilité  $\delta$  : 29,7 MPa<sup>1/2</sup> (25 °C); 12,9 cal<sup>1/2</sup> cm<sup>-3</sup>

Miscibilité : miscible dans l'eau et dans l'acétone en toute proportion

Masse volumique : 0,791 0 g cm<sup>-3</sup>

T° d'auto-inflammation : 464 °C

Pression de vapeur saturante à 20 °C : 12,3 kPa<sup>1</sup>, 410 mmHg à 50 °C

Viscosité dynamique : 0,551 3 mPa s à 25 °C (liquide)

Point critique : 239,35 °C, 8,08 MPa, 0,117 l mol<sup>-1</sup>

Conductivité thermique : 190,16 mW m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> à 25 °C (liquide)

Conductivité électrique :  $5 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 25 °C

**Dimethylsulfoxyde** : DMSO, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>OS.

Masse molaire : 78,133 ± 0,007 g/mol, (C 30,74 %, H 7,74 %, O 20,48 %, S 41,04 %)

T° fusion : 18,5 °C

T° ébullition : 190,85 °C

Solubilité : 1 000 g l<sup>-1</sup> à 20 °C

Paramètre de solubilité  $\delta$  : 24,5 MPa<sup>1/2</sup> (25 °C), 26,6 J<sup>1/2</sup> cm<sup>-3/2</sup> (25 °C)<sup>2</sup>

Masse volumique : 1,1 g cm<sup>-3</sup>

Viscosité dynamique : 1,996 mPa s à 20 °C

Limites d'explosivité dans l'air : 1,8- Vol. %

Point d'éclair : 88 °C

T° d'auto-inflammation : 270 °C

**N, N-Dimethylformamide** : DMF, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO.

Numéro UN : UN2265

Masse molaire : 73,0938 ± 0,0034 g/mol , (C 49,3 %, H 9,65 %, N 19,16 %, O 21,89 %)

Moment dipolaire : 3,86 D (25 °C)

Diamètre moléculaire : 0,595 nm<sup>2</sup>

T° fusion : -61 °C

T° ébullition : 153 °C

Paramètre de solubilité  $\delta$  : 24,8 MPa<sup>1/2</sup> (25 °C), 11,5 cal<sup>1/2</sup>·cm<sup>-3</sup>

T° d'auto-inflammation : 445 °C

Limites d'explosivité dans l'air : 2,2-15,2 %vol

Pression de vapeur saturante : 3,77 mbar à 20 °C

Viscosité dynamique: 0,92 mPa s à 20 °C

**Acetone** : propan-2-one, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O.

Masse molaire : 58,0791 ± 0,0031 g/mol, (C 62,04 %, H 10,41 %, O 27,55 %)

Numéro UN : UN1090

T° fusion : -94,6 °C

T° ébullition : 56,05 °C (760 mmHg)

Solubilité : miscible avec l'eau, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle, les esters<sup>1</sup>, le benzène, le diméthylformamide, le chloroforme, la plupart des huiles<sup>2</sup>

Paramètre de solubilité  $\delta$  : 20,3 MPa<sup>1/2</sup> (25 °C) ; 22,1 J<sup>1/2</sup>·cm<sup>-3/2</sup> (25 °C)

T° d'auto-inflammation : 465 °C ou 538 °C

Limites d'explosivité dans l'air : 2,15-13 %vol

Pression de vapeur saturante : 228 mbar à 20 °C

Viscosité dynamique: 0,32 cP (20 °C)

Point critique : 235 °C, 46,4 atm

### **VI3. MONOMERES**

**$\epsilon$ -Caprolactone** : 2-oxépanone, 6-hexanolactone, hexano-6-lactone, 1-oxa-2-oxocycloheptane, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, (Sigma-Aldrich)/

Masse molaire :  $114,1424 \pm 0,0061$  g/mol, (C 63,14 %, H 8,83 %, O 28,03 %)

T° fusion :  $-1,5$  °

T° ébullition :  $235$  °C

Solubilité : soluble dans l'eau

Paramètre de solubilité  $\delta$  :  $20,7$  MPa<sup>1/2</sup> ( $25$  °C)

Masse volumique :  $1,078$  g·cm<sup>-3</sup> (liquide,  $20$  °C)

T° d'auto-inflammation :  $204$  °C

**Acide Lactique** : acide 2-hydroxypropanoïque, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>.

Masse molaire :  $90,0779 \pm 0,0037$  g/mol, (C 40 %, H 6,71 %, O 53,29 %)

T° fusion : D/L :  $16,8$  °C, L:  $53$  °C, D:  $53$  °C

T° ébullition :  $122$  °C ( $12$  mmHg)<sup>2</sup>

Solubilité : Miscible avec l'eau, l'alcool, le glycérol, et le furfural, une solution d'alcool-éther; Légèrement sol, dans l'éther; Insol, dans le chloroforme, l'éther de pétrole, le disulfure de carbone

Masse volumique :  $1,2485$  g·cm<sup>-3</sup>

**$\beta$ -Pinene** : 6,6-diméthyl-2-méthylènebicyclo, heptane, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>.

Masse molaire :  $136,234 \pm 0,0091$  g/mol, (C 88,16 %, H 11,84 %)

T° fusion :  $-61,5$  °C

T° ébullition :  $166$  °C

Solubilité : insoluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol, le benzène, l'éther éthylique, le chloroforme, presque insoluble dans le propylène glycol

Masse volumique :  $0,860$  g·cm<sup>-3</sup> ( $25$  °C)

Point critique :  $643$  K,  $2,76$  MPa

Limonène : 1-méthyl-4-prop-1-èn-2-yl-cyclohexène, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>.

Le limonène existe sous deux formes isomériques (d- et l- limonène) qui sont des images miroir l'une de l'autre. La concentration du d-limonène dans le produit commercial varie en général entre 60 et 98 %, selon le secteur d'activité où il est utilisé ; les autres composants du mélange sont habituellement de type terpènes ainsi que des aldéhydes (octanal, nonanal, décanal) et alcools (linalool, etc.).

Numéro UN : UN2052

Masse molaire : 136,234 ± 0,0091 g/mol, (C 88,16 %, H 11,84 %)

T° fusion : -75 °C (d-limonene)

T° ébullition : 176 °C (d-limonene)

Solubilité dans l'eau : nulle (d-limonene)

Masse volumique : 0,84 g·cm<sup>-3</sup> (d-limonene)

T° d'auto-inflammation : 255 °C

Point d'éclair 48 °C : (d-limonene)

Limites d'explosivité dans l'air : 0,7-6,1 %vol

Pression de vapeur saturante à 14,4 °C : 0,4 kPa (d-limonène)

## VI.4. REACTIFS

**Benzophénone** : diphénylméthanone, C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O.

Masse molaire : 182,2179 ± 0,0114 g/mol, (C 85,69 %, H 5,53 %, O 8,78 %)

T° fusion : 49 °C

T° ébullition : 305 °C

Solubilité : 137 mg·l<sup>-1</sup>

Paramètre de solubilité  $\delta$  :  $23,0 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3}$

Masse volumique :  $1,146 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$

T° d'auto-inflammation :  $560 \text{ }^\circ\text{C}$

Point d'éclair :  $150 \text{ }^\circ\text{C}$

**Nitrate d'Argent** :  $\text{AgNO}_3$ .

Numéro UN : UN1493

Masse molaire :  $169,8731 \pm 0,0013 \text{ g/mol}$ , (Ag 63,5 %, N 8,25 %, O 28,26 %)

T° fusion :  $212 \text{ }^\circ\text{C}$

T° ébullition :  $444 \text{ }^\circ\text{C}$

Solubilité : méthanol, benzène, eau, acétone, alcool

Masse volumique :  $4,352 \text{ g cm}^{-3}$

**N,N, 1-4, Dimethyl-Phenylene-Diamine** : DMA,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$ .

Masse molaire :  $136.198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Point de fusion  $53 \text{ }^\circ\text{C}$

Point d'ébullition :  $262 \text{ }^\circ\text{C}$

**Nitrite de Sodium** :  $\text{NaNO}_2$

Masse molaire :  $68,9953 \text{ g/mol}$

T° fusion :  $280 \text{ }^\circ\text{C}$

T° ébullition :  $320 \text{ }^\circ\text{C}$

Solubilité:dans l'eau à  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  :  $820 \text{ g l}^{-1}$

Masse volumique :  $2,2 \text{ g cm}^{-3}$

**Acide Tetrafluoroborique** :  $\text{HBF}_4$ .

Numéro UN : UN1775

Masse molaire :  $87,813 \pm 0,007$  g/mol, (H 1,15 %, B 12,31 %, F 86,54 %)

T° fusion : -78 °C

T° ébullition : 130 °C

Masse volumique :  $1,38$  g·cm<sup>-3</sup> à 20 °C

**Acrylamide** : 2-propénamide, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>NO.

Masse molaire :  $71,0779 \pm 0,0033$  g/mol, (C 50,69 %, H 7,09 %, N 19,71 %, O 22,51 %)

T° fusion : 84,5 °C

T° ébullition : 192,6 °C

Solubilité dans l'eau à 25 °C : 2 040 g l<sup>-1</sup>

Masse volumique :  $1,13$  g cm<sup>-3</sup>, 2,45 par rapport à l'air

T° d'auto-inflammation : 424 °C

**βis-Acrylamide** : N, N'-méthylènebisacrylamide, C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Peroxyde de Benzoyle** : dibenzoyl peroxyde, C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>.

Masse molaire :  $242,2268 \pm 0,0131$  g/mol, (C 69,42 %, H 4,16 %, O 26,42 %)

T° fusion : 105 °C

Solubilité : 9,1 mg·L<sup>-1</sup> (eau, 25 °C)

Masse volumique :  $1,3$  g·cm<sup>-3</sup>

T° d'auto-inflammation : 80 °C



# Synthesis of Grafted Biodegradable Poly( $\epsilon$ -caprolactone) as Antibacterial and Antifungal Agent

Sarra Benguella<sup>a</sup>, Aicha Hachemaoui<sup>a</sup>, Ahmed Yahiaoui<sup>a</sup>, and Abdelkader Dehbi<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Organic Chemistry Macromolecular and Materials, Faculty of Exact Sciences, University of Mascara, Mascara, 29000 Algeria

<sup>b</sup>Engineering Physics Laboratory, University of Tiaret, Tiaret, 14000 Algeria

\*e-mail: abddehbi@gmail.com

Received May 4, 2020; revised July 7, 2020; accepted July 18, 2020

**Abstract**—Graft copolymer containing ester and amide linkages was synthesized by ring opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone, followed by reaction with acrylamide and synthesis of macromonomer and further radical polymerization of macromonomer. The synthesized graft copolymer was characterized and its bactericidal and fungicide degradation efficiency was examined. It was shown that biodegradation of the graft copolymer depends on the microorganism and the molecular organization of the polymer.

DOI: 10.1134/S1560090420060019

## INTRODUCTION

Since their appearance, biodegradable polymers have long been a question of great interest in a wide range of academic and industrial fields. Precisely, they have been used in various biomedical applications as bio-absorbable sutures [1, 2], and biodegradable vascular grafts [3]. Among these biodegradable polymers the promising biomaterial is based on poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), being a semi-crystalline linear aliphatic polyester, characterized by a good mechanical properties, biocompatibility and biodegradability [4, 5]. Alongside its features, it is also utilized as a component in various drugs [6]. However, beside its important applications, the absence of reactive groups has limited its use in various applications that require certain structural durability [7–12]. Branched polymers with their various applications have attracted increasing interest. Graft copolymers representing materials combining the properties of two or more polymers are important studied classes of branched polymers [13–16].

The absence of hydrophilic functional groups in the chemical structure of the PCL hydrophobic macromolecules, have banned this material to be used in various applications as an individual component [7]. Therefore, copolymerization of  $\epsilon$ -caprolactone is a useful approach to synthesize new materials with more performed thermal and physical properties compared to PCL homopolymer. Several strategies such as grafting or blending with other components have been suggested [17, 18] to perform the hydrophilic and biocompatibility properties [19]. Additionally, esterification and amidification reactions

could be of great interest for grafting branches into a polymeric backbone. In this context, the aim of this study is to combine the ROP and the free radical reactions in order to improve the hydrophilic and biocompatibility proprieties of PCL.

The PCL is synthesized by ROP of  $\epsilon$ -caprolactone catalyzed by protonated clay (Mag H<sup>+</sup>) and tailored in advance by acrylamide followed by in situ radical grafting copolymerization by adding benzoyl peroxyde. The obtained polyacrylamide-*graft*-poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PAAm-*graft*-PCL) is characterized with a variety of experimental techniques including its bactericidal and its fungicide degradation efficiency.

## EXPERIMENTAL

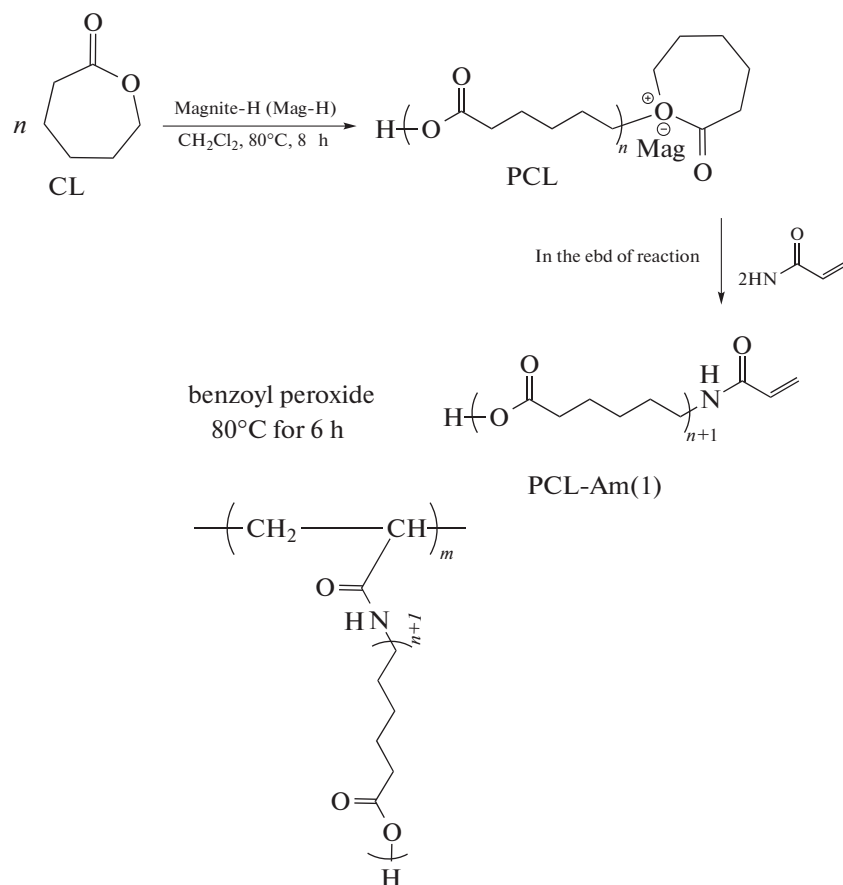
### Materials

$\epsilon$ -Caprolactone (CL, Sigma-Aldrich 97%), acrylamide, benzoyl peroxide, dichloromethane, ethanol 99.9% were used without purification.

### Polymer Synthesis and Sample Preparation

PAAm-*graft*-PCL was prepared from  $\epsilon$ -caprolactone by ring opening polymerization, using Mag H<sup>+</sup> as catalyst and acrylamide to form macromonomer, following by radical polymerization of the latter initiated by benzoyl peroxide (Scheme 1).

First, the clay Mag H<sup>+</sup>, proton exchanged montmorillonite, was used as an initiator agent, catalytic Lewis and proton acid [20–22]. The clay Mag H<sup>+</sup> is



Scheme 1.

obtained with acid treatment using sulfuric acid [23, 24]. Then, the raw montmorillonite (30 mg) was dispersed in 200 mL of 0.5 M acid solution and stirred at 25°C for 48 h. After that, the obtained slurry was cooled, filtered and washed with distilled water three times to remove the residue of the mineral acid. Finally, the product was dried at 80°C for 12 h. The activated montmorillonite designed as Mag H<sup>+</sup> was characterized by FTIR, XRD and SEM.

The macromonomer PCL-AAM was prepared according to the following procedure. The powder of Mag H<sup>+</sup> (20%) was dispersed in the monomer  $\epsilon$ -caprolactone (0.5 mg) dissolved in 10 mL of dichloromethane. Then, the mixture was purged with nitrogen, fastened and exposed to 80°C inside a reactor during 8 h. Towards the end of polymerization process, a quantity of acrylamide was added to functionalize the terminal group of propagating chain and to stop the polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone. The polymer was collected via precipitation in methanol, filtration and drying. The polymer obtained with a yield of 64% is conserved in dark.

The same protocol was used for PAAm-*graft*-PCL synthesis. After functionalization, benzoyl peroxide was added to initiate radical polymerization of macro-

monomer formed in situ. The reaction mixture was stirred at 80°C during 6 h to produce the graft copolymer with a yield about 56%.

#### *In Vitro* Bulk Biodegradation of PAAm-*graft*-PCL

The biodegradability test of PAAm-*graft*-PCL was conducted by the bacterial *Bacillus Subtilis* and the fungus *Aspergillus Niger* in a sterilize basal with mineral salt at ambient temperature 25°C, for 136 days. *Bacillus Subtilis*, and the filamentous fungi *Aspergillus Niger* were isolated from moldy jam, they were authenticated by the Microbiological Laboratory, Biological Institute of SidiBel Abbes University [25, 26].

Fungal Culture was grown in minimal medium (ASTM Nutrient Salts Medium) containing (g/L): KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0.7), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0.7), MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (0.7), NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (1.0), NaCl (0.005), FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (0.002), ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (0.002), MnSO<sub>4</sub> · H<sub>2</sub>O (0.001). The pH of the medium was adjusted to 6.5 ± 0.5.

The bacterial culture was realized in minimal medium (OECD) containing (g/l): (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2.0), K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (14.0), KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (6.0), MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (0.2).

The pH of the medium was adjusted to 6.4 prior to sterilization. The bacterial strains (*Bacillus Subtilis*) and the fungi (*Aspergillus Niger*) were screened by culturing on Petri dishes containing 25 mL of solid culture medium adding to that, the copolymer PAAm-graft-PCL, (without culture control). After cooling and sterilizing the medium in the autoclave, the agar was cooled at 40–45°C and the microorganisms from recent cultures were transferred to the surfaces of the agar plates and the copolymers deposited on the surface. The plates were incubated for 48 h at 30°C [26] and placed at room temperature (25°C).

### Characterization

FTIR spectra were obtained on Alpha-Bruker FTIR spectrometer. The samples were prepared as pellets using spectroscopic grade KBr in a carver press at 15000 psi. The spectra were scanned over the range of 4000–500 cm<sup>-1</sup> in the transmission mode.

X-ray diffraction analysis (XRD) is the classical technique used for determining the *d*-spacing distance in clay particles and crystal polymers. The XRD is operated at a working voltage and an electric current of 45 kV and 100 mA respectively using CuK lamp. The *d* values of clay Mag and polymer were determined from diffraction peaks in the XRD spectrum, using the Bragg's law  $2d_{001}\sin\theta = n\lambda$  where *n* is an integer, *d*<sub>001</sub> is the inter-reticular distance corresponding to the reticular plane (001),  $\theta$  is the diffraction angle and  $\lambda$  is the operating XRD wavelength ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418 \text{ \AA}$ ). The diffraction angle was scanned from 3.00 to 25.00°.

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra were obtained from Bruker AC 300P spectrometer (300 and 75 MHz respectively) using tetramethylsilane (TMS) as an internal reference and CDCl<sub>3</sub> as solvent. Data were reported as s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet) and b (broad).

The thermal proprieties were determined by differential scanning calorimetry DSC (TA instrument Q1000) from 0 to 1050°C at a heating rate of 10 deg/min using the nitrogen gas as an ambient atmosphere.

The scanning electron microscopy (SEM) images were taken using a JEOL JSM 6610 LA microscope, which is equipped with a dispersive energy analysis system instrument type Coxam.

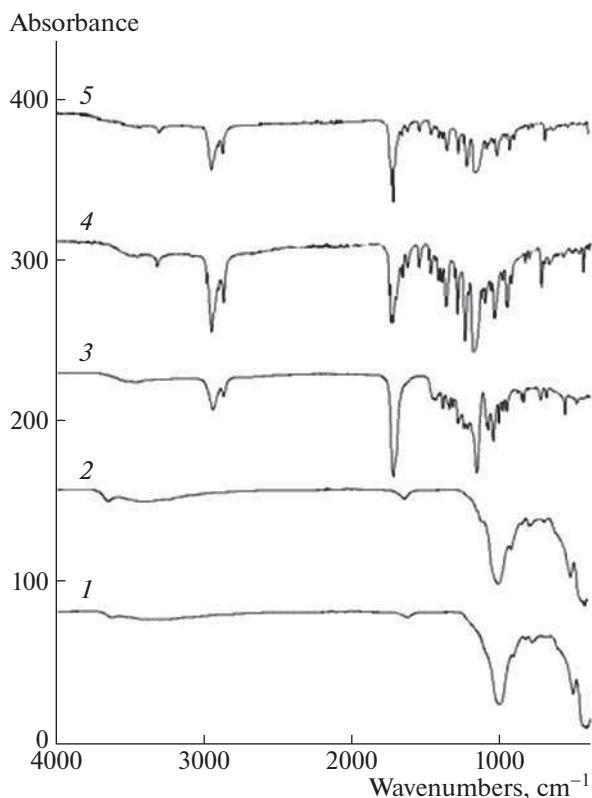
## RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the FTIR spectra of raw Mag, Mag H<sup>+</sup>, PCL, PCL-AAm and the graft copolymer. The FTIR spectra of Mag H<sup>+</sup> and raw Mag reveal similarity in some bands: the bands about 1038, 525, and 466 cm<sup>-1</sup> are attributed respectively to the stretching vibration of Si–O and bending vibration of Si–O–Al

[27]. Compared to raw Mag (Si/Al = 2.66), Mag H<sup>+</sup> has better acidity (Si/Al = 3.58). The XRD spectrum of Mag H<sup>+</sup> shows a montmorillonite clay (Fig. 2). The FTIR spectrum of PCL-AAm illustrates a large band with small intensity around 3600–3400 cm<sup>-1</sup> attributed to N–H stretching vibration of primary amine and OH stretching, a low intensity band at 3200 cm<sup>-1</sup> attributed to free N–H of secondary amine [28], and C–H stretching bands at 2935 and 2862 cm<sup>-1</sup>. The bands at 1717 cm<sup>-1</sup> (strong band) and 1650 cm<sup>-1</sup> (an overlapping band) corresponding respectively to carboxyl vibration bands of PCL and carbonyl amide. A high intensity bands at 1160 and 1233 cm<sup>-1</sup> and around 1180 cm<sup>-1</sup>, represent the ester vibration group (O=C–O). The bands at 1087, 1065, and 1045 cm<sup>-1</sup> correspond to the vibration C–O. The bands around 987 and 960 cm<sup>-1</sup> are due to C–H deformation vibration. Conformational change and ordering of molecular chain in semi crystalline PCL are often characterized by IR spectra. Hence for this material, the crystalline state is characterized by C–O and C–C bands which absorption at 1392 and 1290 cm<sup>-1</sup> respectively and the amorphous state is represented by the intense band at 1160 cm<sup>-1</sup> [29]. This semi-crystalline structure of PCL segment is identified by calculating the degree of crystallinity from the IR absorbance spectrum using the following relation [30]: crystallinity (%) =  $100 \times (A_{\text{PCL, cryst}} / (A_{\text{PCL, cryst}} + A_{\text{PCL, amorph}})) = 50.1\%$ .

The FTIR spectra of PAAm-graft-PCL exhibited similar bands as PCL-AAm. The characteristic absorption band at 1721 cm<sup>-1</sup> with high intensity is assigned to the ester carbonyl band (–O–C=O stretch) of PCL fragment. It is worth pointing out that N–H stretching vibration band of free N–H at 3300 cm<sup>-1</sup>, also the C=O, CH<sub>2</sub>=CH–, C–N stretch and N–H bending bands of CH<sub>2</sub>=CH–C(O)–NH– are observed at 1656.41, 1625, 1546 and 681 cm<sup>-1</sup> respectively, with small intensity which is due to the residual macromonomer. The vibrational bands around 3500 and at 3304 cm<sup>-1</sup> indicate the presence of hydrogen bands, while the absorptions at 2943, 2864, and 1365 cm<sup>-1</sup> are related to the stretching and bending vibration of CH<sub>2</sub>. Finally, the band at 1187 cm<sup>-1</sup> is ascribed to C–O–C stretching.

The XRD spectra of the PCL homopolymer crystalline structure shows three distinct reflections at the position  $2\theta = 21.41^\circ$ ,  $22.00^\circ$  and  $23.76^\circ$  corresponding to the reticular plans (110), (111) and (200) of the orthorhombic crystal structure [31–33]. The XRD spectra of PAAm-graft-PCL presents similar reflections located at  $2\theta = 21.15^\circ$ ,  $22.00^\circ$ ,  $23.80^\circ$ . These results indicate that the structure of PCL fragment, present in the copolymer, is orthorhombic. On the other hand,



**Fig. 1.** FTIR Spectra of clays: (1) Raw Mag, (2) Mag H<sup>+</sup>, polymers: (3) PCL, (4) PCL-AAm and (5) copolymer PAAm-graft-PCL.

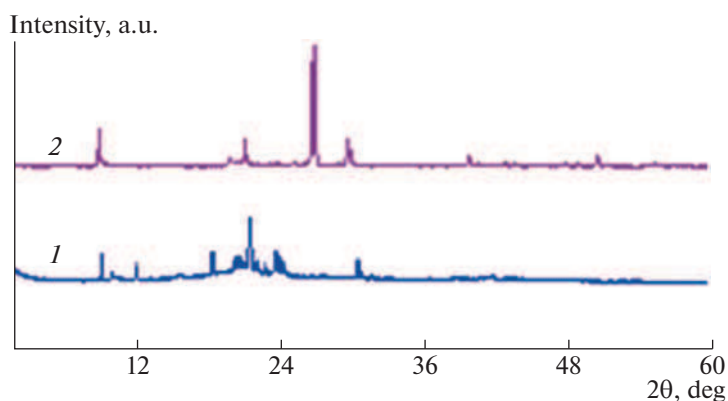
the small intensity peaks situated at the angle  $2\theta = 18^\circ$ ,  $19^\circ$ ,  $21^\circ$ , and  $25^\circ$  are attributed to the polyacrylamide segment [34].

SEM images of macromonomer PCL-AAm (Fig. 3a) shows an irregular structure: a reticular structure with globular particles in region I which indicate the formation of acrylamide layers into the PCL matrices and dendrimers form in region II which is probably produced due to the weak interaction of

acrylamide. SEM images of PAAm-graft-PCL (Fig. 3b) are obtained after adding benzoyl peroxide. SEM images show an ordered structure of macromolecules with a vesicular structure which is due to inter- and intra-molecular interaction between the polar groups of PCL and PAAm. In the presence of polar solvent like MeOH, the hydrophilic segment of PAAm grafted to PCL could also form layer which improve interfacial interaction [35–38]. The morphologies of branched polymers depend on the length of the hydrophobic and hydrophilic blocks [30]. Vesicles could be formed when the water is added to the ethanol solution of these polymers, due to the hydrogen bond in the side chains and the hydrophobic interaction between the long alkyl chains, which could be vary with the hydrophilic side chains to hydrophobic groups.

The thermograms (Fig. 4) shows two endothermic peaks in the first heating curve at  $-78$  and  $-75^\circ\text{C}$  in cooling scan corresponding to the glass transition temperature  $T_g$  of the amorphous fraction of PCL. Two melting temperatures  $T_m$  of PCL segment at  $52$  and  $38^\circ\text{C}$  (weak broad band) are obtained respectively [3]. For the PAAm segment,  $T_g$  and  $T_m$  are detected respectively at endothermic peaks at  $107$  and  $166^\circ\text{C}$  [3]. The stage decomposition observed at  $245$ – $246.81^\circ\text{C}$  is attributed to PAAm and PCL fragments decomposition. In comparison with the results given by the DSC thermogram of pure PAAm [39], these values are probably due to the interaction between PAAm and PCL. In the cooling scan, the copolymers exhibit a single crystallization exothermic peak at  $14^\circ\text{C}$  which is attributed to PCL, obtained after the fusion of the sample and a the second small shoulder at  $-52^\circ\text{C}$ .

The polymers were also investigated by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy (Figs. 5, 6). In the  $^1\text{H}$  NMR spectrum, the corresponding proton peaks of PCL segment appears at  $4.08$  ppm (t,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ ),  $2.32$  ppm (t,  $-\text{COCH}_2-$ ),  $1.60$  ppm ( $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ),  $1.40$  ppm ( $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$



**Fig. 2.** XRD spectra of (1) PCL-AAm and (2) PAAm-graft-PCL.



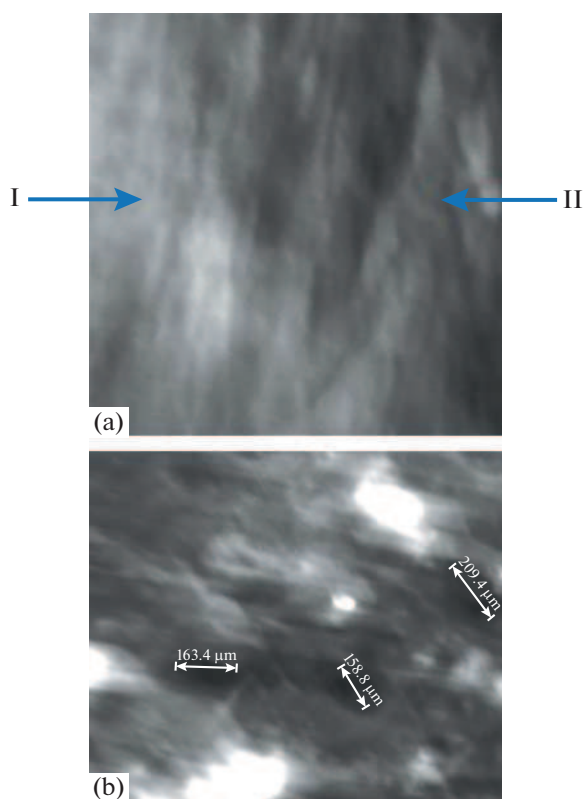


Fig. 3. SEM images of (a) PCL-AAm and (b) PCL-graft-PAAm.

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ) respectively. The two  $\text{NH}_2$  protons are not magnetically equivalent, this phenomena is due to the restricted rotation of  $\text{NH}_2$  around  $\text{-CO-N}$ . They appear as two signals: a broad line

shape at 7.30 ppm and a triplet at 7.42 ppm corresponding respectively to *cis/trans* of the  $\text{C=O}$  oxygen [40]. On the other hand, the presence of propylamide is detected by triplet at 4.74 ppm and attributed to  $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$  and a group of peaks overlapping in the range 2.32, 3.15 ppm corresponding to  $\text{-CO-CH}_2\text{-}$ . In addition, acrylamide segment end is detected by the presence of proton peaks at 6.10–6.38 ppm (t,  $\text{-CH=CH}_2$ ), 5.72 ppm (d,  $\text{-CH=CH}_2$ ), this group adopts a planar structure [41].

In the  $^{13}\text{C}$  spectrum, the carbonyl groups are shifted at 173.74, and 169.0 ppm corresponding to  $\text{-CO-}$  of the PCL fragment and  $\text{-CO-}$  of acrylamide, respectively. The methylene of PCL fragment are detected at 64.20 ppm ( $\text{O-CH}_2$ ) with a strong intensity at 34.19 ppm ( $\text{-CO-CH}_2$ ), 28.40 ppm ( $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 24.62 ppm ( $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ) and 25.60 ppm ( $\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$ ). The end tailored segments  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  and  $\text{-CH=CH}_2$  are shown by the presence of shifted carbon at 33.85, 32.22, 130.20 and 127.80 ppm, respectively. The weak peaks are present at 172.0 and 62.60 ppm, they are due to  $\text{-(CO)-}$  and  $\text{-CH}_2\text{-OH}$  of a residual PCL, respectively.

In the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of PAAm-graft-PCL, the peaks of double bonds are disappeared. The position of other peaks did not change. The peaks of benzoyl peroxide protons appeared in the range 7–8 ppm overlapping with  $\text{NH}_2$  protons. Analogous results are observed in  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum [42].

The visual growth of bacterial (*Bacillus Subtilis*) and fungus (*Aspergillus Niger*) are shown in Fig. 7, with a dark colored zone and the hydrolysis of the ester band with a clear zone [26]. The clear zone spreads

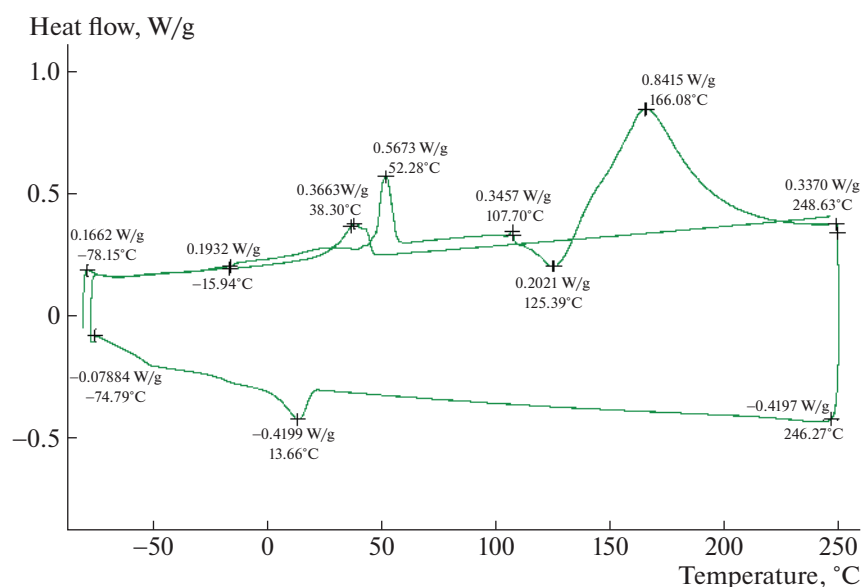


Fig. 4. DSC thermogram of PAAm-graft-PCL.

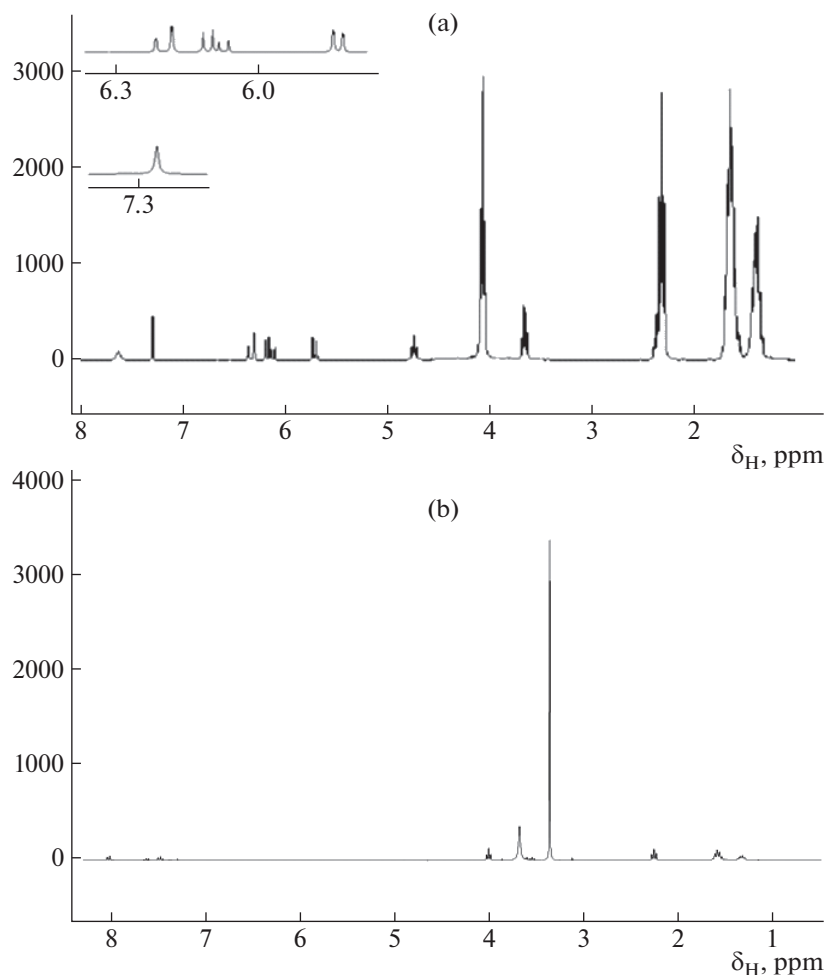


Fig. 5. <sup>1</sup>H NMR spectra of (a) PCL-AAm and (b) PAAm-graft-PCL.

with increasing times, the *Aspergillus Niger*, which grows in the presence of water, Carbon and Nitrogen, are obtained from degradation [43]. These observations confirm that the hydrolysis of the ester and amide functions leads to the acid function. After inactivation of the micro-organism with ethanol which is described as a structure disrupter of bacterial spore [44], we opted for the infrared spectroscopy of PAAm-graft-PCL before and after the biodegradation, to show the difference between the characteristic peaks of C–O–C, C=O and OH (Fig. 8). FTIR spectra of degradation of graft copolymer in *Bacillus Subtilis* (BS) and fungus *Aspergillus Niger* (AN) show similar characteristics bands vibrations around 3500–3200 cm<sup>-1</sup> corresponding to N–H and OH stretching bands (with a broad band in AN), C–H stretching vibration bands at 3061, 2940, and 2861 cm<sup>-1</sup>. The degradation of PCL segment by AN is detected by the strong reduction and the intensity vibration bands of C=O and C(O)–O–C ester shown respectively at 1721 and 1192 cm<sup>-1</sup> and a mid-

dle intensity for amide band C=O at 1659 and 1650 cm<sup>-1</sup>. The BS degradation carbonyl vibration band of PCL is situated at 1721 cm<sup>-1</sup> with a small signal. Amide segment is present with intense bands at 3287, 3081, 1651, 1520 cm<sup>-1</sup> and attributed to free NH<sub>2</sub>, secondary (O)C–NH–, and N–H bending at 1454 and 1375 cm<sup>-1</sup>, respectively [45]. The chain is frequently terminated by carboxylic acid end groups and hydroxyl end groups [27]. The IR spectra shows that in AN and BS medium degradations, PCL segment is almost completely destroyed and PAAm segment is mainly destroyed.

*Aspergillus Niger*, the most important microorganism used in biotechnology, produce citric acid and enzymes. Among these enzymes, it is also reported that the fungus can generate lipase [46], which is responsible of the amorphous regions before the degradation of the crystalline regions. Biodegradation of the graft copolymer occurs through two steps: it starts with acid or enzyme diffusion (produced by microorganism) into amorphous regions, and then followed by

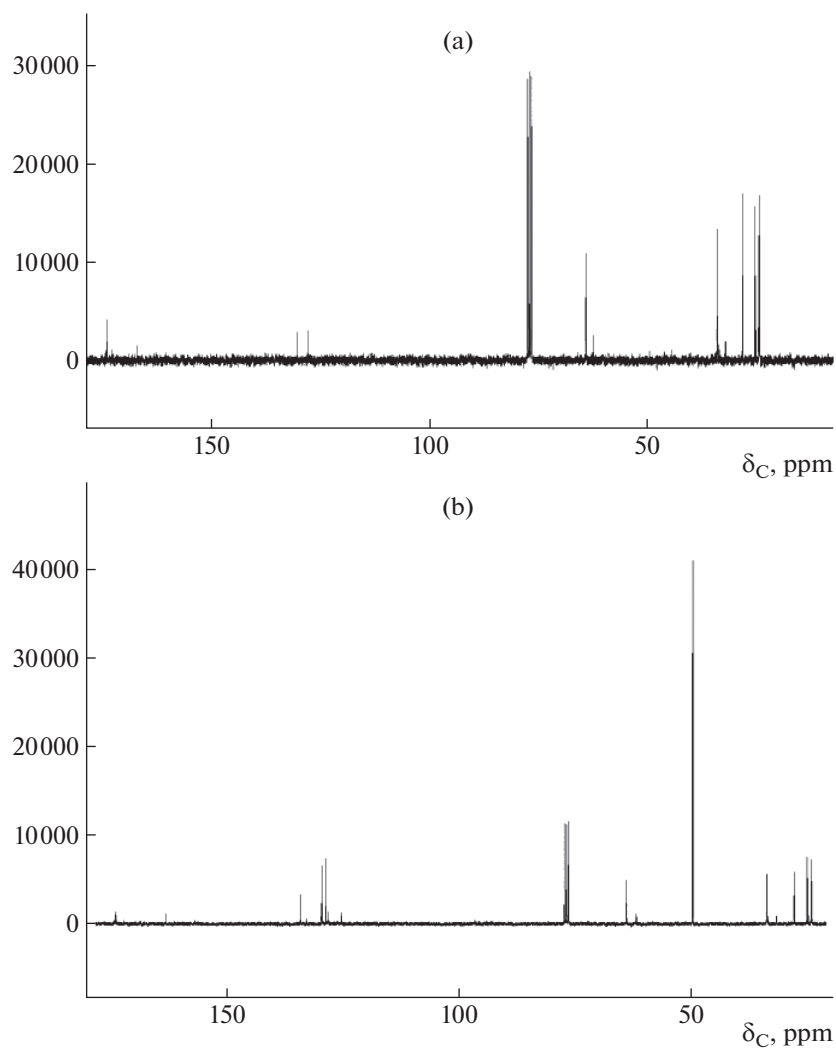


Fig. 6.  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of (a) PCL-AAm and (b) PAAm-graft-PCL.

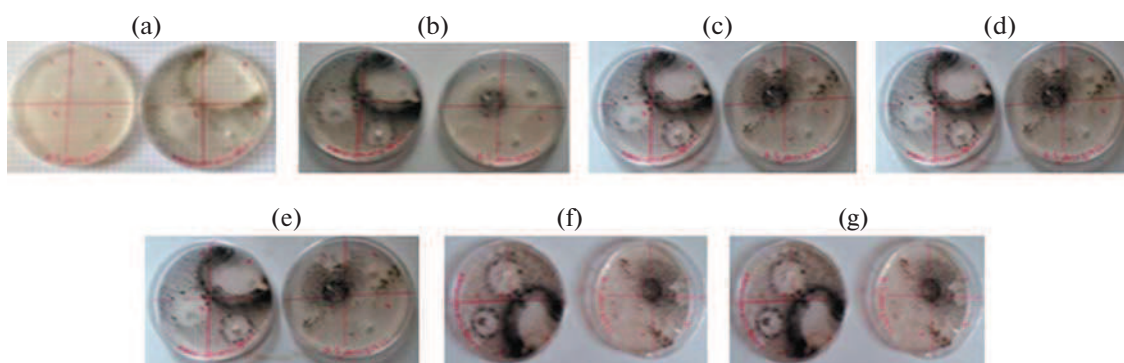
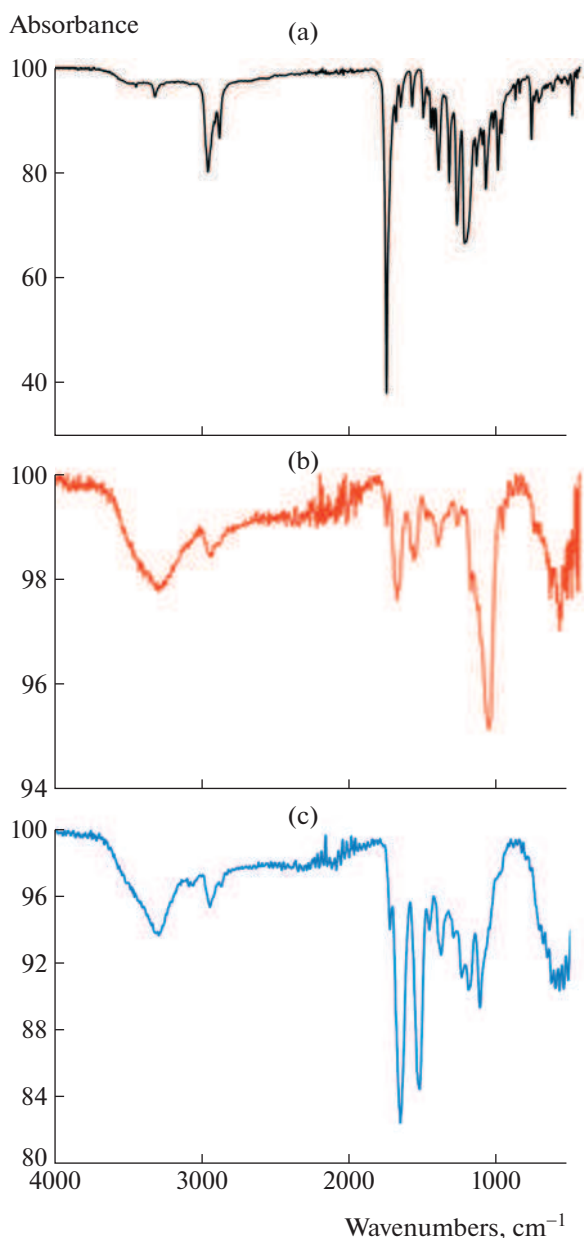


Fig. 7. Pictures of degradation of PAAm-graft-PCL after (a) 7, (b) 14, (c) 21, (d) 28, (e) 35, (f) 42 and (g) 49 days.

hydrolytic scission of ester bonds [47]. The mass loss decreases the crystallinity and facilitates the penetration of the microorganism into the polymer, and attacking the crystalline region.

## CONCLUSIONS

The graft copolymer was synthesized by combining ROP and radical polymerization to produce PAAm-graft-PCL. First, the macromonomer PCL-AAm was



**Fig. 8.** FTIR spectra (a) PAAm-graft-PCL and biodegradation of PAAm-graft-PCL by (b) *Aspergillus Niger* (AN) and (c) *Bacillus Subtilis* (BS).

obtained from ROP of  $\epsilon$ -caprolactone initiated by  $MgH^+$  and functionalized by acrylamide, followed by a radical polymerization of obtained in situ of macromonomer. The visual and IR evaluation of in vitro degradation of the graft copolymer in bulk with bacterial and fungus materials showed a complete degradation of PCL in medium fungus AN and middle in medium bacteria BS. However, the segment amides were less degraded.

## FUNDING

This work is funding by La Direction Générale de la Recherche Scientifique et du Développement Technologique (DGRSDT) Algeria.

## CONFLICT OF INTEREST

The authors declare that they have no conflict of interest.

## REFERENCES

1. S. Sarkar, G. Y. Lee, J. Y. Wong, and T. A. Desai, *Biomaterials* **27**, 4775 (2006).
2. M.C. Serrano, M. T. Portolés, M. Vallet-Regí, I. Izquierdo, L. Galletti, J. V. Comasand, and R. Pagani, *Macromol. Biosci.* **5**, 415 (2005).
3. D. M. Ninago, A. G. O. de Freitas, V. Hanazumi, P. I. R. Muraro, V. Schmidt, C. Giacomelli, A. E. Ciolino, and M. A. Villar, *Macromol. Chem. Phys.* **216**, 2331 (2015).
4. M. Labetand and W. Thielemans, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 3484 (2009).
5. S. I. Jeong, B. S. Kim, Y. M. Lee, K. J. Ihn, S. H. Kim, and Y. H. Kim, *Biomacromolecules* **5**, 1303 (2004).
6. C. Eldsäter, B. Erlandsson, R. Renstad, A.-C. Albertsson, and S. Karlsson, *Polymer* **41**, 1297 (2000).
7. M. A. Woodru and D. Hutmacher, *Prog. Polym. Sci.* **35**, 1217 (2010).
8. V. Thomas, M. V. Jose, S. Choudhary, J. F. Sullivan, D. R. Dean, and Y. K. Vohra, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* **17**, 969 (2006).
9. A. Cipitria, A. Skelton, T. R. Dargaville, P. D. Dalton, and D. W. Hutmacher, *J. Mater. Chem.* **21**, 9419 (2011).
10. X. Wang, H. Zhao, L.-S. Turng, and Q. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 4939 (2013).
11. L. Bosworth, P. Clegg, and S. Downes, *Int. J. Nano Biomater.* **1**, 263 (2008).
12. K. H. Lee, H. Y. Kim, M. S. Khil, Y. M. Ra, and D. R. Lee, *Polymer* **44**, 1287 (2003).
13. J. E. McGrath, *Pure Appl. Chem.* **55**, 1573 (1983).
14. P. F. Remppand and P. J. Lutz, "Synthesis of Graft Copolymers," in *Comprehensive Polymer Science*, Ed. by S. G. Allen and J. C. Bevington (Pergamon Press, Oxford, 1989), pp. 403–419.
15. D. Bloor, R. J. Brook, M. C. Flemings, S. Mahajan, and F. Disalvo, *The Encyclopedia of Advanced Materials* (Pergamon Press, Oxford, 1995).
16. N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, and H. Iatrou, *Chem. Rev.* **101**, 3747 (2001).
17. N. H. Bouabida, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, H. Gherras, A. Belfedal, A. Dehbi, and A.-H. I. Mourad, *Polym. Sci., Ser. B* **62**, 163(2020).
18. W. Ji, Y. Sun, F. Yang, J. J. J. P. van den Beucken, M. Fan, Z. Chen, and J. A. Jansen, *Pharm. Res.* **28**, 1259 (2011).
19. N. Bhardwaj and S.C. Kundu, *Biotechnol. Adv.* **28**, 325 (2010).



20. J. A. Ballantine, M. Davies, H. Purnell, M. Rayanakorn, J. M. Thomas, and K. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **9**, 427 (1981).
21. A. Harrane, R. Meghabar, and M. Belbachir, *Int. J. Mol. Sci.* **3**, 790 (2002).
22. M. Belbachir and A. Bensaoula, US Patent No. 0069446A1 (2003).
23. R. Meghabar, A. Megharbiand, and M. Belbachir, *Polymer* **44**, 4097 (2003).
24. A. Harrane, R. Meghabar, and M. Belbachir, *React. Funct. Polym.* **66**, 1696 (2006).
25. J. P. Euzéby, *Enterobacteriaceae, Dictionnaire de Bactériologie Vétérinaire* (Centre Interuniversitaire de Calcul de Toulouse, Toulouse, 1998). [in French].
26. N. Marchal, J.-L. Bourdon, and C. Richard, *Les Milieux de Culture Pour L'isolement et L'identification Biochimique des Bacteries*, 3rd ed. (Doin, 1987) [in French].
27. P. Stupar, V. Pavlović, J. Nunić, S. Cundrič, M. Filipič, and M. Stevanović, *J. Drug Delivery Sci. Technol.* **24**, 191 (2014).
28. N. Kuplennik and A. Sosnik, *Molecules* **24**, 2715 (2019).
29. Y. Chatani, Y. Okita, H. Tadokoroand, and Y. Yamashita, *Polym. J.* **1**, 555 (1970).
30. Y. Sa, Y. Guo, X. Feng, M. Wang, P. Li, Y. Gao, X. Yang, and T. Jiang, *New J. Chem.* **41**, 5723 (2017).
31. M. A. Tasdelen, *Eur. Polym. J.* **47**, 937 (2011).
32. D. Kubies, N. Pantoustier, P. Dubois, A. Rulmont, and R. Jérôme, *Macromolecules* **35**, 3318 (2002).
33. D. Mondal, M. Griffith, and S. S. Venkatraman, *Int. J. Polym. Mater.* **65**, 255 (2016).
34. V. Singh, A. Tiwari, P. Kumari, and A. Sharma, *J. Appl. Polym. Sci.* **104**, 3702 (2007).
35. F. Ziaeeand and M. S. Khoshkhoo, *Iran. Polym. J.* **21**, 21 (2009).
36. N. S. Murthy, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **44**, 1763 (2006).
37. L. R. Schroeder and S. L. Cooper, *J. Appl. Phys.* **47**, 4310 (1976).
38. E. Vinken, A. E. Terry, S. Hoffmann, B. Vanhaecht, C. E. Koning, and S. Rastogi, *Macromolecules* **39**, 2546 (2006).
39. M. Vera, M. Admetlla, A. Rodríguez-Galán, and J. Puiggali, *Polym. Degrad. Stab.* **89**, 21 (2005).
40. Y. Ma, X. Bian, L. He, M. Cai, and X. Luo, *Appl. Surf. Sci.* **329**, 223 (2015).
41. T. M. Chen, Y. F. Wang, M. Kitamura, T. Nakaya, and I. Sakurai, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **34**, 1155 (1996).
42. S. W. Breuer, *J. Labelled Cpd Radiopharm.* **43**, 283 (2000).
43. Y. Khane, B. Lahcene, and M. Benali, *Biointerface Res. Appl. Chem.* **6**, 1104 (2016).
44. R. Solaro A. Corti, and E. Chiellini, *J. Env. Polym. Degrad.* **6**, 203 (1998).
45. U. Piotrowska, M. Sobczak, and E. Oledzka, *Molecules* **22**, 923 (2017).
46. K. Djakhane, A. Dehbi, A.-H.-I. Mourad, A. Zaoui, and P. Picuno, *Plast. Rubber Compos.* **45**, 346 (2016).
47. R. Muthuraj, M. Misra, and A. K. Mohanty, *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, 42189 (2015).

SPELL: OK

## Résumé

---

Dans cette thèse, la synthèse de copolymères biodégradables catalysée par la Maghnite  $H^+$  par polymérisation cationique est décrite. Différents paramètres contrôlent la cinétique de l'élaboration des matériaux, le rendement de la réaction du copolymère varie dans le même sens que la température, le temps, la quantité du catalyseur, le rapport des monomères et la polarité du solvant.

Un copolymère en peigne est obtenu par polymérisation radicalaire initiée par le peroxyde de benzoyle, formant une structure en chaîne carbonée ramifiée en amide amorceur et acrylamide, ce polymère a subi une dégradation bactérienne et fongicide *in vitro* dans un milieu solide, le suivi de la dégradation permet de constater une dégradation complète du PCL par le champignon AN et partielle par la bactérie BS.

La polymérisation radicalaire par transfert d'atomes initiée en surface photoinduite *in situ* a été rapportée comme une voie efficace pour la préparation de nanoclays intercalés portant des fonctions, la surface de la Cloisite  $Na^+$  est fonctionnalisée avec un agent de couplage la N, N-diméthylaniline (MMT-DMA), ensuite des nanocomposites à base de monomères biodégradables sont développés.

## Abstract

---

In this thesis, the synthesis of biodegradable copolymers catalyzed by Maghnite  $H^+$  in cationic polymerization is described. Different parameters control the kinetics of material development, the reaction efficiency of the copolymer varies in the same direction as the temperature, time, amount of catalyst, ratio of monomers and polarity of solvent.

A comb copolymer is obtained by radical polymerization initiated by benzoyl peroxide, forming a branched carbon chain structure in initiator amide and acrylamide, this polymer has undergone bacterial and fungicidal degradation *in vitro* in a solid medium, a complete degradation of the PCL is observed in the fungus AN and partial one in the bacterium BS.

Radical polymerization by atom transfer initiated on the photoinduced surface *in situ* has been reported as an effective route for the preparation of intercalated nanoclays bearing functions, the surface of the Cloisite  $Na^+$  is functionalized with a coupling agent N, N-dimethylaniline (MMT-DMA), then nanocomposites based on biodegradable monomers are developed.