

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

والبحث العلمي وزارة التعليم العالي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي

معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de chimie

Laboratoire de chimie organique macromoléculaire et des matériaux (LCOMM)

THESE de DOCTORAT

Spécialité Matériaux innovants et chimie verte

Intitulée

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DE POLYMERES HYDROSOLUBLES ET
BIODEGRADABLES**

Présentée par : ARIS Fatima El Zohra

Le 23 /11 /2022

Devant le jury :

| | | | |
|-----------|-------------------------|-----|--|
| Président | BENKOUIDER Ali Mustapha | Pr | Université de M.S. Mascara |
| Examineur | BOUSALEM Smain | Pr | Université de B.B Ain Témouchent |
| Examineur | GHERRAS Hammou | MCA | Université de M.S. Mascara |
| Examineur | BENMOHAMMED Abdelmadjid | MCA | Université de M.S. Mascara |
| Encadreur | HACHEMAOUI Aïcha | Pr | Université de M.S. Mascara |
| Invité | YAGCI Yusuf | Pr | Université technique d'Istanbul, TURQUIE |

Année Universitaire : 2021-2022

Remerciement

Ce manuscrit présente les résultats obtenus lors de ce travail de thèse effectué au sein du laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux de l'université Mustapha Stambouli de Mascara, (LCOMM), et une partie au département de chimie de l'université technique d'Istanbul, Turquie.

En premier lieu, je remercie celui sans qui il n'y aurait eu ni de début, ni de fin, ALLAH le tout puissant qui m'a donné la force et la volonté pour finaliser ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement Madame Aicha Hachemaoui, professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara, pour m'avoir confié ce sujet de thèse, accueilli au sein de son laboratoire et qui m'a fait l'honneur d'être rapporteur du présent manuscrit. Ses encouragements enthousiastes et conseils instructifs à titre professionnels mais aussi personnels pendant tout ce temps m'ont été très précieuses.

Je remercie ensuite vivement Monsieur Ahmed Yahiaoui, professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara, pour la qualité de son encadrement pédagogique, sa disponibilité tout au long de ce projet malgré toutes ses nombreuses occupations. Ses orientations, idées et intuitions scientifiques ont grandement contribué à la réalisation de ce travail.

Je remercie chaleureusement Monsieur Yusuf Yagci, professeur à l'université technique d'Istanbul, pour l'accueil qu'il m'a réservé, le précieux temps qu'il m'a consacré et les bonnes conditions de travail dont j'ai pu bénéficier durant mon séjour scientifique dans son laboratoire. J'adresse également mes vifs sincères remerciements à Docteur Cansu Aydogan, pour sa disponibilité, son soutien constant et l'ensemble des échanges scientifiques que nous avons eu durant cette enrichissante aventure.

J'exprime mes plus vifs remerciements à Monsieur BENKOUIDER Ali Mustapha, professeur à l'université de Mustapha Stambouli de Mascara pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury,

J'adresse également mes remerciements les plus sincères à Monsieur BOUSALEM Smain, professeur à l'université de Belhadj Bouchaib de Ain

Remerciement

Témouchent, Monsieur GHERRAS Hammou, maître de conférences à l'université de Mustapha Stambouli de Mascara et Monsieur BENMOHAMMED Abdelmadjid, maître de conférences à l'université de Mustapha Stambouli de Mascara, pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir bien accepté de participer au jury de thèse. Enfin, je remercie l'ensemble des membres du jury pour le soin avec lequel ils ont examiné ce manuscrit. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon respect et de toute ma gratitude.

Je présente mes fidèles remerciements à tout le personnel du laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et des Matériaux de l'université Mustapha Stambouli de Mascara, (LCOMM), et en particulier à l'ingénieur Monsieur Boukrasse Adjel, pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Une énorme pensée à ceux, qui ont été bien plus que de simples collègues : M^{me} Nour El Houda Benmessabih, M^r Ali Anab, Dr Sarra Benguella, Dr Leila Mouacher et Dr Nour El Houda Bouabida, merci pour leur présence amicale, leur soutien incontestable et leur convivialité durant toutes ces années.

Mes profonds remerciements vont à ce qu'il y a de plus cher, mes parents ainsi que mes sœurs, pour leur amour, leur écoute, leur soutien sans faille et leurs nombreux conseils éclairés... Merci d'être toujours là pour me reconforter et m'encourager, merci pour tout. Tous les mots ne s'auraient décrire l'amour que j'ai pour vous.

Pour finir, je voudrai exprimer ma reconnaissance à mon cher fiancé qui m'a soutenue en toutes circonstances, depuis notre rencontre. Merci d'être toujours là, merci pour ton optimisme, merci pour ta patience, merci pour tout.

Je n'oublie pas de remercier ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin durant cette période.

Dédicaces

*A la mémoire de mes chers grands-parents et de mes chers oncles
« Mustapha Aris » et le martyr « Habib Aris » je suis sûre qu'aujourd'hui
vous êtes très fier de moi.*

*A mon cher père et ma chère mère, source de vie et d'amour, sans
l'éducation, l'inspiration, la motivation et le soutien que vous m'avez
apportés, je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui. Trouvez à
ce modeste travail un début de récompense à vos sacrifices.*

*A mes chères sœurs, Amel, Khadidja et ma jumelle Assia, source de
motivation et de bonheur.*

*A mon cher petit neveu, Adam Ilyes, source d'innocence et de sérénité,
qui depuis sa naissance a égaillé mes années de thèse.*

*A mon cher fiancé et sa famille respectueuse, source de soutien et
d'affection.*

A ma meilleure amie Asma, Source de sincérité et d'honnêteté.

A tous ceux qui me sont chers.

« En essayant continuellement on finit par réussir. Donc : plus ça rate, plus on a de chances que ça marche »

Jacques Rouxel

« Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté. Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées »

Marie Curie

TABLE DE MATIERE

Table de matière

| | |
|--|--------------|
| REMERCIEMENT | i |
| DEDICACES | iii |
| TABLE DE MATIERE | vi |
| LISTE DES ABREVIATIONS | xiv |
| LISTES DES FIGURES | xviii |
| LISTE DES TABLEAUX | xxv |
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE | 9 |
| 1) INTRODUCTION | 9 |
| 2) POLYMERES BIODEGRADABLES | 9 |
| 2.1) La biodégradabilité | 9 |
| 2.2) Différentes classes de polymères biodégradables | 10 |
| 2.2.1) Polymères biodégradables issus des ressources renouvelables | 11 |
| 2.2.2) Polymères biodégradables issus de de l'industrie pétrochimique | 11 |
| 2.3) Facteurs influençant la biodégradation | 12 |
| 2.3.1) Physico-chimie du milieu | 12 |
| 2.3.2) Microbiologie du milieu | 12 |
| 2.3.3) Structure et propriétés des polymères | 15 |
| 2.4) Processus de biodégradation | 16 |
| 2.5) Méthodes de mesure de la biodégradabilité des matériaux | 17 |
| 2.5.1) Méthodes Microbiologiques | 17 |
| 2.5.2) Méthode des zones claires | 17 |
| 2.5.3) Méthode d'envahissement | 17 |
| 2.6) Poly (ϵ-caprolactone) | 17 |
| 2.6.1) Composition et structure chimique de PCL | 18 |
| 2.6.2) Propriétés de poly(ϵ -caprolactone) | 18 |
| 2.6.3) Méthode et voies de synthèse du poly(ϵ -caprolactone) | 19 |
| 3) POLYMERES HYDROSOLUBLES | 24 |
| 3.1) Différentes classes de polymères hydrosolubles | 24 |
| 3.1.1) Polymères d'origine naturelle | 24 |
| 3.1.2) Polymères synthétiques | 24 |
| 3.2) Poly(2-oxazoline) | 25 |
| 3.2.1) Propriétés des POx | 26 |
| 3.2.2) Polymérisation des monomères 2-R-2-oxazolines | 27 |
| 3.2.3) Application des POx | 30 |

Table de matière

| | |
|--|-----------|
| 4) GENERALITES SUR LES ARGILES..... | 31 |
| 4.1) Définition | 31 |
| 4.2) Minéralogie et cristallographie des argiles | 31 |
| 4.3) Classification des argiles | 32 |
| 4.4) Propriétés des argiles | 34 |
| 4.4.1) Adsorption | 34 |
| 4.4.2) Echange de cations | 34 |
| 4.4.3) Acidité | 34 |
| 4.5) Montmorillonite | 35 |
| 4.5.1) Structure | 35 |
| 4.5.2) Propriétés des montmorillonites | 37 |
| 4.6) Maghnite | 39 |
| 4.6.1) Activation acide de la Maghnite | 39 |
| 5) NANOCOMPOSITES | 40 |
| 5.1) Constituants des nanocomposites | 40 |
| 5.2) Méthodes d'élaboration des nanocomposites | 41 |
| 5.2.1) Préparation en solution | 41 |
| 5.2.2) Préparation par polymérisation in situ | 42 |
| 5.2.3) Préparation à l'état fondu | 43 |
| 5.3) Morphologie des nanocomposites argile/polymère | 43 |
| 5.4) Caractérisation de la morphologie des nanocomposites | 44 |
| 5.4.1) La diffraction des Rayons X (DRX) | 44 |
| 5.4.2) Microscopie électronique à transmission | 44 |
| 5.5) Applications biomédicales des bio-nanocomposites | 45 |
| 6) MACROMONOMERES..... | 46 |
| 6.1) Définition | 46 |
| 6.2) Méthodes de synthèse des macromonomères | 47 |
| 6.3) Préparation de macromonomères à partir de l'ε-caprolactone | 48 |
| 6.4) Préparation de macromonomères à partir des oxazolines | 49 |
| 6.5) Applications des macromonomères | 50 |
| 6.5.1) Architectures des polymères | 50 |
| 6.5.2) Agents compatibilisant et stabilisateurs | 50 |
| 7) HYDROGELS | 52 |
| 7.1) Définition et généralité | 52 |
| 7.2) Classification des hydrogels | 53 |
| 7.3) Méthodes de synthèse des hydrogels | 54 |
| 7.3.1) Synthèse des hydrogels par réticulation chimique | 54 |
| 7.3.2) Synthèse des hydrogels par réticulation physique | 57 |

Table de matière

| | |
|--|-----------|
| 7.4) Propriétés des hydrogels | 58 |
| 7.4.1) Propriétés de gonflement | 58 |
| 7.4.2) Sensibilité des hydrogels aux stimulants de l'environnement (hydrogels stimulables) | 59 |
| 7.5) Applications des hydrogels | 60 |
| 7.5.1) Domaine pharmaceutique | 60 |
| 7.5.2) Domaine biomédical | 61 |
| 7.5.3) Domaine alimentaire | 61 |
| 7.5.4) Applications en agriculture | 61 |
| 7.5.5) Applications dans l'environnement | 62 |
| 8) REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 63 |
| CHAPITRE II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANO-BIOCOMPOSITES A BASE DE PCL..... | |
| 85 | |
| 1) INTRODUCTION..... | 85 |
| 2) SYNTHÈSES DES NANO-BIOCOMPOSITES..... | 87 |
| 2.1) Synthèse de PCL / Mag-Ctab nano-biocomposites | 88 |
| 2.2) Synthèse de PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab nano-biocomposites | 88 |
| 2.3) Synthèse de PCL-PMeOxa / Mag-Ctab nano-biocomposites | 88 |
| 2.4) Conditions opératoires | 89 |
| 3) CARACTÉRISATION DE LA Mag-Na⁺ ET LA MAGHNITE ORGANOPHILE (Mag-Ctab) | 90 |
| 3.1) Caractérisation structurale et morphologique | 90 |
| 3.1.1) Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF | 90 |
| 3.1.2) Caractérisation morphologique | 91 |
| 4) CARACTÉRISATION DE PCL / Mag-Ctab NANO-BIOCOMPOSITES | 92 |
| 4.1) Caractérisation structurale et morphologique | 92 |
| 4.1.1) Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF | 92 |
| 4.1.2) Analyse par la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-H ¹) | 93 |
| 4.1.3) Caractérisation morphologique | 94 |
| 5) CARACTÉRISATION DE PCL-P(γ-Ph-CL) / Mag-Ctab NANO-BIOCOMPOSITES | 95 |
| 5.1) Caractérisation structurale, morphologique et thermique | 95 |
| 5.1.1) Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF | 95 |
| 5.1.2) Analyse par la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-H ¹) | 96 |
| 5.1.3) Caractérisation morphologique | 96 |
| 5.1.4) Analyse thermogravimétrique (ATG) | 97 |
| 6) CARACTÉRISATION DE PCL-PMeOxa / Mag-Ctab NANO-BIOCOMPOSITES..... | 98 |
| 6.1) Caractérisation structurale, morphologique, thermique et microscopique | 98 |
| 6.1.1) Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF | 98 |
| 6.1.2) Analyse par la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-H ¹) | 99 |

Table de matière

| | | |
|---|--|------------|
| 6.1.3) | Caractérisation morphologique | 100 |
| 6.1.4) | Analyse thermogravimétrique (ATG) | 102 |
| 6.1.5) | Analyse par microscopie électronique à balayage | 103 |
| 7) | BIODEGRADATION DU PCL-P-γ-Ph-CL / Mag-CTab et PCL-PMeOxa /Mag-CTab NANO-BIOCOMPOSITES PAR <i>Bacillus Subtilis</i>..... | 105 |
| 7.1) | En milieu solide (sels minéraux) | 105 |
| 7.2) | En milieu liquide | 106 |
| 8) | CONCLUSION..... | 107 |
| 9) | REFERENCES..... | 109 |
| CHAPITRE III. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE PMA-g-PCL HYDROGEL..... | | 116 |
| 1) | INTRODUCTION..... | 116 |
| 2) | SYNTHÈSE DE α,ω-BISINSATURE PCL MACROMONOMÈRE..... | 119 |
| 3) | SYNTHÈSE DU PMA-g-PCL HYDROGEL | 119 |
| 4) | ÉTUDE CINÉTIQUE | 120 |
| 4.1) | Effet de la quantité de Mag-H ⁺ | 120 |
| 4.2) | Effet de la température | 120 |
| 4.3) | Effet du temps de réaction | 121 |
| 4.4) | Effet de la quantité d'anhydride méthacrylique | 122 |
| 5) | CARACTÉRISATION DE LA MAGNÈTE (Mag-H⁺) | 122 |
| 5.1) | Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF | 122 |
| 5.2) | Caractérisation morphologique | 123 |
| 6) | CARACTÉRISATION DE PCL MACROMONOMÈRE ET PMA-g-PCL HYDROGEL .. | 124 |
| 6.1) | Caractérisation structurale | 124 |
| 6.1.1) | Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF | 124 |
| 6.1.2) | Analyse par la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-H ¹) | 125 |
| 6.1.3) | Analyse par la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-C ¹³) | 126 |
| 6.1.4) | Analyse par la spectroscopie UV | 127 |
| 7) | MECANISME DE POLYMERISATION DU α,ω- BISINSATURE PCL MACROMONOMÈRE | 128 |
| 8) | PROPRIÉTÉS DE GONFLEMENT DE L'HYDROGEL PMA-g-PCL..... | 129 |
| 9) | ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG) | 131 |
| 10) | BIODEGRADATION DU PMA-G-PCL HYDROGEL PAR BACILLUS SUBTILIS | 132 |
| 10.1) | En milieu solide (sels minéraux) | 132 |

Table de matière

| | |
|---|-----|
| 10.2) En milieu liquide | 134 |
| 11) CONCLUSION | 135 |
| 12) REFERENCES | 137 |
| CHAPITRE IV. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE PMA-g-PMeOxa HYDROGEL ... | 144 |
| 1) INTRODUCTION | 144 |
| 2) SYNTHÈSE DE α,ω-BISINSATURE PMeOxa MACROMONOMÈRE | 146 |
| 3) SYNTHÈSE DU PMA-g-PMeOxa HYDROGEL | 146 |
| 4) CARACTÉRISATION Du PMeOxa MACROMONOMÈRE ET PMA-g-PMeOxa HYDROGEL | 147 |
| 4.1) Caractérisation structurale | 147 |
| 4.1.1) Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF | 147 |
| 4.1.2) Analyse par la spectroscopie UV | 148 |
| 5) MECANISME DE POLYMERISATION DU α,ω- BISINSATURE PMeOxa MACROMONOMÈRE | 149 |
| 6) PROPRIÉTÉS DE GONFLEMENT DE L'HYDROGEL PMA-g-PMeOxa | 151 |
| 7) ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE (ATG) | 152 |
| 8) BIODEGRADATION DU PMA-g- PMeOxa HYDROGEL PAR BACILLUS SUBTILIS | 153 |
| 8.1) En milieu solide (sels minéraux) | 153 |
| 8.2) En milieu liquide | 154 |
| 9) CONCLUSION | 155 |
| 10) REFERENCES | 156 |
| CHAPITRE V. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE PMA-g-(PCL-PMeOxa) HYDROGEL | 160 |
| 1) INTRODUCTION | 160 |
| 2) SYNTHÈSE Du α,ω-BISINSATURE PCL-PMEOXA MACROMONOMÈRE | 161 |
| 3) CARACTÉRISATION DU PCL-PMeOxa MACROMONOMÈRE ET PMA-g-(PCL-PMeOxa) HYDROGEL | 162 |
| 3.1) Caractérisation structurale | 162 |
| 3.1.1) Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF | 162 |
| 3.1.2) Analyse par la spectroscopie UV | 163 |

Table de matière

| | |
|---|------------|
| 4) MECANISME DE POLYMERISATION DU α,ω- BISINSATURE PCL-PMeOxa MACROMONOMERE | 164 |
| 5) PROPRIETES DE GONFLEMENT DE L'HYDROGEL PMA-g-(PCL-PMeOxa)..... | 166 |
| 6) ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) | 167 |
| 7) BIODEGRADATION DU PMA-g-(PCL-PMeOxa) HYDROGEL PAR BACILLUS SUBTILIS | 168 |
| 7.1) En milieu solide (sels minéraux) | 168 |
| 7.2) En milieu liquide | 169 |
| 8) CONCLUSION..... | 170 |
| 9) REFERENCES..... | 172 |
| | |
| PARTIE EXPERIMENTALE..... | 178 |
| | |
| 1) PRODUITS UTILISES | 178 |
| 1.1) Réactifs | 178 |
| 1.2) Maghnite brute | 178 |
| 1.3) Purification des produits chimiques | 178 |
| 2) METHODES DE PREPARATION DE LA MAGHNITE..... | 179 |
| 2.1) Préparation de la maghnite-Na ⁺ | 179 |
| 2.2) Préparation de la maghnite-Ctab | 179 |
| 2.3) Préparation de la maghnite-H ⁺ | 180 |
| 3) METHODES DE SYNTHESSES | 181 |
| 3.1) Synthèses des nano-biocomposites | 181 |
| 3.1.1) Synthèse de PCL / Mag-Ctab nano-biocomposites | 181 |
| 3.1.2) Synthèse de PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab nano-biocomposites | 181 |
| 3.1.3) Synthèse de PCL-PMeOxa / Mag-Ctab nano-biocomposites | 182 |
| 3.1.4) Synthèse de α,ω - bisinsaturé PCL macromonomère | 183 |
| 3.1.5) Synthèse du PMA-g-PCL hydrogel | 183 |
| 3.1.6) Synthèse de α,ω - bisinsaturé PMeOxa macromonomère | 184 |
| 3.1.7) Synthèse du PMA-g-PMeOxa hydrogel | 184 |
| 3.1.8) Synthèse de α,ω - bisinsaturé PCL-PMeOxa macromonomère | 184 |
| 3.1.9) Synthèse du PMA-g- PCL-PMeOxa hydrogel | 185 |
| 4) INSTRUMENTATION ASSOCIES AUX TECHNIQUES D'ANALYSES..... | 185 |
| 4.1) Résonance magnétique nucléaire (RMN) | 185 |
| 4.2) Spectroscopie infrarouge a transformée de fourier (IRTF) | 185 |
| 4.3) Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) | 185 |
| 4.4) Chromatographie par perméation de gel (GPC) | 186 |

Table de matière

| | | |
|--------|---|------------|
| 4.5) | Diffraction des rayons X (DRX) | 186 |
| 4.6) | Microscopie électronique à balayage (MEB) | 186 |
| 4.7) | Analyse thermogravimétrique (ATG) | 186 |
| 5) | <i>MESURES DU TAUX DE GONFLEMENT DES HYDROGELS.....</i> | <i>186</i> |
| 6) | <i>ETUDE DE LA BIODEGRADATION.....</i> | <i>187</i> |
| 6.1) | Choix du micro-organisme | 187 |
| 6.2) | Milieu de culture | 187 |
| 6.3) | Préparation des suspensions microbiennes | 188 |
| 6.4) | Evaluation de la biodégradation des polymères | 189 |
| 6.4.1) | Milieu solide | 189 |
| 6.4.2) | Milieu liquide | 189 |
| 7) | <i>REFERENCES.....</i> | <i>191</i> |
| | <i>RESUME.....</i> | <i>192</i> |

LISTE DES ABREVIATIONS

% : Pourcentage

(C₂H₅)₂O : diéthyl éther

γ-Ph-Cl : gamma phényl ε-caprolactone

Å : Angstrom

AgNO₃ : nitrate d'argent

AIBN : azobisisobutyronitrile

AIPEA : Association Internationale Pour l'Etude des Argiles

ASTM : Société américaine pour les essais et les matériaux

ATG : Analyse Thermogravimétrique

BS : Bacillus Subtilis

C.E.C : Capacité d'Echange Cationique

°C : Degrés Celsius

CaH₂ : Hydrure de calcium

CE : cation échangeable

CEC : Capacité d'échange cationique

CH₂Cl₂: dichlorométhane

CH₃CN: acétonitrile

CH₃OH: methanol

CL: ε-caprolactone

Ctab: Hexa decyl trimethyl ammonium bromide

d001 : Distance Inter Réticulaire

DIN : Institut allemand de normalisation (Deutsches Institut für Normung)

DO : densité optique

DPI⁺PF₆⁻ : Diphenyliodonium hexafluorophosphate

DRX : Diffraction des Rayons X

ENOF : Entreprise Nationale Des Produits Miniers Non Ferreux

FeSO₄, 7 H₂O : Sulfate de Fer

GPC : Chromatographie par perméation de gel

H₂SO₄: Acide sulfurique

IPN : réseaux de polymères interpénétrés (interpenetrating network)

ISO : Organisation internationale de normalisation (International Standard Organisation)

K₂HPO₄ : L'hydrogénophosphate de potassium

KH₂PO₄ : dihydrogénophosphate de potassium

LCST : Température critique inférieure de la solution (Lower Critical Solution Temperature)

MA : anhydride méthacrylique

Mag-Ctab : Maghnite-Ctab

Mag-H⁺: Maghnite-H⁺

Mag-Na⁺: Maghnite-Na⁺

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MeOxa : 2-Methyl-2-Oxazoline

meq : milliéquivalents

MgSO₄, 7 H₂O : Sulfate de Magnésium

MMT : montmorillonite

MnSO₄, 7 H₂O : Sulfate de Manganèse

MSM : sel minimal moyen

NaCl : chlorure de sodium

NaOH : hydroxyde de sodium

nDP : Degré de Polymérisation

NH₄NO₃ : Nitrate d'ammonium

nm: Nanomètre

ORMOCER : « organically modified ceramic technology » la technologie des céramiques organiquement modifiées

PCL / Mag-Ctab: Poly(ε-caprolactone) /Mag-Ctab

PCL-P(γ-Ph-CL) / Mag-Ctab: Poly(ε-caprolactone)- co-poly (gamma phenyl-ε-caprolactone) / Mag-Ctab

PCL-PMeOxa / Mag-Ctab: Poly(ϵ -caprolactone)- co-poly(2-Methyl-2-Oxazoline) / Mag-Ctab

PMA-g- PCL-PMeOxa: Poly (anhydride méthacrylique)-g-poly(ϵ -caprolactone)-co-poly(2-Methyl-2-Oxazoline)

PMA-g-PCL: Poly (anhydride méthacrylique)-g-poly(ϵ -caprolactone)

PMA-g-PMeOxa: Poly (anhydride méthacrylique)-g-poly(2-Methyl-2-Oxazoline)

POx: Poly(2-oxazoline)

ppm : Partie par Million

Q : Taux de gonflement

RMN ^1H et ^{13}C : Résonance magnétique Nucléaire de proton et du Carbone 13

ROP : Polymérisation par ouverture du cycle

RPM: tours/min

Sn (Oct)₂: Stannous octoate

THF : tétrahydrofurane

TMS : tétraméthylsilane

T-O : 1 Couche Octaédrique et 1 Couche Tétraédrique

UFC / ml : unités formant colonie par millilitre

UV-VIS : Spectroscopie Ultrat Violet Visible

ZnSO₄, 7H₂O : Sulfate de Zinc

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I. 1. Classification des matériaux polymères biodégradables.....10

Figure I. 2. Polymères biodégradables issus de de l'industrie pétrochimique.....11

Figure I. 3. Structure de la spore bactérienne et photographie en Microscopie Electronique à Transmission d'une spore de Bacillus subtilis (Echelle : 100 nm).....13

Figure I. 4. Micrographie de Bacillus subtilis.....14

Figure I. 5. Deux étapes du processus de la biodégradation..... 16

Figure I. 6. Structure chimique du poly(ϵ -caprolactone).....18

Figure I. 7. Synthèse du ϵ -caprolactone à partir de cyclohexanone..... 19

Figure I. 8. Mécanismes des étapes d'initiation (a) anionique, (b) cationique et (c) par insertion de Coordination de la ROP de l' ϵ -caprolactone..... 20

Figure I. 9. Mécanisme de l'étape d'initiation du ROP cationique, adapté de Khanna et al et Stridsberg et al20

Figure I. 10. Structures chimiques de 2-R-2-oxazoline et du polyoxazoline..... 25

Figure I. 11. Evolution de l'hydrosolubilité, de la Tg et de la LCST des POx en fonction du groupement R..... 27

Figure I. 12. Synthèse des polyoxazolines.....27

Figure I. 13. Mécanismes d'amorçage par CROP des 2-R-2-oxazolines.....29

Figure I. 14. Mécanismes de propagation par voie ionique ou covalente des 2-R-2-oxazolines.....29

Figure I. 15. Mécanismes de terminaison des 2-R-2-oxazolines par ajout d'un agent de terminaison..... 30

Figure I. 16. Structure pseudo-peptidique des poly(2-oxazolines).....30

Figure I. 17. Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 : 1.....32

Figure I. 18. Structure de la Montmorillonite.....36

Figure I. 19. Modification de la MMT par la réaction d'échange cationique.....38

Figure I. 20. Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution.....42

Figure I. 21. Elaboration de nanocomposites par polymérisation in situ.....42

Figure I. 22. Préparation de nanocomposites par voie fondue.....43

Figure I. 23. Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposite.44

Figure I. 24. Architectures obtenues par copolymérisation de macromonomères (a,d: peigne; b,e: étoile; c: micelle).....46

| | |
|---|----|
| Figure I. 25. Méthode de préparation des macromonomères | 47 |
| Figure I. 26. Synthétise des macromonomères de poly(ϵ -caprolactone) fonctionnalisés..... | 48 |
| Figure I. 27. Synthèse de α -Methacryloyl- ω -hydroxyl-poly(ϵ -caprolactone) macromonomères..... | 48 |
| Figure I. 28. Synthèse d'un macromonomère de type styryle par CROP de MeOZO en utilisant la méthode d'amorçage..... | 49 |
| Figure I. 29. Synthèse de macromonomères et de macromonomères téléchéliques par la méthode du terminateur..... | 49 |
| Figure I. 30. Applications des macromonomères..... | 50 |
| Figure I. 31. Gonflement d'un hydrogel dans une solution aqueuse..... | 52 |
| Figure I. 32. Chaines de polymère formant par des points de réticulation un gel..... | 52 |
| Figure I. 33. Nature des hydrogels : (a) chimique, (b) physique..... | 53 |
| Figure I. 34. Classification des hydrogels..... | 54 |
| Figure I. 35. Synthèse d'hydrogels par décomposition thermique d'un amorceur AIBN..... | 55 |
| Figure I. 36. Hydrogel biocompatible de carboxymethylcellulose-g-poly (acide acrylique).. | 56 |
| Figure I. 37. Décomposition photochimique du benzoyle..... | 56 |
| Figure I. 38. Synthèse d'un hydrogel de poly (CFC-AMA-MEG) | 57 |
| Figure I. 39. Méthode de synthèse d'hydrogels par réaction de polycondensation..... | 57 |
| Figure I. 40. Les différents stimuli extérieurs..... | 59 |

CHAPITRE II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANO-BIOCOMPOSITES À BASE DE PCL

| | |
|---|-----|
| Figure II. 1. Spectre FT-IR de la Mag-Na ⁺ et la Mag-Ctab..... | 90 |
| Figure II. 2. Spectre des diffractogrammes RX de la Mag-Na ⁺ et Mag-Ctab..... | 91 |
| Figure II. 3. Spectre FT-IR de la Mag-Ctab, PCL pure et PCL / Mag-Ctab nano-biocomposites..... | 93 |
| Figure II. 4. Spectre RMN-H ¹ du PCL..... | 93 |
| Figure II. 5. Spectre des diffractogrammes DRX de la Mag-Ctab et PCL / Mag-Ctab Nano-biocomposites (2,5 % et 5 % en poids)..... | 94 |
| Figure II. 6. Spectres FT-IR de la Mag-Ctab, γ -Ph-CL monomère et PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab nano-biocomposites..... | 95 |
| Figure II. 7. Spectre RMN-H ¹ du PCL-P(γ -Ph-CL)..... | 96 |
| Figure II. 8. Spectre des diffractogrammes DRX de la Mag-Ctab et PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab Nano-biocomposites (10 % en poids)..... | 97 |
| Figure II. 9. Spectres FT-IR de la Mag-Ctab et PCL-PMeOxa / Mag-Ctab nano-biocomposites..... | 99 |
| Figure II. 10. Spectre RMN-H ¹ du PCL-PMeOxa..... | 100 |
| Figure II. 11. Spectre des diffractogrammes DRX de la Mag-Ctab et PCL- PMeOxa / Mag-Ctab Nano-biocomposites (2,5 % en poids)..... | 100 |
| Figure II. 12. Spectre des diffractogrammes DRX de la Mag-Ctab, PCL / Mag-Ctab (2,5 % et 5 % en poids), PCL-P(γ -Ph-CL) /Mag-Ctab (10 % en poids) et PCL- PMeOxa / Mag-Ctab (2,5 % en poids) Nano-biocomposites..... | 101 |
| Figure II. 13. Courbes thermogravimétriques des nano-biocomposites PCL-PMeOxa/Mag-Ctab avec différentes quantités de Mag-Ctab..... | 102 |
| Figure II. 14. Images MEB des nano-biocomposites PCL /Mag (2,5 % en poids) (a), (b) PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag, and (c) PCL-PMeOxa/Mag (5 % en poids)..... | 104 |
| Figure II. 15. Images de biodégradation des échantillons PCL-P- γ -Ph-CL / Mag-Ctab : (a) et PCL-PMeOxa /Mag-Ctab : (b) nano-biocomposites par les bactéries Bacillus subtilis pendant 15 jours..... | 105 |
| Figure II. 16. Évaluation de la croissance bactérienne de Bacillus subtilis seul et en présence des nano-biocomposites PCL-P- γ -Ph-CL / Mag-Ctab et PCL-PMeOxa /Mag-Ctab pendant 30 jours..... | 107 |

**CHAPITRE III. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE PMA-g-PCL
HYDROGEL**

Figure III. 1. Effet de la quantité de Mag-H⁺ sur le rendement des macromonomères PCL..120

Figure III. 2. Effet de la température sur le rendement des macromonomères PCL.....121

Figure III. 3. Effet du temps de réaction sur le rendement des macromonomères PCL bisinsaturé.....121

Figure III. 4. Effet de la quantité d'anhydride méthacrylique sur le rendement de macromonomères PCL.....122

Figure III. 5. Spectre FT-IR de la Mag-brute et la Mag-H⁺.....123

Figure III. 6. Courbes des diffractogrammes RX de Mag-brute et Mag-H⁺.....124

Figure III. 7. Spectres FT-IR de Mag-brute, Mag-H⁺, PCL macromonomères et (PMA-g-PCL) gel.....125

Figure III. 8. Spectre RMN-H¹ du α , ω - bisinsaturé PCL.....126

Figure III. 9. Spectre RMN-C¹³ du α , ω - bisinsaturé PCL.....127

Figure III. 10. Spectre UV-Vis du α , ω - bisinsaturé PCL macromonomère obtenu (a) et du monomère anhydride de méthacrylate (b).....127

Figure III. 11. Mécanisme réactionnel de synthèse du α , ω - bisinsaturé PCL macromonomère.....128

Figure III. 12. Effet de la quantité d'anhydride méthacrylique (MA) et la valeur du PH sur le taux de gonflement de l'hydrogel PMA-g-PCL à 25°C.....130

Figure III. 13. Courbes thermogravimétriques de PMA-g-PCL.....132

Figure III. 14. Images de biodégradation des échantillons d'hydrogel (PMA-g-PCL) par les bactéries Bacillus subtilis pendant 15 jours.....133

Figure III. 15. Évaluation de la croissance bactérienne de Bacillus subtilis seul et en présence de l'hydrogel PMA-g-PCL pendant 30 jours.....135

**CHAPITRE IV. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE PMA-g-PMeOxa
HYDROGEL**

Figure IV. 1. Spectres FT-IR de PMeOxa macromonomères et (PMA-g-PMeOxa) gel.....147

Figure IV. 2. Spectre UV-Vis du α , ω - bisinsaturé PMeOxa macromonomère obtenu (a) et du monomère anhydride méthacrylique (b).....148

Figure IV. 3. Mécanisme de synthèse du α , ω - bisinsaturé PMeOxa macromonomère..... 150

Figure IV. 4. Evolution du taux de gonflement du PMA-g-PMeOxa hydrogel à 25°C..... 151

Figure IV. 5. Courbes thermogravimétriques de PMA-g-PMeOxa hydrogel..... 152

Figure IV. 6. Images de biodégradation des échantillons d'hydrogel (PMA-g-PMeOxa) par les bactéries *Bacillus subtilis* pendant 15 jours.....153

Figure IV. 7. Évaluation de la croissance bactérienne de *Bacillus subtilis* seul et en présence de l'hydrogel PMA-g-PMeOxa pendant 30 jours.....155

**CHAPITRE V. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE PMA-g-(PCL-
PMeOxa) HYDROGEL**

Figure V. 1. Spectres FT-IR de PCL-PMeOxa macromonomères et PMA-g-(PCL-PMeOxa) gel.....163

Figure V. 2. Spectre UV-Vis du α , ω - bisinsaturé PCL-PMeOxa macromonomère obtenu (a) et du monomère anhydride méthacrylique (b).....163

Figure V. 3. Mécanisme de synthèse du α , ω - bisinsaturé PCL-PMeOxa macromonomère..165

Figure V. 4. Evolution du taux de gonflement du PMA-g-(PCL-PMeOxa) hydrogel à 25°C..... 167

Figure V. 1. Courbes thermogravimétriques de PMA-g-(PCL-PMeOxa) hydrogel.....167

Figure V. 6. Images de biodégradation des échantillons d'hydrogel PMA-g-(PCL-PMeOxa) par les bactéries *Bacillus subtilis* pendant 15 jours..... 169

Figure V. 7. Évaluation de la croissance bactérienne de *Bacillus subtilis* seul et en présence de l'hydrogel PMA-g-(PCL-PMeOxa) pendant 30 jours.....170

PARTIE EXPERIMENTALE

Figure VI. 1. Photo de la préparation de la Mag-Na⁺..... 179

Figure VI. 2. Photo de la préparation de la Mag-Ctab.....180

Figure VI. 3. Photo de la préparation de la Mag-H⁺181

Figure VI. 4. Photo du montage expérimentale de la synthèse du PCL / Mag-Ctab PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab nano-biocomposites.....182

Figure VI. 5. Photo du montage expérimental de la synthèse du PCL-PMeOxa / Mag-Ctab nano-biocomposites.....182

Figure VI. 6. Photo du montage expérimental de la synthèse du α , ω - bisinsaturé PCL macromonomère.....183

Figure VI. 8. Photo de la biodégradation en erlenmeyer par le Bacillus subtilis.....189

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I. 1. Classification des minéraux argileux (E.I : Espace interfoliaire).....33

CHAPITRE II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES NANO-BIOCOMPOSITES À BASE DE PCL

Tableau II. 1. Conditions expérimentales de synthèse des nano-biocomposites PCL/ Mag-Ctab, PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab et PCL-PMeOxa / Mag-Ctab.....89

Tableau II. 2. Propriétés thermiques des nanocomposites PCL / Mag-Ctab et PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab.....98

Tableau II. 3. Propriétés thermiques du nanocomposite PCL-PMeOxa /Mag-Ctab.....103

PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau VI. 1. Proportions de sels minéraux.....188

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, les polymères constituent une partie intégrante de la vie contemporaine en raison de leurs propriétés avantageuses, notamment leur stabilité, leur résilience et leur facilité de production [1]. Les matériaux polymères à base de pétrole sont connus depuis plus de 90 ans et de nombreuses applications ont été mises au point à leur égard, allant du simple emballage aux constructions lourdes et ils contribuent largement à l'amélioration et à la qualité de la vie moderne de l'homme [2].

Au cours des 50 dernières années, les plastiques ont été largement utilisés pour la fabrication de matériaux d'emballage [1], les matériaux de construction et les produits de base, ainsi que les produits d'hygiène [3] en raison de leurs performances et de leur facilité de production [1]. Depuis que les industries agroalimentaires ont fait leur apparition, il existe une forte demande de matériaux d'emballage à base de pétrole pour les applications alimentaires [1].

Cependant, les propriétés de durabilité qui rendent les plastiques idéaux pour ces nombreuses applications peuvent entraîner des problèmes d'élimination des déchets dans le cas des plastiques conventionnels dérivés du pétrole, car ces matériaux ne sont pas facilement biodégradables et en raison de leur résistance à la dégradation microbienne, ils s'accumulent dans l'environnement et qui posent de sérieux problèmes à l'écosystème.

D'autre part, ces derniers temps, la hausse sensible des prix du pétrole et l'activité croissante en matière de prévention de la pollution environnementale [2] ont contribué à stimuler l'intérêt pour les polymères biodégradables et en particulier les biopolymères biodégradables [3]. Ces biomatériaux peuvent être utilisés comme une solution aux problèmes posés par les plastiques car ils se dégradent facilement dans l'environnement et imitent également les propriétés des polymères conventionnels [1].

Les plastiques et polymères biodégradables ont fait leur apparition dans les années 1980. Il existe de nombreuses sources de plastiques biodégradables, des polymères synthétiques et naturels. Les polymères naturels sont disponibles en grandes quantités à partir de source renouvelable, tandis que les polymères synthétiques sont produits à partir de ressources pétrolières non renouvelables [3].

Les recherches académiques sur les propriétés et les applications des polymères biodégradables, notamment l'acide polylactique (PLA), le polybutylène succinate

(PBS), le polybutylène succinate adipate (PBSA), le poly(butylène adipate-co-téréphthalate) (PBAT), le polycaprolactone (PCL) et l'amidon thermoplastique (TPS), suscitent un grand intérêt depuis la première synthèse de ces matériaux [2]. La propriété la plus importante des polymères mentionnés est leur biodégradabilité. Les autres propriétés, telles que les propriétés mécaniques, thermiques et rhéologiques liées à la structure du polymère, sont généralement compétitives par rapport à celles des polymères traditionnels, tels que le PE, le PP, le polystyrène et le PET, par exemple, les bonnes caractéristiques de résistance, de rigidité et de barrière aux gaz du PLA [4], la résistance à l'eau, à l'huile et au chlore du PCL [5], la ductilité élevée du PBSA et du PBAT [6], la biodégradabilité rapide du TPS [7].

Néanmoins, certains inconvénients des polymères biodégradables, notamment la faible viscosité et mauvaise ténacité du PLA [8], le faible module du PBAT [9] et la sensibilité thermique du PCL (point de fusion inférieur à 60°C) [4], ont déjà été signalés.

Pour pallier ces inconvénients, la nanotechnologie offre de nouvelles possibilités en vue d'améliorer les performances des matériaux. La technologie des nanocomposites, récemment développée, présente un intérêt majeur car elle permet de mettre au point de nouveaux matériaux polymères dotés de propriétés mécaniques, thermiques, électriques et autres plus performantes que celles d'un polymère brut [10]–[12]. Les nanocomposites polymères constituent une nouvelle catégorie de matériaux qui peuvent être considérés comme des matériaux solides multi-phasés, en film ou en masse, dont l'une des phases (la charge) a une, deux ou trois dimensions de l'ordre du nanomètre [12].

Diverses charges minérales et organiques ont été utilisées pour accéder à ces nanocomposites : les nanoparticules de silice [13], les nanotubes de carbone [14], les particules métalliques etc.... Parmi les nanocharges les plus communément utilisées, les argiles sont les nanocharges qui ont reçu le plus grand intérêt de la part de la communauté scientifique. Elles forment le principal constituant des sols et elles sont un des composants principaux de la croûte terrestre.

Plus particulièrement, la montmorillonite se présente, à l'état natif, sous la forme d'un empilement de feuillets de 1 nm d'épaisseur, séparés par une distance interfoliaire caractéristique, à la surface desquels se trouvent des cations inorganiques (Na^+ ,

Ca²⁺...). La montmorillonite naturelle présente ainsi un caractère hydrophile qui, bien souvent, n'est pas en compatibilité avec le caractère organophile que possèdent la plupart des polymères. Cependant, par le processus d'échange cationique, la miscibilité polymère/montmorillonite peut être modulée. Pour cela, plusieurs méthodes sont possibles, la plus généralement mise en œuvre consiste à utiliser l'échange de cations compensateurs par des surfactants de taille supérieure, généralement des ammoniums quaternaires portant une ou deux longues chaînes alkyles, qui permettent ainsi de conférer un caractère organophile à l'argile et de compatibiliser la charge et la matrice. C'est la méthode que nous avons privilégiée dans cette étude.

Parmi les différentes classes de matériaux polymériques élaborés en chimie macromoléculaire, les matériaux biocompatibles à base de réseaux tridimensionnels ou dit hydrogels ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs nombreuses applications potentielles. En effet, les hydrogels sont des réseaux tridimensionnels qui peuvent être obtenus par copolymérisation de monomères ayant des groupes fonctionnels ou par modification chimique de polymères précurseurs [15], [16]. Ces hydrogels sont généralement des matériaux réticulés hydrophiles porteurs de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, amines, hydroxyles, etc.) qui sont donc capables d'absorber de grandes quantités d'eau [17], [18].

Au cours des dernières décennies, les hydrogels sensibles aux stimuli environnementaux ont été largement étudiés pour leur réponse intelligente aux stimuli externes, y compris les stimuli physiques tels que la température, le champ électrique, etc. et les stimuli chimiques ou biochimiques comme les ions, le pH, etc. [2-11].

Les hydrogels trouvent leurs applications dans divers domaines tels que l'agriculture, la cosmétique, la pharmacologie et la dépollution. Récemment, les hydrogels ont fait l'objet d'un intérêt croissant dans le domaine des sciences biomédicales en tant que vecteurs d'administration de médicaments ciblés, matériaux d'ingénierie tissulaire, matériaux pour les lentilles de contact, pour la cicatrisation des blessures [19][20].

Les principaux objectifs de ce travail de thèse visent d'une part, à la synthèse des polymères biodégradables et hydrosolubles à base du polycaprolactone et de polyoxazoline, qui ont été déjà commercialisés dans différent domaine, notamment dans le secteur médicale et pharmaceutique. Et d'autre part, à la caractérisation physico-

chimique et microbiologique de ces polymères à fin d'identifier leurs structures, de bien appréhender les mécanismes intervenant lors du processus de synthèse, étudier leurs propriétés et de mettre en évidence leur biodégradation. Par conséquent, ce travail sera constitué de cinq chapitres :

Le **premier chapitre** de ce manuscrit consiste en un rappel bibliographique traitant les différents concepts mis en jeu dans le cadre de cette étude. La première partie décrit les notions générales sur les polymères biodégradables, les polymères hydrosolubles, le polycaprolactone et le polyoxazoline en particulier. Ensuite un état de l'art sur les différents types des argiles et des matériaux nano-biocomposites polymère-argile rapportés dans la littérature est présenté. Dans la troisième partie, une vue globale sur l'ensemble des macromonomères est dressée. En fin la dernière partie détaille les caractéristiques des hydrogels et leur large éventail d'applications.

Le **deuxième chapitre** est centré sur la valorisation du potentiel de l'argile organomodifiée (Mag-Ctab) employée comme un renfort dans la préparation de nouveaux matériaux biocomposites constitués par des matrices biodégradables. La nanostructure, la morphologie et les caractérisations physico-chimiques et microbiologiques des nano-biocomposites obtenus seront discutés en détail.

Le **troisième, quatrième et cinquième** chapitre sont destinés à l'élaboration d'une nouvelle série d'hydrogels biodégradables : PMA-g-PCL, PMA-g-PMeOxa et PMA-g-PCL-co-PMeOxa, respectivement. Une première partie discute le mécanisme réactionnel et l'identification structurale des macromonomères bifonctionnalisés, considérés entant que des précurseurs à la préparation des gels par IR, RMN-¹H, RMN-¹³C et UV. La suite des chapitres est consacrée aux caractérisations des hydrogels par l'étude de leurs propriétés de gonflement dans l'eau distillée à température ambiante et de leurs propriétés thermique (ATG). En plus, l'évaluation de la dégradation bactérienne des hydrogels sera également étudiée.

Enfin, cette étude se termine par une conclusion générale et des perspectives envisagées de produits synthétisés. Elle se poursuit par une partie expérimentale qui correspond à la description du matériel, des produits, des méthodes et des techniques de caractérisations employées dans ce travail.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Mangaraj, A. Yadav, L. M. Bal, S. K. Dash, and N. K. Mahanti, “Application of Biodegradable Polymers in Food Packaging Industry: A Comprehensive Review,” *J. Packag. Technol. Res.*, vol. 3, no. 1, pp. 77–96, 2019.
- [2] K. Hamad, M. Kaseem, Y. G. Ko, and F. Deri, “Biodegradable polymer blends and composites: An overview,” *Polym. Sci. - Ser. A*, vol. 56, no. 6, pp. 812–829, 2014.
- [3] I. Vroman and L. Tighzert, “Biodegradable polymers,” *Materials (Basel)*, vol. 2, no. 2, pp. 307–344, 2009.
- [4] S. N. B. and H. J. C. Amita Bhatia, Rahul K. Gupta, “Compatibility of biodegradable PLA and PBS blens for packaging application(2007).pdf,” *Rheology Journal*, vol. 19, no. 3. pp. 125–131, 2007.
- [5] G. G. d’Ayala, E. Di Pace, P. Laurienzo, D. Pantalena, E. Somma, and M. R. Nobile, “Poly(ϵ -caprolactone) modified by functional groups: Preparation and chemical-physical investigation,” *Eur. Polym. J.*, vol. 45, no. 11, pp. 3217–3229, 2009.
- [6] S. Lee and J. W. Lee, “Characterization and processing of Biodegradable polymer blends of poly(lactic acid) with poly(butylene succinate adipate),” *Korea Australia Rheology Journal*, vol. 17, no. 2. pp. 71–77, 2005.
- [7] J. B. Olivato, J. Marini, F. Yamashita, E. Pollet, M. V. E. Grossmann, and L. Avérous, “Sepiolite as a promising nanoclay for nano-biocomposites based on starch and biodegradable polyester,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 70, no. Part 2, pp. 296–302, 2017.
- [8] H. Liu and J. Zhang, “Research progress in toughening modification of poly(lactic acid),” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 49, no. 15, pp. 1051–1083, 2011.
- [9] 2 Yottha Srithep, 1 Alireza Javadi, 2 Srikanth Pilla, 3 Lih-Sheng Turng, 1 Shaoqin Gong and 4 Jun Peng5 Craig Clemons, “Processing and Characterization of Recycled Poly(ethylene terephthalate) Blends With Chain

- Extenders, Thermoplastic Elastomer, and/or Poly(butylene adipate-co-terephthalate),” *Polym. Eng. Sci.*, pp. 1–10, 2011.
- [10] I. Armentano *et al.*, *Multifunctional nanostructured biopolymeric materials for therapeutic applications*. Elsevier Inc., 2017.
- [11] E. Fortunati *et al.*, *Multifunctional antimicrobial nanocomposites for food packaging applications*, no. 2. Elsevier Inc., 2017.
- [12] I. Armentano *et al.*, “Nanocomposites based on biodegradable polymers,” *Materials (Basel)*., vol. 11, no. 5, 2018.
- [13] M. Salami-Kalajahi, V. Haddadi-Asl, S. Rahimi-Razin, F. Behboodi-Sadabad, H. Roghani-Mamaqani, and M. Hemmati, “Investigating the effect of pristine and modified silica nanoparticles on the kinetics of methyl methacrylate polymerization,” *Chem. Eng. J.*, vol. 174, no. 1, pp. 368–375, 2011.
- [14] K. Saeed and S. Y. Park, “Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotubes/ polyacrylonitrile nanofibers,” *J. Polym. Res.*, vol. 17, no. 4, pp. 535–540, 2010.
- [15] F. Maya and F. Svec, “Porous polymer monoliths with large surface area and functional groups prepared via copolymerization of protected functional monomers and hypercrosslinking,” *J. Chromatogr. A*, vol. 1317, pp. 32–38, 2013.
- [16] D. K. Wang *et al.*, “FT-IR characterization and hydrolysis of PLA-PEG-PLA based copolyester hydrogels with short PLA segments and a cytocompatibility study,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 51, no. 24, pp. 5163–5176, 2013.
- [17] B. Osman, A. Kara, L. Uzun, N. Beşirli, and A. Denizli, “Vinyl imidazole carrying metal-chelated beads for reversible use in yeast invertase adsorption,” *J. Mol. Catal. B Enzym.*, vol. 37, no. 1–6, pp. 88–94, 2005.
- [18] E. Ramírez, S. G. Burillo, C. Barrera-Díaz, G. Roa, and B. Bilyeu, “Use of pH-sensitive polymer hydrogels in lead removal from aqueous solution,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 2, pp. 432–439, 2011.

- [19] S. R. Van Tomme, G. Storm, and W. E. Hennink, “In situ gelling hydrogels for pharmaceutical and biomedical applications,” *Int. J. Pharm.*, vol. 355, no. 1–2, pp. 1–18, 2008.
- [20] K. Wang *et al.*, “Synthesis and characterization of biodegradable pH-sensitive hydrogels based on poly(ϵ -caprolactone), methacrylic acid, and poly(ethylene glycol),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 4, pp. 730–737, 2009.

CHAPITRE I.
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1) INTRODUCTION

Ce chapitre a pour but de présenter un état d'art sur les points clés dans lesquels s'inscrit ce projet de thèse. Une première partie est dédiée au rappel bibliographique des polymères biodégradables et polymères hydrosolubles, en détaillant les généralités et les propriétés avantageuses de ces deux familles de polymères. En particulier, la poly(ϵ -caprolactone) (PCL) connue par sa biocompatibilité, biodégradabilité et biorésorbabilité ainsi que les poly(2-oxazoline)s (POx) distingués par leur hydrosolubilité et leurs multiples fonctionnalisations.

Dans un deuxième temps, nous donnerons une revue globale sur la minéralogie, la cristallographie et les propriétés des argiles. Puis nous nous focaliserons particulièrement sur la Maghnite, qui est une argile de type montmorillonite et elle est destinée à être utilisée en tant qu'un renfort et catalyseur écologique dans le cadre des travaux réalisés dans cette étude.

L'étude de l'état des recherches sur la préparation et les propriétés des nanocomposites à base d'argile sera dressée en détail dans une troisième partie.

Enfin, la quatrième et dernière partie est consacrée aux notions relatives au macromonomère et hydrogels. Puis nous décrirons leurs structures, leur classification, leurs propriétés, leurs méthodes de synthèse, ainsi que leurs domaines d'application notamment celles des polymères ciblés pour la synthèse de nos hydrogels.

2) POLYMERES BIODEGRADABLES

Les polymères biodégradables sont des matériaux susceptibles d'être assimilés par des micro-organismes en provoquant un processus de scission des chaînes macromoléculaires au sein du polymère, induisant leur décomposition [1] sous forme de dioxyde de carbone, de méthane, d'eau, de composés non organiques ou de biomasse, par l'action enzymatique des micro-organismes [2].

2.1) La biodégradabilité

Conformément à la norme DIN 54900-2 (1998), la biodégradabilité est définie comme une opération de désintégration et de métabolisation de molécules organiques dans des milieux aérobies ou anaérobies par l'intermédiaire de micro-organismes sous forme de

dioxyde de carbone (CO₂)/méthane (CH₄), de l'eau (H₂O), de sels minéraux et de la biomasse [2], [3].

En outre les certifications EN13432, ASTM6400, AS 4736, GreenPla, et ISO 17088 précisent qu'un matériau est biodégradable si et seulement s'il se biodégrade à 90% en six mois (conditions aérobiques) ou à 50% en deux mois (conditions anaérobiques). Les produits de biodégradation dépendent des conditions externes. En effet, il en résulte du dioxyde de carbone dans les conditions aérobiques en présence de bactéries et de champignons, et du méthane en présence seulement de bactéries dans les conditions anaérobiques [2], [3].

2.2) Différentes classes de polymères biodégradables

Selon l'origine des matières premières, les polymères biodégradables sont subdivisés en deux catégories : Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables et les polymères biodégradables issus de de l'industrie pétrochimique comme le montre l'organigramme de la **figure I.1** [4], [5].

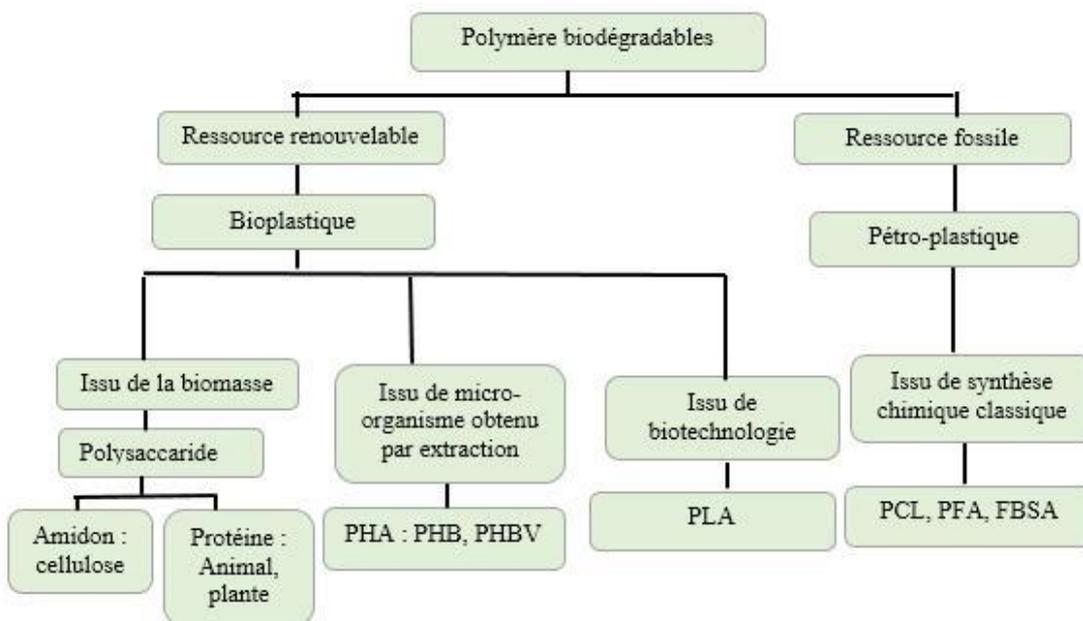


Figure I.1. Classification des matériaux polymères biodégradables [3].

2.2.1) Polymères biodégradables issus des ressources renouvelables

Cette classe de matériaux est représentée en deux principales familles :

Les polymères issus de ressources biosourcés comme : les polysaccharides (l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé et la pomme de terre ; la cellulose (papier) ou le chitosane (chitine des crustacées). Et les protéines ou polypeptides issus de plantes oléagineuses (colza, tournesol et soja), de pois protéagineux, de céréales (gluten du blé) ou de produits animaux (collagène, gélatine et caséines) [6], [7].

Les polymères issus de biomonomères : qui représentent les polyesters synthétisés soit par des micro-organismes comme le cas de l'acide butyrique ou valérique pour donner respectivement le polyhydroxybutyrate (PHB) et le polyhydroxyvalérate (PHV) [8], [9]. Ou dérivés de la biotechnologie pour produire par exemple le poly (acide lactique) nommé PLA.

2.2.2) Polymères biodégradables issus de de l'industrie pétrochimique

C'est la catégorie des polymères synthétisés à partir de matières premières issues de la pétrochimie. On distingue particulièrement les polyesters aliphatiques tels que la poly(ϵ -caprolactone) (PCL), le poly (éthylène adipate) (PEA), Poly (butylène succinate-co-butylène adipate) (PBSA). Et les copolyesters aliphatique-aromatique comme le poly (butylène adipate téréphtalate) (PBAT) (figure I.2) [10]. Il s'agit de développer des matériaux qui combinent les bonnes propriétés d'usages des polymères conventionnels et la capacité d'être dégradés par des micro-organismes, de par la présence des liaisons hydrolysables au sein de leur structures chimique.

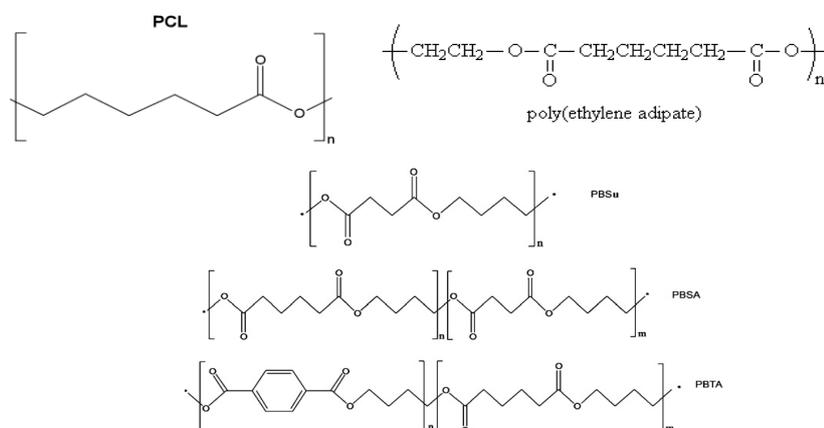


Figure I. 2. Polymères biodégradables issus de de l'industrie pétrochimique.

2.3) Facteurs influençant la biodégradation

Le processus de biodégradation est influencé par de nombreux facteurs, Parmi ces facteurs, on peut distinguer les facteurs physico-chimiques du milieu de la biodégradation, les facteurs biologiques de la biodégradation, la structure et les propriétés du substrat [11], [12].

2.3.1) Physico-chimie du milieu

- **Environnement**

En effet, certains paramètres sont indispensables non pas seulement pour la croissance des micro-organismes qui interviennent dans le processus de dégradation, mais aussi vis-à-vis du matériau à dégrader. Il s'agit de la température (qui favorise l'activité microbienne) [13],[14], de l'humidité (qui doit être suffisante pour permettre l'activité des microorganismes), [13], [15], [16], du pH [17]–[19], de la présence ou de l'absence d'oxygène et la teneur en agents nutritifs (azote, phosphore) [20], [21].

2.3.2) Microbiologie du milieu

2.3.2.1) Microorganismes

L'environnement biologique, dans lequel les polymères sont disposés pour être dégradés, est essentiel car il renferme les agents biologiques susceptibles de mener une attaque biologique, il s'agit des micro-organismes. Ces agents, champignons et bactéries en particulier, sont capables de synthétiser des enzymes actives vis-à-vis du polymère ciblé, de manière à initier le processus de fragmentation et de minéralisation des monomères et oligomères.

2.3.2.1.1) Genre *Bacillus*

Le genre *Bacillus* et certaines de ces espèces portent une place importante dans l'histoire de la bactériologie. Ce genre fait partie des principaux groupes de bactéries à intérêt médical. Son caractère non pathogène a poussé les scientifiques à l'étudier intensivement au point d'établir la séquence complète de son génome ainsi que la détermination de plusieurs sous-espèces [22].

Le genre *Bacillus* regroupe des bactéries Gram positif versatiles, caractérisées par leur forme en bâtonnet. Les *Bacillus* ont en commun la capacité de former des endospores dormantes par métabolisme aérobique lorsque les conditions sont défavorables à la

croissance [23]. Les endospores de ces bactéries sont hautement résistantes à la chaleur, à la sécheresse et à la dégradation chimique [24].

La température optimale de croissance chez les *Bacillus* varie fortement d'une espèce à l'autre, et ce, plus particulièrement chez les espèces isolées d'environnements extrêmes.

Bien que les *Bacillus* soient reconnus pour être des bactéries à croissance aérobie stricte, certaines espèces peuvent croître en milieu anaérobie [25]. Chez le genre *Bacillus*, on retrouve des bactéries fortement pathogènes aux animaux, comme *Bacillus anthracis*, l'anthrax.

A) Espèce *Bacillus subtilis*

B. subtilis est une bactérie qui forme des spores (**figure I.3**)[26] capables de survivre dans des conditions extrêmes. Elle n'est pas considérée comme pathogène pour l'homme, mais elle peut contaminer des aliments et peut exceptionnellement provoquer une intoxication alimentaire [27].

Il est reconnu dans la littérature que *B. subtilis* forme des biofilms, ce qui réduirait la susceptibilité des plantes à l'infection par des organismes phytopathogènes [28], [29]. Chez un grand nombre de souches de *B. subtilis* échantillonnées, on rapporte la présence de gènes codant pour la synthèse d'antibiotiques, une vingtaine d'antibiotiques différents rapportés chez cette bactérie. Le génome de *B. subtilis* comporte en moyenne 4-5 % de gènes codant pour la synthèse d'antibiotiques [30].

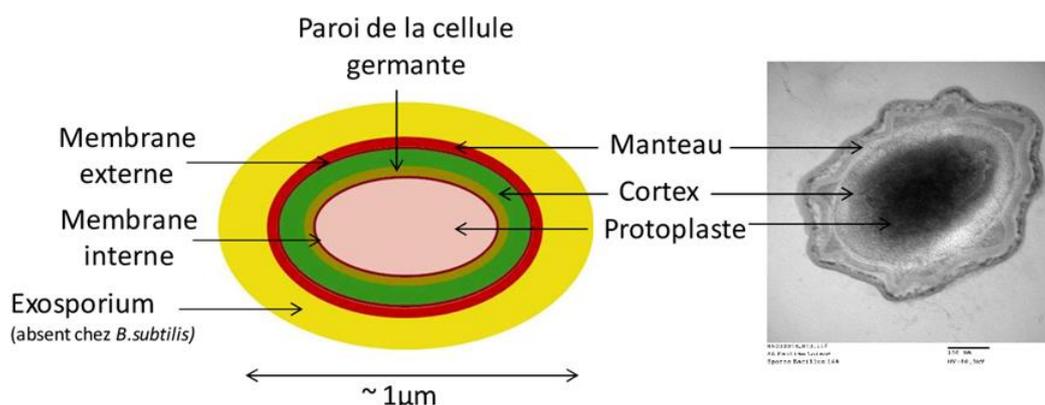


Figure I.3. Structure de la spore bactérienne et photographie en Microscopie Electronique à Transmission d'une spore de *Bacillus subtilis* (Echelle : 100 nm) [26].

Les espèces du genre *Bacillus* sont des bacilles rectilignes (ou presque rectilignes), à extrémités carrées ou arrondies, de taille variable (de 0,5 x 1,5 μm), sporulés, Gram positif, généralement mobiles grâce à une ciliature pérित्रiche, dotés d'une capsule qu'ils élaborent d'un polymère d'acide glutamique, aérobies ou aéro-anaérobies, le plus souvent catalase positive, donnant une réponse variable au test de l'oxydase [31].

Bacillus subtilis produit des colonies de formes irrégulières (contours ondulés ou pouvant présenter des filaments) (**figure I.4**), de consistance crémeuse et dont le diamètre est compris entre 2 et 4mm. Dans les vieilles cultures, les colonies prennent un aspect sec, rugueux et elles s'incrument dans la gélose [32].

Bacillus subtilis est une bactérie thermophile, dont la température optimale de croissance est de 42°C (température de croissance entre 10 et 55°C). Cette bactérie forme des spores jusqu'à 44°C. Son temps de génération est de 30 minutes dans un milieu riche [24], [33]. Elle peut se développer en anaérobie en utilisant le nitrate comme accepteur d'électron [25], [34].

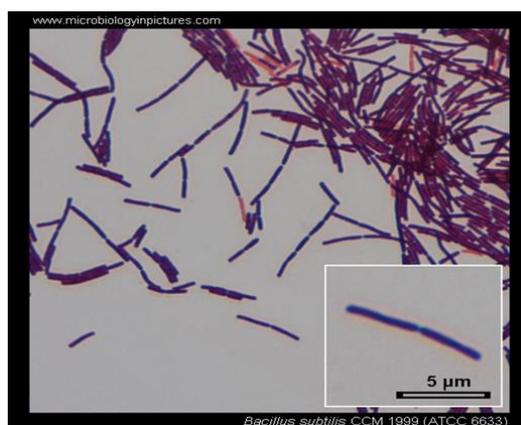


Figure I.4. Micrographie de *Bacillus subtilis*.

A.a) Ecologie de *Bacillus subtilis*

B. subtilis peut être isolé de nombreux environnements - terrestres et aquatiques - donnant l'impression que ces espèces sont omniprésentes et largement adaptées pour se développer dans divers paramètres au sein de la biosphère. Cependant, comme tous les membres du genre *Bacillus*, *B. subtilis* peut former des endospores dormantes en réponse à la privation de nutriments et d'autres contraintes environnementales [34].

A.b) Applications de *Bacillus subtilis*

Plusieurs secteurs industriels s'intéressent à *Bacillus subtilis*. Cette bactérie est une source d'enzyme tel que les amylases utilisées dans l'industrie du pain, les protéases et les cellulases employés dans les industries agroalimentaires et des détergents. L'industrie pharmaceutique exploite la capacité de *B.subtilis* pour produire des antibiotiques, comme la bacitracine, pour fabriquer des médicaments pour les maux de gorge [27].

Plusieurs bactéries du genre *Bacillus* sont utilisées dans l'industrie agroalimentaire et cosmétique pour la production de différents composés par fermentation (diacétyle [35], acide hyaluronique [36], riboflavine [37] et pour leurs propriétés antifongiques attribuables à leur production de lipopeptides [25].

Dans le domaine agronomique, le genre *Bacillus* a de nombreuses applications. Parmi ces applications, on retrouve notamment la dégradation de polluants présents dans le sol tels les pesticides, la stimulation de la croissance de plantes, la production de sidérophores et de composés antifongiques dans le sol [34], [38].

2.3.3) Structure et propriétés des polymères

- **Substrat**

La structure et les propriétés du matériau (polymère) influencent fortement le processus de biodégradation. Parmi ces facteurs, on peut citer le degré de polymérisation, le caractère hydrophile ou hydrophobe, la présence des différents types de liaisons, la porosité qui peut déterminer la diffusion des enzymes à travers la masse du polymère. De même, le taux de cristallinité ainsi que la composition du matériau (présence des additifs et des charges) peuvent induire des biodégradations différentes.

Enfin, la taille de l'échantillon intervient également dans la vitesse de biodégradation. Plus la taille de l'échantillon est importante, plus la biodégradation sera lente. La taille de l'échantillon est généralement liée à la surface spécifique de celui-ci. Les particules plus fines développent une surface spécifique plus importante, donc une surface de contact plus importante [39]–[42].

2.4) Processus de biodégradation

Les processus de la biodégradation sont nombreux et complexes mais peuvent être distingués en deux étapes (**figure I.5**) :

- La première étape s'agit de la dégradation primaire (ou partielle) correspond à des ruptures de chaînes. Au cours de cette phase, il y a fragmentation du polymère (biofragmentation). En conséquence, la surface de contact entre le polymère et les microorganismes augmente. Ainsi, la décomposition des macromolécules en chaînes plus courtes peut avoir lieu.

Cette étape a lieu à l'extérieur des cellules des microorganismes en raison de la taille et de l'insolubilité de ces macromolécules. Les enzymes extracellulaires sont responsables de ces ruptures. Ce sont des endo-enzymes (clivage des liaisons internes des chaînes polymères) ou des exo-enzymes (clivage des unités monomères terminales de la chaîne principale).

- La deuxième étape appelée minéralisation correspond à la biodégradation proprement dite. Les fragments oligomères suffisamment petits sont attaqués par des microorganismes qui les transforment en métabolites et les assimilent ensuite. La formation de gaz (CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2), d'eau, de sels, de minéraux et d'une nouvelle biomasse a lieu au cours de cette étape [39]–[43].

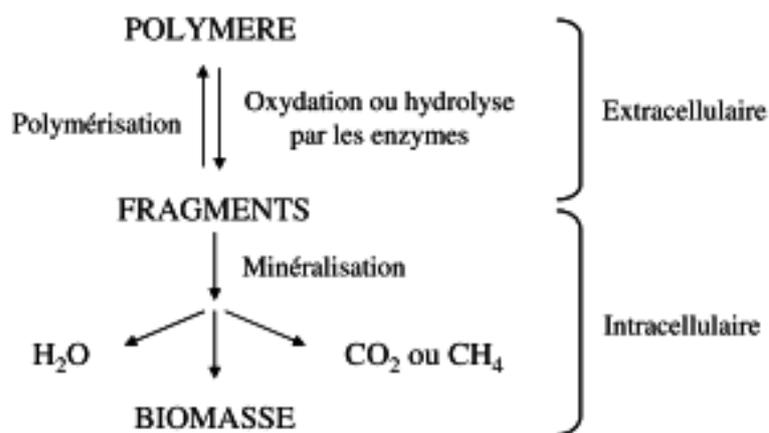


Figure I.5. Deux étapes du processus de la biodégradation.

2.5) Méthodes de mesure de la biodégradabilité des matériaux

2.5.1) Méthodes Microbiologiques

Ce sont des méthodes qui se basent sur le développement microbien pour déterminer la capacité des microorganismes (Bactéries ou Champignons) à dégrader un polymère particulier. Pour se faire, la croissance de ces microorganismes est mise en évidence en utilisant le polymère comme source de carbone. Ces méthodes sont considérées comme tests qualitatifs, rapide et facile à mettre en œuvre et qui se basent sur l'observation visuelle.

2.5.2) Méthode des zones claires

C'est une méthode utilisée pour les tests réalisés sur un milieu gélosé. Le polymère constitue la seule source de carbone dans le milieu de culture et il peut être déposé à la surface sous forme de film [44] ou ajouté à la gélose [45] sous forme de poudre, ce qui rend dans ce cas la gélose opaque. Après inoculation avec le surnageant d'une boue active ou d'un sol, la croissance des souches ayant le pouvoir de dégrader le polymère provoquera l'apparition de zones claires [46].

2.5.3) Méthode d'envahissement

L'envahissement des polymères par les microorganismes permet de mettre en évidence la sensibilité des matériaux étudiés à l'attaque microbienne. Le film plastique est déposé à la surface d'un milieu gélosé après étalement de la suspension microbienne (concentration de 10^7 UFC/ml Unités Formant Colonies) de milieu [46], [47]. L'estimation de la biodégradabilité basée sur cette méthode est fondée sur l'observation directe du matériau envahi par les microorganismes.

2.6) Poly (ϵ -caprolactone)

Le Poly (ϵ -caprolactone) PCL est un polymère biocompatible, biodégradable et biorésorbable, un polyester aliphatique appartenant au groupe des acides poly- α -hydroxy, dans le même groupe chimique que les acides polylactique et polyglycolique. Il a été synthétisé pour la première fois au début des années 1930 par polymérisation par ouverture de cycle du monomère cyclique de l' ϵ -caprolactone [48], [49], [50].

2.6.1) Composition et structure chimique de PCL

La PCL est constitué d'une chaîne d'une séquence répétée de motifs simples de l' ϵ -caprolactone ($C_6H_{10}O_2$) $_n$ (**Figure I.6**). La longueur (n) de la chaîne de PCL ou le poids moléculaire correspondant du polymère détermine le temps de sa dégradation par hydrolyse des liaisons ester et sa persistance [50].

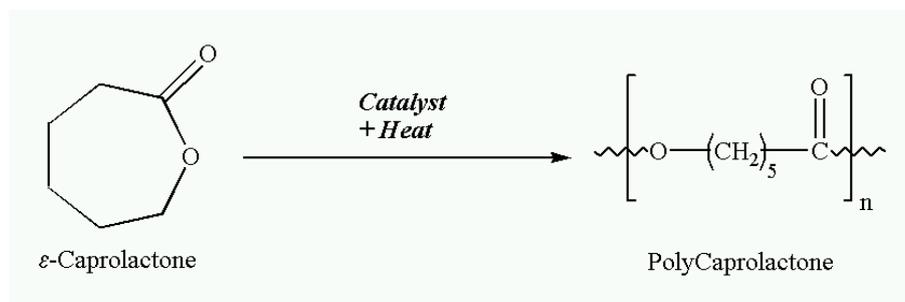


Figure I.6. Structure chimique du poly(ϵ -caprolactone).

2.6.2) Propriétés de poly(ϵ -caprolactone)

Le polycaprolactone (PCL) est un polymère hydrophobe, semi-cristallin dont le degré de cristallinité peut atteindre 69 % [49]. Avec un point de fusion de 59-64 °C et une température de transition vitreuse de -60°C [51], [52].

À température ambiante, le PCL est très soluble dans le chloroforme, le dichlorométhane, le tétrachlorure de carbone, le benzène, le toluène, le cyclohexanone et le 2-nitropropane ; peu soluble dans l'acétone, la 2-butanone, l'acétate d'éthyle, le diméthylformamide et l'acétonitrile ; et insoluble dans les alcools, l'éther de pétrole, l'éther diéthylique et l'eau [49], [53].

Il possède également de meilleures propriétés viscoélastiques que d'autres polymères biodégradables, et est donc facile à fabriquer et à manipuler, ce qui lui permet une large gamme de structures (microsphères, fibres, micelles, films, nanofibres, mousses, etc.) [49], [50], [54], [55].

Le PCL présente la propriété d'être compatible avec de nombreux autres polymères tels que les polymères naturels (l'amidon, l'hydroxyapatite (HA), le chitosane). Et il est également mécaniquement compatible avec les polymères synthétiques, à savoir le polyéthylène glycol (PEG), le polyuréthane (PU), les poly(oxazolines), le polyoxyde

d'éthylène (PEO), l'alcool polyvinylique (PVA), l'acide polylactique et l'acide polylactique co-glycolique (PLGA) [51], [52], [56]–[60].

Ces modifications du PCL répondent aux propriétés biophysiques requises pour la plupart des formulations actuellement utilisées pour l'administration de médicaments [61]. Et pour produire des copolymères présentant des propriétés physico-chimiques et une biodégradabilité différente [50], [52], [54], [55].

2.6.3) Méthode et voies de synthèse du poly(ϵ -caprolactone)

2.6.3.1) Synthèse du monomère ϵ -caprolactone

Industriellement, l' ϵ -CL est produit à partir de l'oxydation du cyclohexanone par l'acide peracétique connue sous le nom de réarrangement de Baeyer-Villiger (**figure I.7**). Ce procédé est utilisé par Solvay [62].

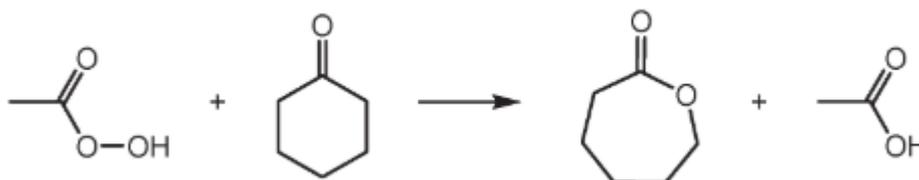


Figure I. 7. Synthèse du ϵ -caprolactone à partir de cyclohexanone [62].

2.6.3.2) Polymérisation de l' ϵ -caprolactone

Il existe deux méthodes pour préparer le PCL : la condensation de l'acide 6 hydroxycaproïque (6-hydroxyhexanoïque) et la polymérisation par ouverture de cycle (ROP : Ring Opening Polymerization) de l' ϵ -CL [49]. Seulement quelques articles décrivent en détail la préparation du PCL par polycondensation. La polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de l' ϵ -caprolactone (ϵ -CL) permet d'obtenir un polymère avec un poids moléculaire plus élevé et une polydispersité plus faible. Par conséquent, la ROP est la voie de synthèse la plus préférée [49].

2.6.3.2.1) Synthèse de PCL par polymérisation par ouverture de cycle

En fonction des catalyseurs utilisés, on distingue quatre mécanismes principaux pour le ROP des lactones : le ROP anionique, cationique et par coordination- insertion comme illustré dans la (**figure I.8**) [54].

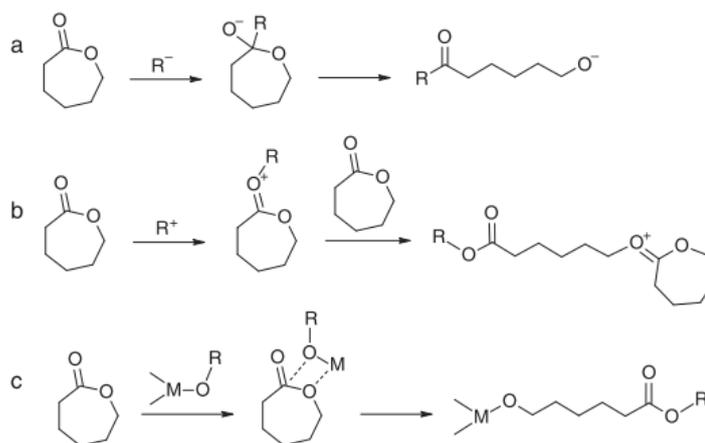


Figure I. 8. Mécanismes des étapes d'initiation (a) anionique, (b) cationique et (c) par insertion de Coordination de la ROP de l' ϵ -caprolactone [54].

Trois systèmes catalytiques différents sont décrits pour la polymérisation par ouverture de cycle du l' ϵ -CL : les systèmes métalliques, enzymatiques et organiques [49].

Ethylhexanoate stanneux (II) (ou octoate d'étain) est certainement le catalyseur qui a été le plus souvent utilisé pour le ROP de l' ϵ -CL. Il est efficace, disponible commercialement, facile à manipuler et soluble dans les solvants organiques les plus utilisés [63]. Des composé nucléophile (généralement des alcools de faible poids moléculaire) peuvent être utilisés pour contrôler le poids moléculaire du polymère [52].

2.6.3.2.2) Polymérisation cationique par ouverture de cycle

La ROP cationique (**figure I.9**) est basé sur l'attaque d'une espèce cationique par l'oxygène carbonyle du monomère par une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire (SN2) [64], [65].

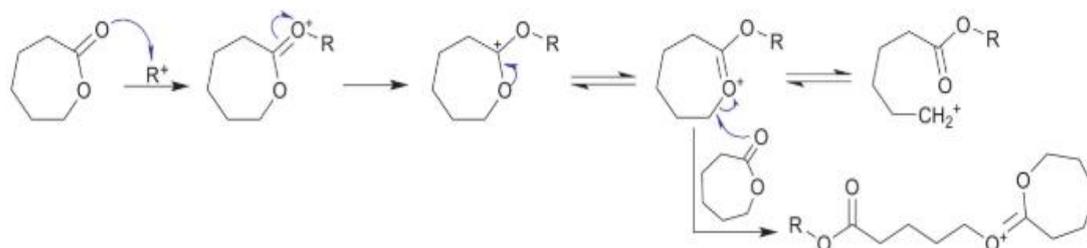


Figure I. 9. Mécanisme de l'étape d'initiation du ROP cationique, adapté de Khanna et al [65] et Stridsberg et al [64].

2.6.3.3) Biodégradation du PCL

L'un des facteurs clés qui ont contribué à la vaste utilisation du PCL dans différentes applications est sa biodégradabilité. Le PCL peut être biodégradé par des organismes vivants tels que plusieurs bactéries et champignons [66], [67], ce qui le rend susceptible de biodégradation dans différents environnements biotiques [68]. La dégradation enzymatique du PCL peut également se produire, car il a été signalé que l'estérase et d'autres types de lipase sont capables de dégrader le polymère [54], [69], [70].

Les études de dégradation présentées dans la littérature permettent de conclure que le PCL subit un processus de dégradation en deux étapes : tout d'abord, le clivage hydrolytique non enzymatique des groupes esters et ensuite, lorsque le polymère est plus fortement cristallin et a un faible poids moléculaire (moins de 3000), le polymère subit une dégradation intracellulaire [52], [71]. Les temps de dégradation du PCL dépendent de son poids moléculaire, de son degré de cristallinité et de sa morphologie [72]. Une dégradation plus rapide a été observée dans les phases amorphes [73] [54].

2.6.3.4) Application de PCL

Les nombreux avantages et le large éventail de fonctions des systèmes PCL (La biodégradabilité, la biocompatibilité, la flexibilité, la bonne solubilité, le faible point de fusion) [52], [74], [75], ont incité les scientifiques à utiliser la PCL dans une large gamme d'applications, notamment dans le domaine biomédical [48], [50], [76], [77].

2.6.3.4.1) Ingénierie tissulaire

L'ingénierie tissulaire peut être définie comme étant un domaine interdisciplinaire, qui applique les principes de l'ingénierie et ceux des sciences de la vie au développement de substituts biologiques qui restaurent, maintiennent ou améliorent la fonction des tissus ou d'un organe entier [52].

La stratégie d'ingénierie tissulaire est basée sur la conception d'échafaudages poreux avec une biodégradabilité/biorésorbabilité particulière des pores, à utiliser comme modèle 3D pour favoriser la fixation des cellules et la formation ultérieure de tissus, à la fois in vitro et in vivo [78].

L'échafaudage, qui sont généralement un matériau nanocomposite polymère biocompatible [79], [80]. Ils sont conçus de manière à permettre une meilleure adhérence, la croissance, la différenciation cellulaire et de la diffusion ; définissant la

forme finale de l'organe ou du tissu à régénérer [81], [82]. La dernière décennie a accordé une attention particulière au développement de l'échafaudage en trois dimensions.

Dans ce contexte, certains polyesters aliphatiques tels que le PCL sont très intéressants pour l'ingénierie tissulaire en raison de leur bonne biocompatibilité et de leur facilité de traitement. En particulier, l'homopolymère PCL se dégrade très lentement par hydrolyse, montrant de faibles valeurs d'absorption d'eau et de perte de poids après 110 semaines dans un milieu aqueux simulant les fluides corporels [54], [83].

Ce comportement confère à la matrice de PCL des propriétés mécaniques suffisantes pour supporter des charges réduites telles que la pression hydrostatique des fluides biologiques à l'intérieur de la structure, offrant une fonction de soutien valable jusqu'à sa dégradation totale, lorsque le tissu sera totalement formé [54], [84].

2.6.3.4.2) Sutures chirurgicales

Les sutures sont les matériaux les plus utilisés pour la fermeture des plaies et sont utilisées depuis plusieurs siècles. Ils sont, en général, constitués de fibres de polymères naturels ou synthétiques. Les fibres polymères peuvent être absorbables ou non absorbables. L'avantage le plus important des sutures synthétiques résorbables est leur dégradabilité reproductible dans un environnement biologique.

En raison du développement de ces fibres synthétiques, elles ont remplacé certaines fibres naturelles [51]. Au cours des quatre dernières décennies, plusieurs études relatives à la biocompatibilité des sutures fabriquées à partir de polyesters aliphatiques ont été publiées [52], [85].

Le PCL a été considéré comme compatible avec les tissus et utilisé comme suture biodégradable en Europe. Le polymère subit une dégradation hydrolytique due à la présence de liaisons ester aliphatiques hydrolytiquement labiles dans des conditions physiologiques (comme dans le corps humain) [52].

L'introduction de sutures mono-filamenteuses de ϵ -CL et de glycolide (GL) a résolu de nombreux problèmes de sutures tressées liées à la traînée tissulaire et au traumatisme ainsi qu'au potentiel d'infection possible à travers les interstices de la structure de la tresse [52].

2.6.3.4.3) Système de libération contrôlée de médicaments

Le système de délivrance de médicaments a été développé pour le but d'apporter, d'absorber, de retenir, de libérer, d'activer, de localiser et de cibler les médicaments au bon moment, à la bonne période, à la bonne dose et au bon endroit.

Les polymères biodégradables peuvent contribuer largement à cette technologie en ajoutant leurs propres caractéristiques aux médicaments [52]. Tels que l'élimination facile des métabolites polymères de l'organisme par des processus métaboliques innés, et la possibilité unique de les traiter sous forme de systèmes micro et nanoparticules pour contrôler finement la délivrance de médicaments spécifiques et ciblés[54].

Le PCL est adapté à la libération contrôlée de médicaments en raison de sa grande perméabilité à de nombreux médicaments, de son excellente biocompatibilité et de sa capacité à être entièrement éliminé du corps une fois biorésorbé [52], [53].

De nombreux dispositifs de libération de médicaments composés de PCL ont été développés pour la libération contrôlée de médicaments ou protéines, tels que des microsphères, des microcapsules, des nanosphères et des micros et nanofibres [52].

2.6.3.4.4) Films biodégradables pour l'emballage

Les applications d'emballage sont l'une des applications les plus étudiées pour les matériaux à base de PCL avec des fonctionnalités comparables à celles des emballages plastiques traditionnels à base de pétrole [86]. Bien que les coûts actuels soient plus élevés que ceux des plastiques traditionnels [87], beaucoup ont trouvé des applications commerciales croissantes dans l'emballage [54], en particulier dans l'industrie alimentaire [54], [88].

Le PCL a de préférence été utilisé dans les films sous forme de mélange ou couplé à d'autres films polymères biodégradables par le biais de couches de compatibilité, en raison de son faible module d'élasticité et de sa dégradation très rapide (pour un usage en emballage) [54], [89].

D'autres exemples de films à base de PCL pour l'emballage alimentaire sont rapportés par Swapna Joseph et ses collègues [90]. Les auteurs ont préparé des mélanges de chitosane et de PCL coulés en solution dans différentes proportions (rapport chitosane-PCL 90 :10, 80 :20, et 70 :30). Les films ont été coulés et séchés à 55°C. La présence

de PCL dans le chitosane a entraîné une augmentation de l'élongation de 20,56% par rapport au film de chitosane pur [54].

Des études sur la biodégradabilité d'un mélange de PCL avec des polymères non biodégradables ont été menées par Iwamoto et Tokiwa [91]. Ils ont découvert que les mélanges PCL/polyoléfine pouvaient également constituer une solution valable pour l'emballage alimentaire car une dégradation enzymatique du mélange, soit PCL/LDPE, soit PCL/polypropylène, peut se produire si la viscosité et la formulation sont correctement conçues. En outre, ils ont déduit de la structure du mélange que c'est la phase continue du PCL qui est responsable de la dégradabilité du mélange [54].

3) POLYMERES HYDROSOLUBLES

Ces polymères sont neutres ou portent des sites ionisables distribués le long de la chaîne ; dans ce dernier cas, ils sont appelés polyélectrolytes et sont ionisés dans un solvant polaire de constante diélectrique élevée (souvent l'eau) [92].

3.1) Différentes classes de polymères hydrosolubles

Selon leur origine les polymères hydrosolubles sont classés généralement en deux groupes [92]:

3.1.1) Polymères d'origine naturelle

Ces polymères sont obtenus soit par extraction à partir d'une substance végétale (plantes, algues) ou animale (crustacés, crête de coq...). Soit par la biosynthèse à l'aide de micro-organismes (bactéries ou champignons) : Gomme de Xanthane et Dextran il est plus facile de contrôler les conditions de fermentation, d'isolement et de purification de ces polysaccharides [92], [93].

3.1.2) Polymères synthétiques

Les polymères synthétiques hydrosolubles sont des substances qui se dissolvent, se dispersent ou gonflent dans l'eau et, par conséquent, modifient les propriétés physiques des systèmes aqueux sous forme de gélification, d'épaississement ou d'émulsification/stabilisation [94].

Ces polymères ont généralement des unités ou des blocs d'unités répétés ; les chaînes polymères contiennent des groupes hydrophiles qui sont des substituants ou sont

incorporés dans le squelette. Les groupes hydrophiles peuvent être non ioniques, polyélectrolytes (anioniques, cationiques) ou amphotères [94].

Cette classe de polymères est obtenue soit par synthèse à partir de monomères hydrophiles (par exemple, le polyacrylamide), soit par modification chimique (par exemple par hydrolyse du poly (acétate de vinyle) conduisant à l'alcool polyvinylique)[92].

Parmi les polymères hydrosolubles non-ioniques on peut citer : les polymères acryliques (polyacrylamide (PAM)), les polyéthers (poly oxyde d'éthylène (PEO)), les polymères vinyliques (polyalcool vinylique (PVA)) et les polyamides (poly 2-oxazoline (POx)). Leur hydrosolubilité est directement liée à la présence d'un grand nombre de groupements polaires ou de liaisons hydrogènes par unité répétitive.

Ce travail de thèse porte sur l'étude de l'un de ces polymères hydrosolubles, il s'agit du poly 2-oxazoline (POx).

3.2) Poly(2-oxazoline)

Les polyoxazolines (POx)s appelées également poly(N-acyléthylèneimine), sont des polymères à structure polyamide dont la formule chimique générale est représentée sur la **figure I.10**. Leur synthèse, par polymérisation de la 2-R-2-oxazoline, a été découverte au milieu des années 1960 [95]. Ces monomères sont connus depuis 1884 [96]. Ce sont des imino- éthers cycliques [97], [98]. Il s'agit d'hétérocycles insaturés contenant 5 atomes dont un atome d'oxygène et un atome d'azote en position β l'un de l'autre (**figure I.10**). Ces cycles sont très souvent substitués en position 2.

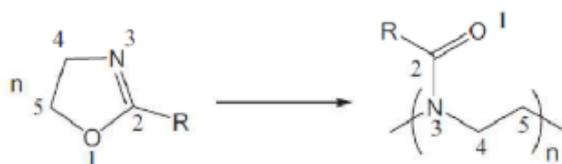


Figure I. 10. Structures chimiques de 2-R-2-oxazoline et du polyoxazoline.

3.2.1) Propriétés des POx

3.2.1.1) Hydrosolubilité

Les POx possèdent d'avantageuses propriétés comme une hydrosolubilité modulable qui dépend de la nature du groupement R du monomère précurseur (**figure I.11**) [94]. En effet, plus le groupement R est carboné (phényle, butyle, nonyle), plus la POx est hydrophobe.

3.2.1.2) Propriétés thermiques

La nature du groupement R n'influe pas uniquement sur l'hydrosolubilité des POx mais également sur la température de transition vitreuse (Tg) [99]. Comme le montre la **figure I.11**, plus R est volumineux, plus la transition vitreuse du polymère est faible. Ce résultat résulte du volume libre qu'apportent les substituants R, qui confèrent de la mobilité aux chaînes polymères. La transition vitreuse la plus élevée est observée dans le cas du phényle et s'explique par la rigidité du substituant [98].

Une autre caractéristique importante des POx qui varie avec la nature du groupement R est la thermosensibilité [100], [101], caractérisée par la LCST pour Lower Critical Solution Temperature (**figure 11**).

Les poly(2-méthyl-2-oxazolines) sont hydrosolubles, quelle que soit la température utilisée [102]. En revanche, quand R est un groupement phényle, butyle ou nonyle, le polymère est toujours hydrophobe et donc insoluble dans l'eau [103], [104]. Enfin, si R est un groupement éthyle, propyle ou isopropyle, le polymère est soluble ou insoluble selon la température utilisée [98].

La température limite de solubilité, appelée LCST (low critical solution temperature), est alors gouvernée par la balance hydrophile / hydrophobe du motif oxazoline. Ainsi, la LCST du polymère diminue lorsque la longueur de la chaîne alkyle du groupement R croît. Par exemple, elle est égale à 70°C, 45°C et 36°C respectivement pour les groupements éthyle, isopropyle et propyle [105].

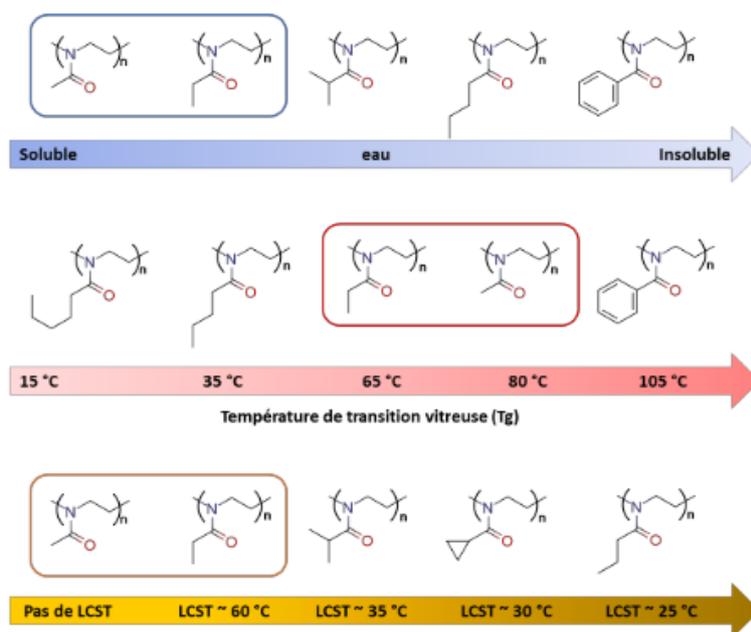


Figure I. 11. Evolution de l'hydrosolubilité, de la Tg et de la LCST des POx en fonction du groupement R.

3.2.2) Polymérisation des monomères 2-R-2-oxazolines

La synthèse des polyoxazolines se fait par polymérisation cationique par ouverture du cycle (CROP pour Cationic Ring-Opening Polymerization) des monomères 2-R-2-oxazoline correspondants [106].

La polymérisation de type cationique est amorcée par un amorceur de type YX où X représente un groupement faiblement nucléophile et bon groupe partant et Y un groupement électrophile. La polymérisation des oxazolines étant « vivante » [107], un agent de terminaison ZH où Z est un groupement nucléophile est également utilisé (figure I.12) [95].



Figure I.12. Synthèse des polyoxazolines.

3.2.2.1) Nature des réactifs

- **Les amorceurs**

Un grand nombre d'amorceurs a été utilisé pour polymériser les 2-R-2-oxazolines dans la littérature. Nous pouvons les regrouper en 5 catégories : Les acides de Lewis, les acides de Brönsted, les amorceurs trifliques (esters fluorosulfonés), les amorceurs tosylés (esters sulfonés) et les amorceurs halogénés (les amorceurs R-X, Si-X, les chloroformiates d'alkyle et les halogénures d'acyle) [98].

- **Les agents désactivant**

Une grande variété d'agents désactivant a été utilisée dans la littérature pour désactiver les polymérisations des 2-oxazolines selon l'application visée. La terminaison la plus usuelle est celle consistant à introduire un groupe hydroxyle en fin de chaîne.

Pour cela, le milieu réactionnel est désactivé par l'ajout de carbonate de sodium [108] ou de soude [109]. En présence d'eau [108] une fonction ester est obtenue en fin de chaîne avec une fonctionnalisation totale [98].

La désactivation des centres actifs par des amines primaires, secondaires ou tertiaires est aussi une méthode classique. Nous pouvons citer la morpholine (amine secondaire) [110], et l'aniline comme amine primaire [111]. Les amines tertiaires sont également utilisées afin d'induire une charge cationique en fin de chaîne via la formation d'un ammonium quaternaire [112]. Enfin, citons les acides carboxyliques qui permettent d'obtenir une fonction ester en fin de chaîne polymère [113].

3.2.2.2) Mécanisme de polymérisation

Le mécanisme de polymérisation se déroule en trois étapes : l'amorçage, la propagation puis la terminaison.

L'étape d'amorçage correspond à l'attaque nucléophile du monomère sur l'amorceur (**figure I.13**). Il se forme une espèce active (sel d'oxazolinium), dont la stabilité dépend de la nature du contre-ion X⁻ provenant de l'amorceur. Si X⁻ est moins nucléophile que le monomère, alors le mécanisme est ionique. Dans le cas contraire, l'adduit formé se transforme en une espèce covalente selon un processus équilibré ou irréversible. Dans les deux cas, l'attaque nucléophile de X⁻ et du monomère se fait sur le carbone en α de

l'oxygène (carbone 5), entraînant un clivage de la liaison C-O du cycle (liaison 1-5) [98].

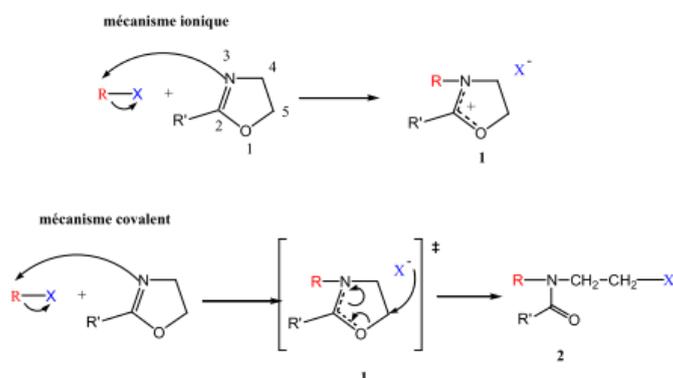


Figure I.13. Mécanismes d'amorçage par CROP des 2-R-2-oxazolines.

L'étape de propagation démarre par l'attaque nucléophile du monomère sur l'espèce formée à l'amorçage : le sel d'oxazolinium (1) ou l'espèce covalente acyléthylèneimine (2). Comme précédemment, la stabilité de l'extrémité ionique formée va alors gouverner la nature ionique ou covalente de la propagation. Les attaques nucléophiles se font perpétuellement sur le carbone 5 du cycle, induisant la rupture de la liaison C-O du cycle. Le mécanisme est détaillé dans la **figure I.14**, [98].

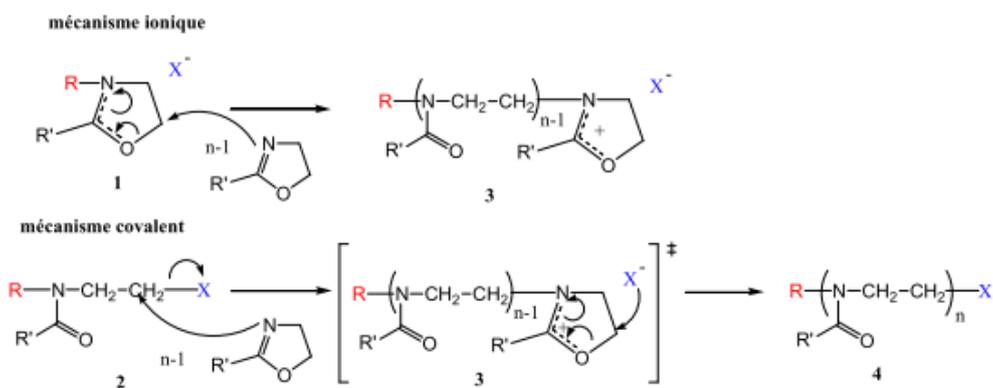


Figure I.14. Mécanismes de propagation par voie ionique ou covalente des 2-R-2-oxazolines.

Dans la **dernière étape de terminaison**, les espèces actives sont désactivées par l'ajout d'un excès d'agents nucléophiles. Quelle que soit la nature de la propagation (ionique ou covalente), l'attaque nucléophile de l'agent désactivant conduit à des chaînes polymères de même structure (**figure I.15**) [98].

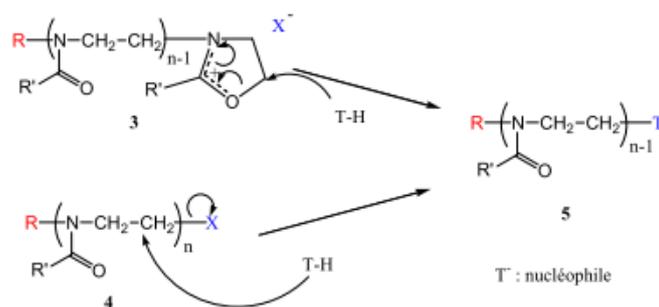


Figure I.15. Mécanismes de terminaison des 2-R-2-oxazolines par ajout d'un agent de terminaison.

3.2.3) Application des POx

Les poly(2-oxazolines) possèdent des propriétés particulièrement intéressantes pour le domaine biomédical : une faible cytotoxicité et une biocompatibilité [114]–[116]. Souvent considérés comme des analogues d'acides aminés ou comme des pseudo-peptides, chaque unité répétitive contient une liaison peptidique (**figure I.16**) [117]. Cette nature pseudo-peptidique leur confère une furtivité vis-à-vis du système immunitaire et permet de les envisager en POXylation (en référence à la PEGylation) [118], [119].

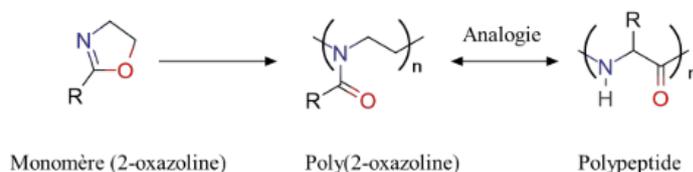


Figure I.16. Structure pseudo-peptidique des poly(2-oxazolines).

3.2.3.1) Dans la libération des médicaments

L'application des POx la plus importante est la délivrance de molécules thérapeutiques. De nombreuses molécules ont été encapsulées dans des nano-vecteurs élaborés à partir de POx amphiphiles. Ces nano-vecteurs sont le plus souvent des micelles (20-100 nm) mais aussi des micelles mixtes [120], des liposomes, des nanocapsules lipidiques [121].

3.2.3.2) Dans le secteur cosmétique

Il est à noter une application en Cosmetics and Personal Care par la société Kao avec des gels coiffants dont le principe repose sur des formulations à base de POx et de silicone [119].

3.2.3.3) En Ophtalmologie

Les poly(2-oxazolines) sont aussi utilisées pour l'élaboration d'hydrogels, constituants de lentilles de contact. Des poly(2-oxazolines) de fortes masses molaires sont mélangées à des macromonomères à base de silicone pour former un réseau semi-interpénétré. De telles lentilles de contact ont été brevetées par les sociétés B&L (Bausch & Lomb) et Novartis [119].

3.2.3.4) Dans l'emballage alimentaire

Le PEtOx est approuvée par la Food and Drug Administration (FDA) comme additif pour des formulations à contact alimentaire [122]. Elle permet ainsi la réalisation de films alimentaires. Dans ce domaine, les poly(2-oxazoline) sont utilisées comme biocides [123] pour des films et revêtements antifongiques [124] ou antibactériens [117]. Les études menées par Waschinski et Tiller ont montré que la PEtOx fonctionnalisée par un sel d'ammonium quaternaire possède une excellente activité antimicrobienne, en particulier contre le *S. Aereus* [112].

4) GENERALITES SUR LES ARGILES

4.1) Définition

Le mot argile est originaire du latin Argilla. Ce même terme est dérivé du grec argillos, dont l'origine, argos, signifie " d'une blancheur éclatante " [125].

Le terme, « argile » est couramment utilisé pour désigner différentes roches sédimentaires et cristaux, présentant une forte teneur en minéraux. Il existe plusieurs types d'argiles. Selon leurs composition et concentration en minéraux, les différentes argiles ont des structures et des propriétés différentes [125].

4.2) Minéralogie et cristallographie des argiles

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités [126]:

- La couche tétraédrique ;
- La couche octaédrique.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches (**figure I.17**).

L'organisation structurale [127] des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire [126].

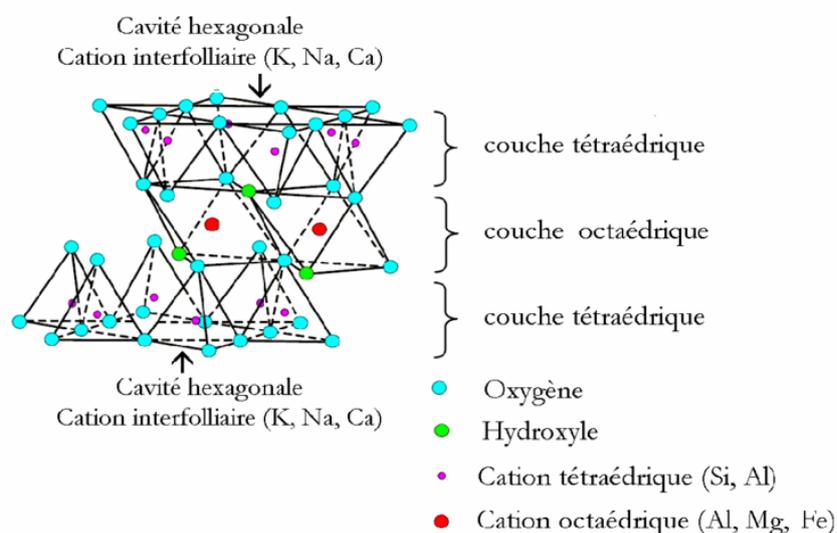


Figure I. 17. Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2 : 1.

4.3) Classification des argiles

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966-1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994), ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants [126]: Type de feuillets 2 : 1 ou 1 : 1, charge globale du feuillet et la nature des cations interfoliaires.

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes :

- Les minéraux à 7 Å

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O ou de type 1 :1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

- Minéraux à 10 Å

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O : T ou de type 2 :1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

- Minéraux à 14 Å

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T:O : T et d'une couche octaédrique interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å.

- Minéraux interstratifiés : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

Par ailleurs, Caillère et al, **1982 [127]** ont permis de classer les phyllosilicates par groupes ou familles en fonction de la nature du feuillet (**Tableau I.1**) [128]. Les phyllosilicates 2 :1, sont également classés en sous-groupes en fonction de l'occupation des couches tétraédrique et octaédrique et de la charge du feuillet [129].

Tableau I.1. Classification des minéraux argileux (E.I : Espace interfoliaire) [128].

| Caractéristiques | Minéraux dioctaédrique | Minéraux trioctaédriques |
|---|---|---|
| Type 1 : 1 | | |
| Charge du feuillet nulle TO + E.I = 7 Å | KAOLINITE Kaolinite, dickite, nacrite | SERPENTINE Amesite, berthiérite, chrysotile, antigorite, lizardite |
| Type 2 : 1 | | |
| Charge du feuillet nulle TOT + E.I = 9 Å | PYROPHYLLITE | TALC |
| Charge du feuillet = 0.2 - 0.6 TOT + E.I = 10 Å → 18 Å | SMECTITES Al : Montmorillonite, beidellite Fe : Nontronite | SMECTITE Mg : saponite, stevensite, hectorite |
| Charge du feuillet = 0.6 - 0.9 TOT + E.I = 10 Å → 18 Å | VERMICULITES | VERMICULITES |
| Charge du feuillet = 0.9 TOT + E.I = 10 Å | ILLITE, GLAUCONITE | |
| Charge du feuillet = 1 TOT + E.I = 10 Å | MICAS Al : muscovite, phengite, paragonite Fe : céladonite | MICAS Mg - Fe : biotite, phlogopite, lépidolite |
| Charge du feuillet = 2 TOT + E.I = 10 Å | MICAS DURS Al : margarite, clintonite | |
| Type 2 : 1 : 1 | | |
| Charge du feuillet : variable TOT + E.I = 14 Å | CHLORITES DI-OCTAEDRIQUES Donbassites | CHLORITES TRIOCTAEDRIQUES Dibantite, chamosite, clinochlore, ripidolite |
| | CHLORITES DI- TRIOCTAEDRIQUES Cookeite, sudoite | |
| Type 2 : 1 (structure fibreuse) | | |
| | | Sépiolite Palygorskite |

4.4) Propriétés des argiles

Les phyllosilicates sont utilisés depuis l'antiquité. Leurs applications proviennent de leurs propriétés d'adsorption, d'échange d'ions et d'acidité.

4.4.1) Adsorption

Les phyllosilicates ont la propriété de former facilement des complexes lamellaires par l'insertion de molécules d'eau ou organiques dans l'espace interfoliaire. Ce phénomène, appelé gonflement, s'accompagne d'une augmentation du paramètre c de la maille et dépend de la charge du feuillet, de la localisation de celle-ci et de la nature des cations de compensation [127], [130]. Les cations divalents comme Mg^{2+} , Ca^{2+} , ..., facilitent l'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire en formant des macro-cations.

Le paramètre c augmente jusqu'à une valeur de l'ordre de 16 Å. L'adsorption de molécules organiques peut apporter un caractère hydrophobe au phyllosilicate et entraîner une importante augmentation du paramètre c , jusqu'à 19 Å. Les phyllosilicates possédant de telles propriétés de gonflement sont classés dans la famille des smectites [129].

4.4.2) Echange de cations

La substitution partielle de cations dans les couches tétraédrique et octaédrique conduit à un excès de charges négatives du feuillet. Celle-ci est compensée par des cations situés dans l'espace interfoliaire qui, dans certains cas, peuvent être échangés par d'autres cations. Il s'agit de l'une des propriétés majeures des phyllosilicates qui est à l'origine de nombreuses applications [127], [130].

4.4.3) Acidité

L'acidité d'un phyllosilicate est liée à la substitution des ions silicium de la couche tétraédrique par des ions aluminium [131], [132]. Deux types d'acidité existent dans les phyllosilicates.

La première acidité, dite de Brönsted, provient soit de la présence de protons dans l'espace interfoliaire pour compenser la charge du feuillet, soit de la dissociation des molécules d'eau d'hydratation entourant les cations de compensations. L'acidité est d'autant plus forte que les molécules d'eau sont plus proches des cations et par

conséquent plus polarisées, c'est à dire que les cations de compensation sont plus petits et plus chargés.

La seconde acidité, dite de Lewis, est moins répandue dans les phyllosilicates. Celle-ci provient d'un aluminium en coordinence trigonale, dont l'existence est due à des défauts ou des lignes de rupture de la structure du feuillet. Un tel ion aluminium est un accepteur de doublet électronique. L'acidité des phyllosilicates est à l'origine de leurs propriétés catalytiques.

4.5) Montmorillonite

La montmorillonite est une argile présente en abondance à l'état naturel, et elle a été découverte en France à Montmorillon en 1847 par Damour et Salvétat [133] et identifiée par Knight en 1986 [134]. Elle suscitent depuis longtemps l'intérêt des chercheurs pour des applications dans la dépollution [135] et la catalyse [136], [137]. Mais plus récemment, elle fait l'objet de nombreuses attentions en tant que nanocharges pour renforcer des matrices polymères [138].

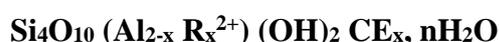
4.5.1) Structure

La montmorillonite est un phyllosilicate de type 2 :1 contenant essentiellement les éléments silicium, aluminium et magnésium. Elle fait partie du groupe des smectites et du sous-groupe dioctaédrique [129].

La montmorillonite (MMT) présente des feuillets composés d'une couche d'octaèdre (couche octaédrique) située entre deux couches de tétraèdres (couches tétraédriques) [139]. La répartition des atomes au sein du feuillet est comme suit :

- Les ions de silicium sont situés à l'intérieur des tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène.
- Les ions d'aluminium sont situés à l'intérieur des octaèdres dont les sommets sont occupés (pour un octaèdre) par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyle [140](figure I.18).

Le model structural pour la demi-maille est sous la forme suivante :



R : cation divalent (Mg, Fe, Mn ...), se loge dans la couche octaédrique.

CE : cation échangeable.

X : nombre de cations échangeables qui varie entre 0.5-0.85

Les paramètres de maille sont : $a=5,33\text{\AA}$, $b=9,05\text{\AA}$, $c=9,6\text{\AA}$

Les paramètres a et b dépendent de la nature des cations octaédriques et le paramètre c varie selon la nature du cation compensateur et de l'espace échangée.

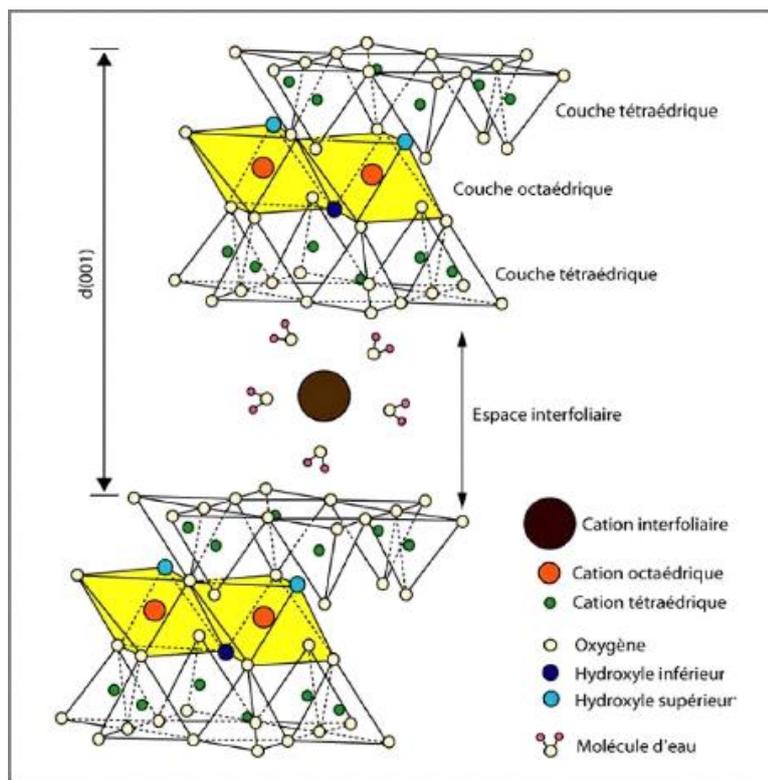


Figure I.18. Structure de la Montmorillonite [140].

Les particules de la MMT possèdent une structure lamellaire ayant une épaisseur d'environ 1 nm et une longueur qui varie entre 30 nm jusqu'à plusieurs microns. Ces caractéristiques intrinsèques leur confèrent un facteur de forme très élevé ce qui rend l'utilisation de cette nanocharge très intéressante. Dans le cas des argiles ou plus particulièrement les montmorillonites, ce facteur est compris entre 300 et 1500 [139].

Les feuillets de la montmorillonite sont séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace interfoliaire d, régie par les forces de Van der Waals [141]. Lorsqu'on atteint un état exfolié, les feuillets présentent alors une surface spécifique très importante qui peut atteindre une valeur de $700\text{ m}^2/\text{g}$ [139].

4.5.2) Propriétés des montmorillonites

4.5.2.1) Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique d'une MMT est l'une des paramètres les plus importants à considérer lors de la modification des propriétés hydrophiles de la montmorillonite naturelle. En effet, elle nous renseigne sur la capacité de l'argile à échanger ses cations compensateurs localisés dans son espace interfoliaire [139].

La CEC peut être définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour neutraliser la charge négative de 100 grammes d'argile sèche. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile (meq/100g) [139].

La détermination de la valeur de la capacité d'échange cationique peut être effectuée par plusieurs méthodes de mesure. De manière générale, il s'agit d'émerger une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis une analyse élémentaire est réalisée afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution [142]. En effet, la capacité d'échange cationique de la montmorillonite varie entre 80 et 150 meq/100g [139].

4.5.2.2) Surface spécifique

La surface spécifique est déterminée expérimentalement par l'ajout progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Ce réactif ajouté doit développer des interactions spécifiques avec l'argile étudiée et son volume est étroitement lié à la surface spécifique et plus particulièrement aux surfaces des espaces interfoliaires [143].

Les montmorillonites possèdent une surface spécifique très importante qui varie de 600 jusqu'à 800 m²/g qui rendent leur utilisation dans la réalisation de nanocomposites très intéressante [144].

4.5.2.3) Propriété de gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Å pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de la

montmorillonite sera important car leur forte hydratabilité permet la diminution des forces attractives entre les feuillets [145].

4.5.2.4) L'organo- modification

Le caractère hydrophile de la montmorillonite naturelle rend sa dispersion difficile dans les matrices polymères présentant une hydrophobicité importante. Il est cependant possible d'atteindre une meilleure dispersion des nano-feuillets de la MMT dans le cas des polymères hydrophiles, provoquée par leurs compatibilités, comme dans le cas des matrices polyoxyde d'éthylène (PEO) [146] et du polyalcool de vinyle (PVA) [147].

Des études ont été menées afin d'augmenter la compatibilité entre la matrice et la charge, réussir sa dispersion et améliorer les propriétés de la matrice vierge.

Le procédé d'organomodification est réalisée par la substitution des cations inorganiques compensateurs échangeables par des surfactants organiques, lors d'une réaction appelée échange cationique.

Les ions alkyl ammoniums primaires, secondaires ou tertiaires et les sels de phosphonium sont les ions les plus utilisées. La substitution est faite dans un milieu aqueux pour faciliter l'insertion des ions alkyl ammoniums au sein des espaces interfoliaires sous l'effet du gonflement (**figure I.19**)[148].

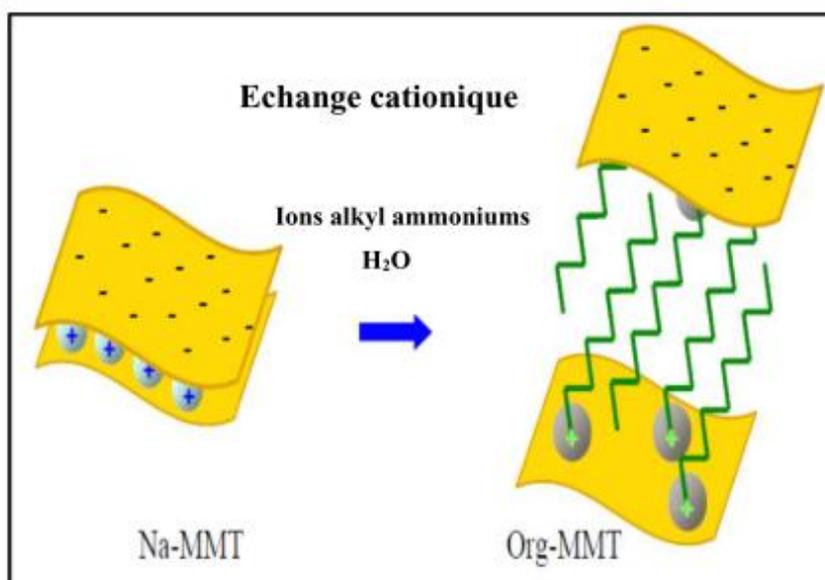


Figure I.19. Modification de la MMT par la réaction d'échange cationique [148].

4.6) Maghnite

La maghnite est une argile de type montmorillonite. Elle a été extraite des gisements de la région de Maghnia (Hammam Bouhrara), qui se trouvent dans le nord-ouest de l'Algérie et commercialisée par la société BENTAL (ENOF). La maghnite a été identifiée et caractérisée pour la première fois par Belbachir et al [149], [150]. Depuis sa mise en œuvre jusqu'à présent la maghnite est utilisée comme catalyseur dans la synthèse de polymérisation des monomères hétérocycliques et vinylique et comme renfort dans la synthèse des polymères composites.

Le travail de cette étude porte d'une part, sur la valorisation de la modification organique de la maghnite afin de l'utiliser comme un renfort dans la synthèse des nanobiocomposites. Et d'autre part sur son potentiel catalytique pour l'élaboration des hydrogels à base de polymères biodégradables.

4.6.1) Activation acide de la Maghnite

La Maghnite commerciale extraite de Maghnia est activée par une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 (0.23M), dénommée Maghnite- H^+ .

Les différentes recherches sur l'activation acide des argiles comme la bentonite. La montmorillonite [133] ou la Maghnite [150] ont abouti aux modifications suivantes:

- Elimination de certaines impuretés (calcaire, ...).
- Elimination de l'eau et des cations métalliques.
- Augmentation de la porosité de la surface spécifique.
- Changement de la structure cristalline.
- Possibilité d'élimination des ions hydroxyles (OH^-) du réseau cristallin.
- Remplacement de l'aluminium (Al_2O_3) par l'hydrogène et passage du Fe, Al et Mg en solution.
- Remplacement des cations échangeables tel que Ca^{+2} Na^{+2} par le proton H^+ .
- Apparition de défauts dans la structure cristalline.
- Augmentation de l'activité de l'argile due à la porosité de SiO_2 libre.

5) NANOCOMPOSITES

Les matériaux polymères nanocomposites sont fabriqués pour diverses applications commerciales et industrielles, telles que les marchandises sportives, les composants électriques et électroniques, l'emballage alimentaire, etc.

Le terme composite fait référence au renforcement de la matrice polymère par l'insertion d'un matériau de remplissage, dénommé « charge », souvent d'origine minérale. Le terme « nano » correspond à l'utilisation de charges, pour lesquelles au moins une des dimensions est de l'ordre du nanomètre. Cependant, le produit final n'est pas forcément de taille nanométrique, il peut être de l'ordre du micro ou du macroscopique [151].

5.1) Constituants des nanocomposites

Les composites sont des matériaux constitués de deux phases : la première appelée matrice qui assure la cohésion et le transfert des contraintes vers la seconde phase : le renfort qui permet d'accroître leurs propriétés physico-chimiques tel que : les propriétés mécaniques (rigidité, résistance à la rupture, dureté...), thermiques, barrières, propriétés électriques, la résistance au feu, la résistance aux produits chimiques, l'inflammabilité et l'augmentation de la biodégradabilité [152].

- Matrice

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

- Les thermoplastiques (PP, PS, PA, PVC, PC, PMMA...);
- Les thermodurcissables (époxy, polyester insaturé...);
- Les élastomères.

- Renforts

Les renforts sont différenciés en deux types : les charges et les fibres.

Les charges sont utilisées pour modifier une ou plusieurs propriétés de la matière à laquelle on les ajoute (conductivité électrique, perméabilité au gaz...) alors que les

renforts sous forme de fibres contribuent le plus souvent à n'améliorer que la résistance mécanique et la rigidité.

Parmi, les renforts utilisables dans les nanocomposites, on trouve principalement :

- La silice,
- Les nanoparticules de silicate comme les phyllosilicates (par exemple l'argile),
- Les microfibrilles et whiskers de cellulose,
- Les nanoparticules de carbone (fibres, tubes, lamelles...).

5.2) Méthodes d'élaboration des nanocomposites

Il existe trois méthodes principales permettant d'obtenir des nanocomposites à charges lamellaires : Préparation en solution, Préparation par polymérisation in-situ et Préparation à l'état fondu [153].

5.2.1) Préparation en solution

Cette méthode, dont le procédé est schématisé sur la **figure I.20**, consiste à mettre en solution le polymère et la charge séparément dans un même solvant. Il est nécessaire que le polymère et les charges soient solubles dans le solvant utilisé. Pendant la dissolution les feuillets de la charge se séparent. Les deux composés sont ensuite mis en présence l'un de l'autre pour permettre aux chaînes de polymère de s'adsorber sur les feuillets délamérés [154], [141]. Le solvant est ensuite éliminé par évaporation.

D'une part, le grand avantage cette technique permet d'obtenir des structures intercalées avec des polymères ayant une très faible polarité. Et d'autre part, elle nécessite l'utilisation de solvants organiques ce qui limite son application industrielle. Car l'emploi de grandes quantités de solvant est une source de problèmes environnementaux et économiques de ce procédé [155].

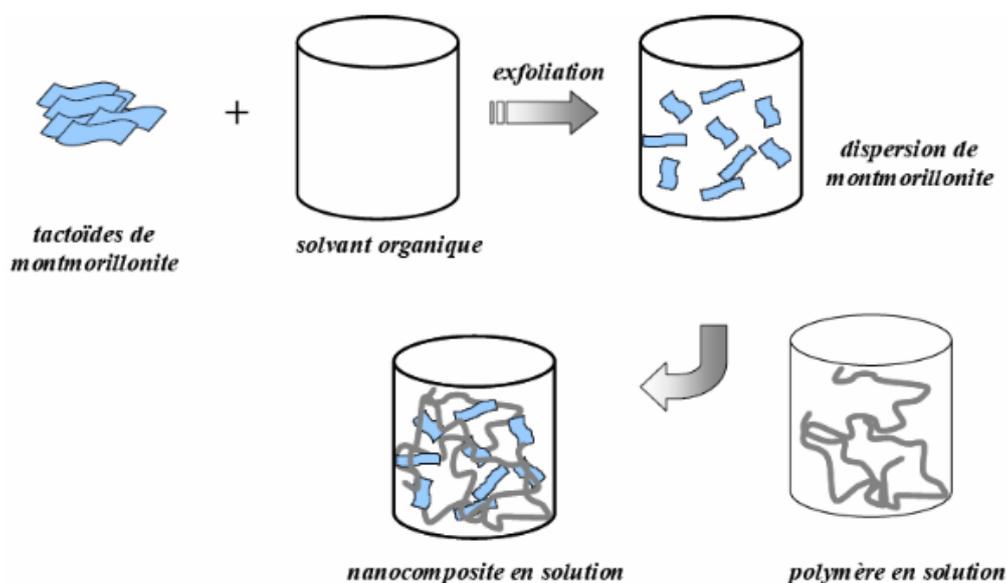


Figure I.20. Elaboration de nanocomposites par voie direct en solution.

5.2.2) Préparation par polymérisation in situ

Dans cette technique, le graphène ou la montmorillonite sont dispersés dans la solution de monomère et les chaînes macromoléculaires peuvent se former entre les feuillets de la nanocharge. La polymérisation est ensuite amorcée par un apport de chaleur ou par des radiations [155]. Le principe de cette méthode est décrit sur la **figure I.21**.

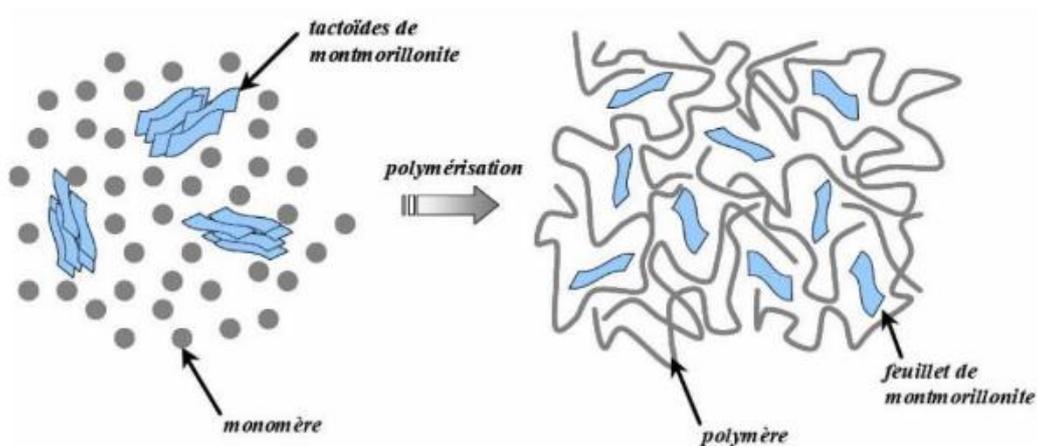


Figure I. 21. Elaboration de nanocomposites par polymérisation in situ.

5.2.3) Préparation à l'état fondu

Le polymère et l'argile sont mélangés à chaud et cisailés (à l'aide d'un malaxeur ou d'une extrudeuse). Si les surfaces des feuillets sont suffisamment compatibles avec le polymère, celui-ci pourra se placer entre les feuillets pour former un nanocomposite exfolié et/ou intercalé. L'utilisation de cette méthode ne nécessite aucune utilisation de solvant, elle est donc plus respectueuse de l'environnement. La **figure I.22** schématise la voie dite « fondu » pour l'élaboration de nanocomposite lamellaire avec pour agent compatibilisant un polymère greffé [156].

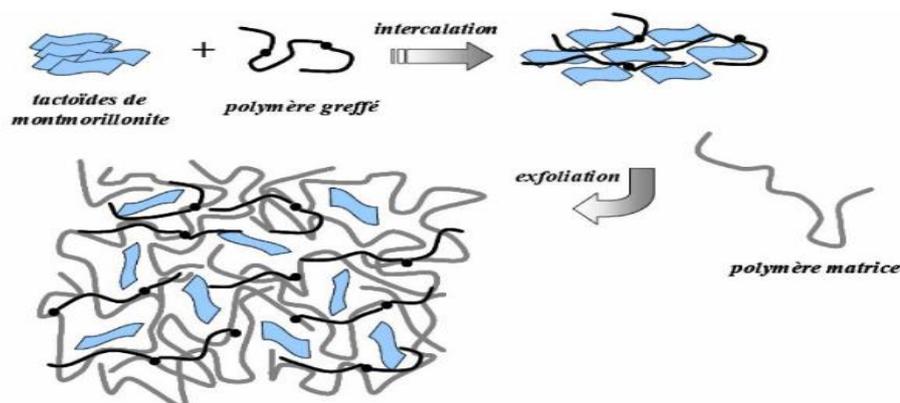


Figure I.22. Préparation de nanocomposites par voie fondue.

5.3) Morphologie des nanocomposites argile/polymère

Trois types de nanocomposites (**figure I.23**) peuvent être obtenus avec des argiles dans une matrice polymère dépendant de la nature des constituants utilisés [157]:

- Microcomposite

Le polymère n'est pas intercalé entre les couches de l'argile. Les phases sont séparées non miscibles et on retrouve en général les propriétés des microcomposites.

- Nanocomposite intercalé

Les chaînes de polymère sont intercalées entre les couches de l'argile provoquant une extension de l'espace interfoliaire. Le résultat est une structure multicouche lamellaire relativement ordonnée et dilatée. L'intercalation induit une séparation des plaquettes de moins de 20–30 Å.

- Nanocomposite exfolié

Ce sont des structures délaminées où les couches de l'argile sont complètement et uniformément réparties dans la matrice polymère. La délamination a pour effet de maximiser les interactions polymère/argile augmentant considérablement la surface de contact et créant les propriétés spécifiques de ce type de nanocomposites.

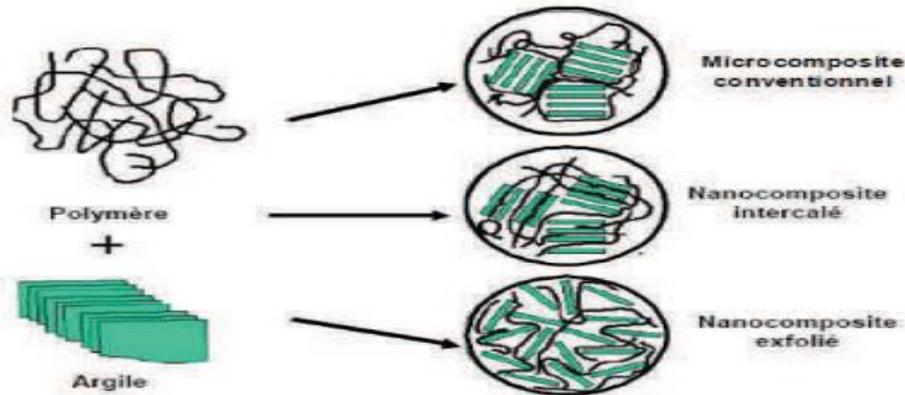


Figure I.23. Représentation schématique des différentes morphologies des nanocomposites.

5.4) Caractérisation de la morphologie des nanocomposites

Diverses techniques permettent d'étudier la morphologie d'un nanocomposite. Les plus utilisées sont la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à transmission.

5.4.1) La diffraction des Rayons X (DRX)

Selon la théorie de diffraction des rayons X et en utilisant la loi de Bragg la distance entre deux feuillets d'argile successives peut être déterminé :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \text{ (Loi de Bragg)}$$

Où λ correspond à la longueur d'onde du rayonnement X (généralement 0,15418 nm), d est l'espacement entre les plans réticulaires de diffraction, et θ c'est l'angle de diffraction mesuré. En pratique, la valeur de n peut être réglée à 1,0 pour la réflexion primaire.

5.4.2) Microscopie électronique à transmission

La microscopie électronique en transmission (MET) est une technique de microscopie où un faisceau d'électron est transmis à travers un échantillon très mince. Les effets d'interactions entre les électrons et l'échantillon donnent naissance à une image, dont

la résolution peut atteindre 0.08 nm. Cette technique permet une compréhension qualitative de la structure interne du matériau et peut fournir des informations, dans l'espace réel dans une zone localisée sur la morphologie et les défauts de structures [158],[159]. Le principal avantage de la microscopie électronique en transmission est donc de fournir une observation directe de la morphologie du nanocomposite.

5.5) Applications biomédicales des bio-nanocomposites

Les bio-nanocomposites à matrices polymères sont aussi en pleine expansion [160]. Ces matériaux peuvent être constitués à partir d'une grande variété de biopolymères (polysaccharides, polyesters aliphatiques, polypeptides, protéines, acide polynucléique...) et de charges minérales telles que les couches de silicates (minéraux argileux), de silice et d'autres oxydes métalliques [161].

Les biopolymères sont des composés biocompatibles et biodégradables. Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui se dégradent principalement par hydrolyse ou par des réactions métaboliques [162]. Par conséquent, les bio-nanocomposites à matrices polymères représentent un intérêt pour les technologies biomédicales telles que l'ingénierie des tissus, des os artificiels ou la thérapie génique.

Actuellement en plein développement, les recherches sur les bio-nanocomposites concernent également la transplantation cellulaire (organes artificiels pour le traitement du diabète), les tests diagnostiques (immobilisation d'antigènes pour tests immunologiques).

Dans le domaine cosmétique, des microcapsules incorporant des filtres UV ou améliorant la stabilité de principes actifs sont développées pour la protection et les soins de la peau [163].

Pour finir, certains ORMOCERs « organically modified ceramic technology » biocompatibles qui présentent des propriétés similaires au système dentaire, c'est-à-dire, la dureté, l'élasticité et la dilatation thermique, sont utilisés comme des composites de remplissage pour les soins dentaires. Ces matériaux présentent une rétraction réduite, sont non toxiques et suffisamment opaques aux rayons X. Ils sont faciles à utiliser par les dentistes car ils pénètrent facilement dans la cavité et durcissent rapidement sous l'effet des UV [163].

6) MACROMONOMERES

6.1) Définition

Les macromonomères sont une classe de polymères fonctionnalisés ayant des groupes polymérisables (**figure I.24**). Le terme "macromonomère" désigne un polymère composé d'une chaîne macromoléculaire et d'un groupe fonctionnel soit à une des extrémités de la chaîne soit sur les deux. Ces derniers sont appelés macromonomères bifonctionnels et macromonomères polyfonctionnels, qui sont des polymères linéaires ayant un groupe fonctionnel polymérisable à chaque extrémité de la chaîne [164]–[167].

Les macromonomères suscitent un intérêt croissant pour la synthèse de copolymères à différentes architecture (**figure I.24**). Selon le type de la fonction en bout de chaîne, les macromonomères constituent une voie d'accès simple à des copolymères greffés aux greffons de taille et de nature chimique bien définies.

Ils ont été utilisés en copolymérisation pour la première fois en 1958 [168] ainsi que pour certaines applications à la fin des années 60 [169]. Mais ce n'est qu'à partir des premiers travaux de Milkovich en 1974 [170], [171] que les macromonomères ont été largement employés dans le domaine de l'ingénierie macromoléculaire. Ils peuvent être également homopolymérisés pour former des polymères en structure en peigne [172].

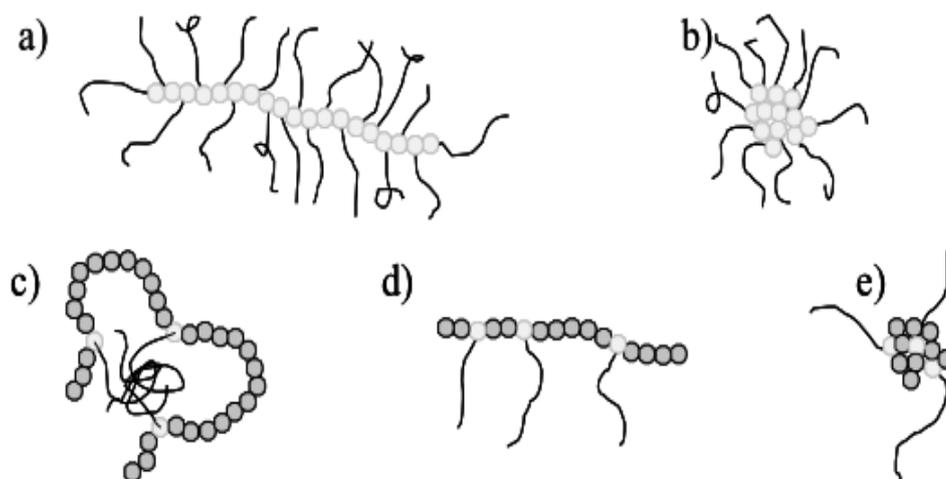


Figure I.24. Architectures obtenues par copolymérisation de macromonomères (a,d: peigne; b,e: étoile; c: micelle).

6.2) Méthodes de synthèse des macromonomères

Les macromonomères sont synthétisés par différentes voies en utilisant des polymérisations anioniques [173], cationiques [174] et radicalaires [175] via des modifications des terminaisons et des initiations. Dans de nombreux cas, des polymérisations vivantes sont utilisées afin de contrôler le poids moléculaire des macromonomères [164]–[167].

Les méthodes courantes de préparation des macromonomères consistent à fonctionnaliser l'extrémité d'une chaîne polymère par plusieurs techniques [164]–[167] (**figure I.25**): Polymérisations à partir d'initiateurs portant une unité fonctionnelle polymérisable (méthode d'amorçage), Des terminaisons à l'extrémité d'une chaîne polymère active avec un agent de terminaison approprié ayant un groupe polymérisable (méthode de terminaison), Conversions du groupe réactif des polymères hémitélchéliques en un groupe polymérisable approprié (synthèse en deux étapes).

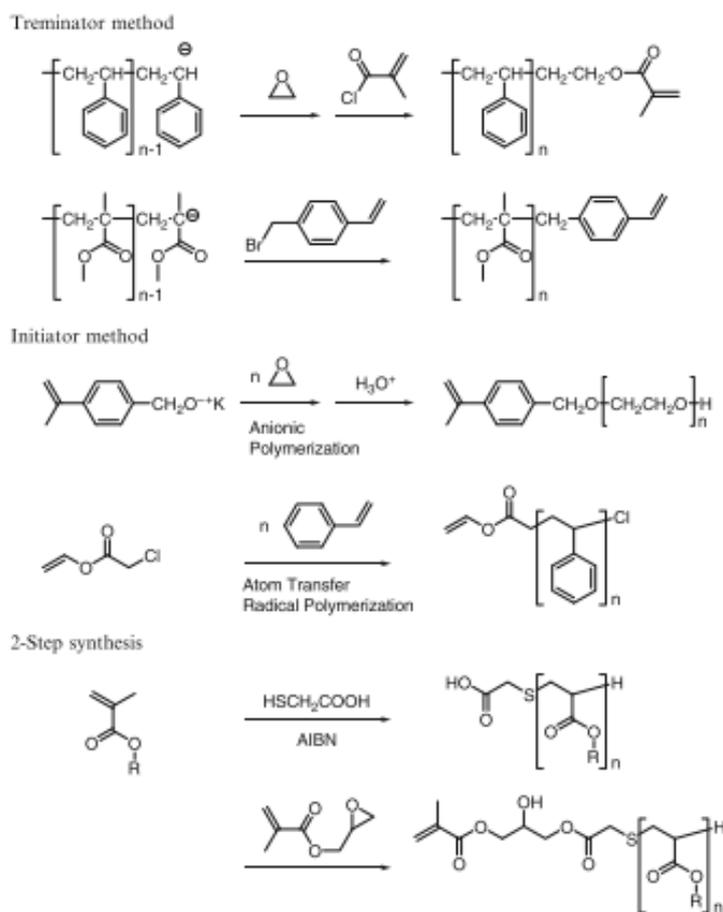


Figure I.25. Méthode de préparation des macromonomères.

6.3) Préparation de macromonomères à partir de l' ϵ -caprolactone

Des macromonomères d'Oligo-caprolactones fonctionnalisés, en bout de chaîne avec un groupement vinyle éther (**figure I.26**), ont été synthétisés par polymérisation de l' ϵ -caprolactone en présence d'hydroxyéthyle ou de butylvinyléther [176]. Quant à Piskun et al [177], ils ont synthétisé des macromonomères de poly(ϵ -caprolactone) fonctionnalisés en bout de chaîne avec le même groupement en polymérisant l' ϵ -caprolactone en présence d'alcoolates d'aluminium comme initiateur (**figure I.26**).

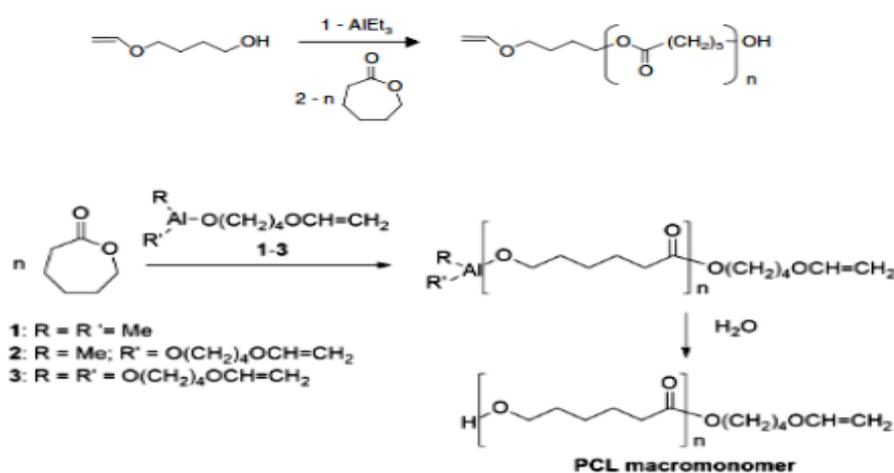


Figure I.26. Synthèse des macromonomères de poly(ϵ -caprolactone) fonctionnalisés.

Liu et al [178] ont synthétisé des macromonomères α -Méthacryloyl- ω -hydroxyl-poly(ϵ -caprolactone) en utilisant le 2-éthyl hexanoate d'étain (Sn(Oct)₂) comme catalyseur et le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle comme initiateur.

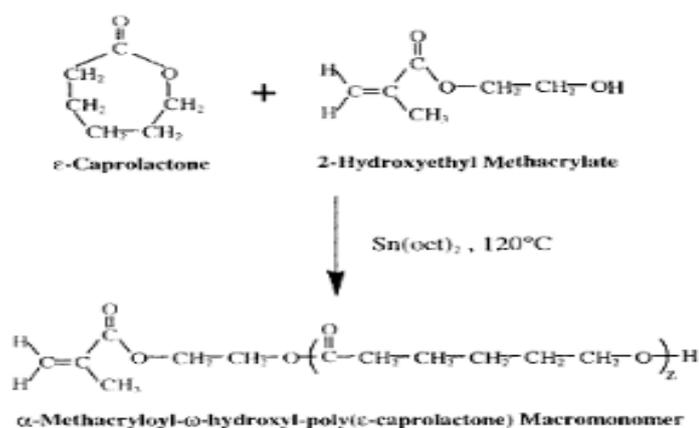


Figure I.27. Synthèse de α -Méthacryloyl- ω -hydroxyl-poly(ϵ -caprolactone) macromonomères.

6.4) Préparation de macromonomères à partir des oxazolines

L'Oxazoline macromonomère polymérisable par CROP a été préparé en premier lieu à partir de 2-(hydroxyphényl) -oxazolines conduisant à un macromonomère ROZO ayant une chaîne PEG [179]. Des macromonomères de type styryle ont été également synthétisés en utilisant l'iodométhylstyryène comme initiateur (**figure I.28**) [180].

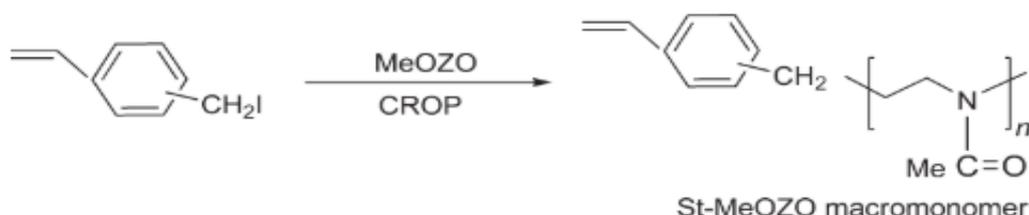


Figure I.28. Synthèse d'un macromonomère de type styryle par CROP de MeOZO en utilisant la méthode d'amorçage.

Des macromonomères de type méthacrylique ou des macromonomères téléchéliques peuvent être obtenus par la réaction de l'extrémité vivante POZO terminée par un sel de méthacrylate (**figure I.29**) [181]. Ainsi, divers groupes fonctionnels sont introduits à l'une ou aux deux extrémités [182].

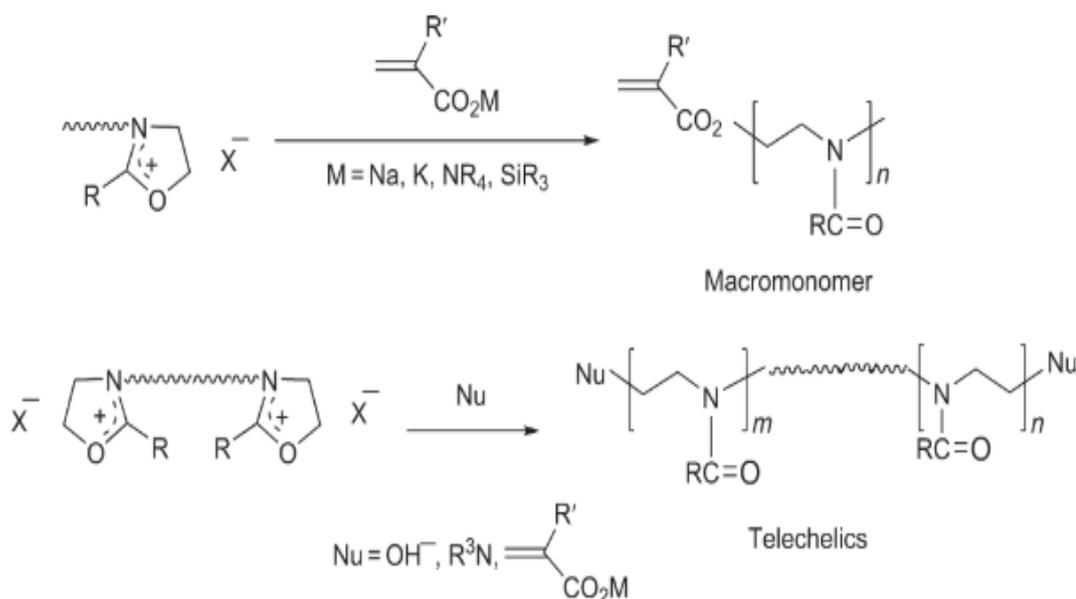


Figure I. 29. Synthèse de macromonomères et de macromonomères téléchéliques par la méthode de terminaison.

6.5) Applications des macromonomères

Les macromonomères ont un groupe terminal polymérisable, et par conséquent, ils sont jusqu'à présent utilisés comme précurseurs pour les architectures polymères et les matériaux polymères ramifiés, par exemple, qui sont employés comme compatibilisant, stabilisants et électrolytes (**figure I.30**) [167].

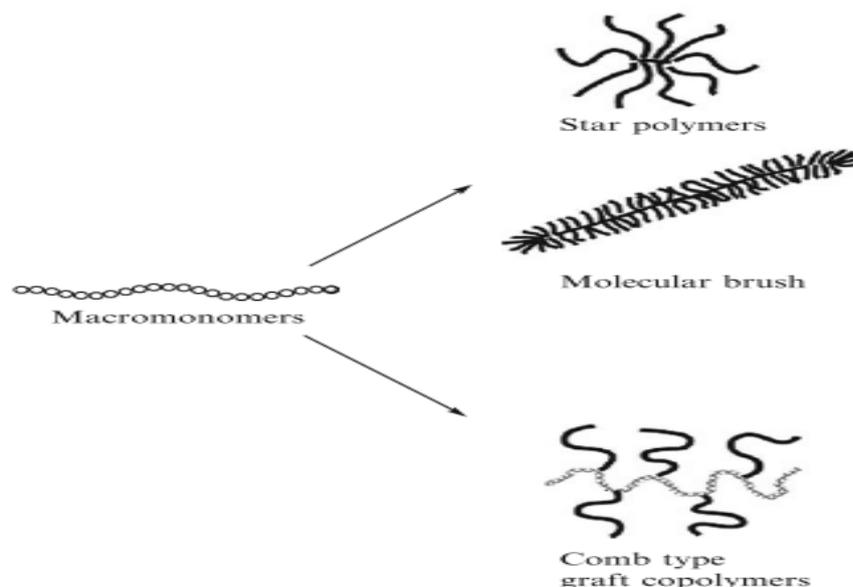


Figure I. 30. Applications des macromonomères.

6.5.1) Architectures des polymères

Les macromonomères permettent d'obtenir des polymères ramifiés par copolymérisation et homopolymérisation (approche par greffage) [167], [183], [184]. Les polymères ramifiés ont des propriétés uniques dues à leurs architectures, de sorte que de nombreux types de polymères ramifiés ont été conçus et préparés à partir de macromonomères. Cette méthode permet d'obtenir des architectures de polymères bien définies, notamment avec une longueur de chaîne de ramification uniforme [167].

6.5.2) Agents compatibilisant et stabilisateurs

La copolymérisation de macromonomères avec d'autres (macro)monomères est l'une des méthodes simples pour introduire au moins deux caractères de segments polymères dans une molécule [164], [185], [186].

Généralement, les copolymères amphiphiles sont obtenus par le choix de (macro)monomères. De tels polymères sont applicables comme agents de compatibilité

pour les mélanges et alliages de polymères, et comme stabilisateurs ou émulsifiants pour les polymères en milieu liquide. Ils sont utilisés pour des applications biomédicales, des adhésifs, des revêtements et de nombreuses autres applications [167].

Ces polymères sont également utilisés comme des agents compatibilisant pour la construction de matériaux hybrides organiques-inorganiques. Par exemple, des nanotubes hybrides de carbone-polystyrène sont obtenus en présence du copolymère de macromonomère polystyrène et de monomère contenant du pyrène, dans lequel le copolymère empêche l'agrégation des nanotubes de carbone dans la matrice polystyrène [187].

7) HYDROGELS

7.1) Définition et généralité

Un gel résulte de l'association de deux constituants : un réseau et un solvant [188] (**figure I.31**). Le réseau est un ensemble tridimensionnel d'entités microscopiques connectées par des nœuds de réticulation, les unités de base pouvant être des chaînes de polymères ou des objets colloïdaux.



Figure I.31. Gonflement d'un hydrogel dans une solution aqueuse.

Dans le cas des réseaux de polymères (**figure I.32**), un gel se forme si le polymère présente une affinité pour le solvant. En effet, due à cette affinité, les molécules de solvant vont solvater les chaînes et gonfler le réseau, qui reste insoluble grâce à la présence d'une réticulation. L'ensemble macroscopique réseau polymère/solvant porte le nom de gel. Une dénomination particulière des gels est celle des hydrogels, où le solvant absorbé est l'eau, ce qui rend l'ensemble généralement biocompatible [189].

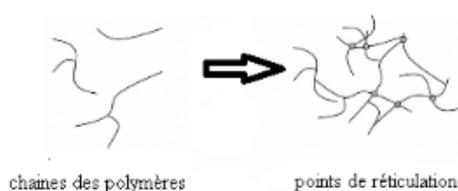


Figure I.32. Chaînes de polymère formant par des points de réticulation un gel.

Comme mentionné ci-dessus, il est crucial de réticuler le réseau, afin de maintenir sa structure tridimensionnelle et d'éviter sa dissolution. La réticulation peut être qualifiée de physique quand elle met en jeu des liaisons de faible énergie comme les liaisons électrostatiques, hydrogènes ou de Van der Waals [190]. Les liaisons physiques peuvent se dissocier et la formation du réseau est réversible (**figure I.32**).

La deuxième classe d'hydrogels se réfère aux hydrogels chimiques [191] (**figure I.33**). Dans ce cas, le réseau est constitué de liaisons covalentes entre les chaînes, ce qui rend le réseau généralement plus stable. Ainsi, un gel chimique est constitué d'un réseau permanent dont la densité de réticulation ne dépend pas de facteurs externes (température, pH, concentration, déformation mécanique) [192]. Dans le cadre de cette étude, notre champ d'intérêt porte sur le choix des hydrogels de type chimiques.



Figure I.33. Nature des hydrogels : (a) chimique, (b) physique.

7.2) Classification des hydrogels

Plusieurs classes d'hydrogels peuvent être répertoriées. Patel and Mequanint, 2011 [193], ont classé les hydrogels selon différents critères qui sont répertoriés dans la **figure I.34**:

- La source du polymère : hydrogel naturel, synthétique ou hybride
- La nature de la réticulation : hydrogel chimique ou physique.
- La nature du réseau polymérique : réseau homopolymérique ou copolymérique, réseau de polymères enchevêtrés, réseaux de polymères interpénétrés (interpenetrating network (IPN) hydrogels)
- La charge de l'hydrogel : hydrogel de polyelectrolyte anionique, cationique, ampholytique.
- Leur durée de vie dans l'organisme : hydrogel biodégradable ou non-biodégradable.
- Les propriétés physiques : hydrogel conventionnel ou "intelligent".

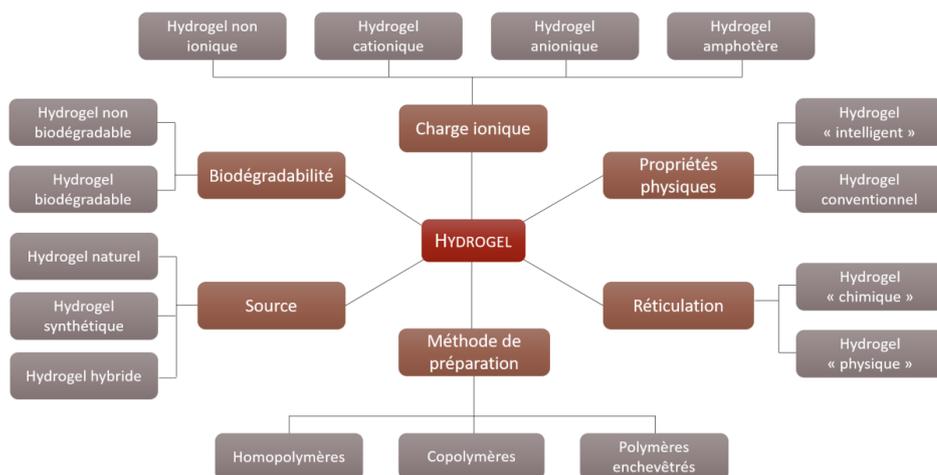


Figure I.34. Classification des hydrogels [193].

7.3) Méthodes de synthèse des hydrogels

Différentes méthodes de préparation des hydrogels ont été développées en utilisant des systèmes de réticulation chimiques ou physiques [194].

7.3.1) Synthèse des hydrogels par réticulation chimique

La synthèse de ces hydrogels peut être réalisée en faisant appel à plusieurs méthodes, mais la plus couramment utilisée est la méthode par polymérisation radicalaire [191] de monomères vinyliques, ou d'un macromonomère en présence d'un agent réticulant bifonctionnel ou multifonctionnel [195] ou d'un réseau pour former un hydrogel IPN [196].

7.3.1.1) Réticulation chimique par polymérisation radicalaire

La réticulation par polymérisation radicalaire est réalisée selon plusieurs types d'amorçage :

7.3.1.1.1) Polymérisation radicalaire par décomposition thermique d'un amorceur

Dans ce cas d'amorçage, l'amorceur est décomposé en radicaux libres dans le milieu réactionnel. L'efficacité de cette réaction est due à la vitesse de décomposition de l'amorceur en radicaux qui réagit par la suite avec le monomère [197].

Parmi les amorceurs les plus utilisés, nous pouvons citer : l'azobisisobutyronitrile et le peroxyde de benzoyle.

Liu et coll. **2009** ont étudié la copolymérisation radicalaire, de l'acide acrylique (AAC) et du méthylène de bis-acrylamide, amorcée par décomposition thermique de l'AIBN à 60°C dans le THF (**figure I.35**)[198].

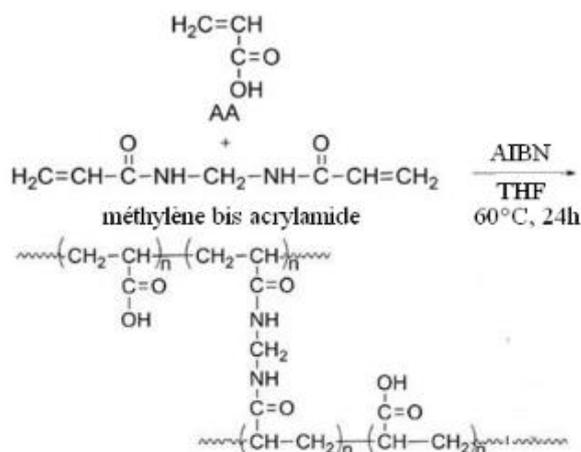
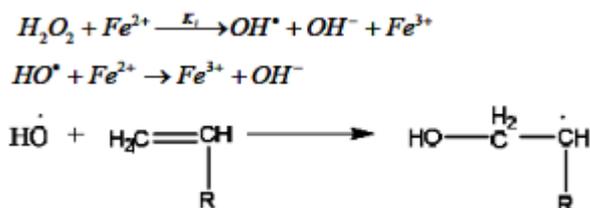


Figure I. 35. Synthèse d'hydrogels par décomposition thermique d'un amorceur AIBN.

7.3.1.1.2) Polymérisation radicalaire amorcée par un système redox

Plusieurs réactions d'oxydoréduction sont souvent utilisées comme source de radicaux. C'est le cas de la décomposition des peroxydes (eau oxygénée) par les ions ferreux (sel ferreux) dont le comportement est décrit par les réactions suivantes :



Swapan Kumar Dolui et al **2014** [199], ont élaboré de nouveaux hydrogels semi-interpénétrés (semi-IPN) à base de carboxyméthylcellulose greffé par le poly (acide méthacrylique) (PAMA) par polymérisation redox, en utilisant comme amorceur du persulfate d'ammonium et de la N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine comme accélérateur de réaction [200].

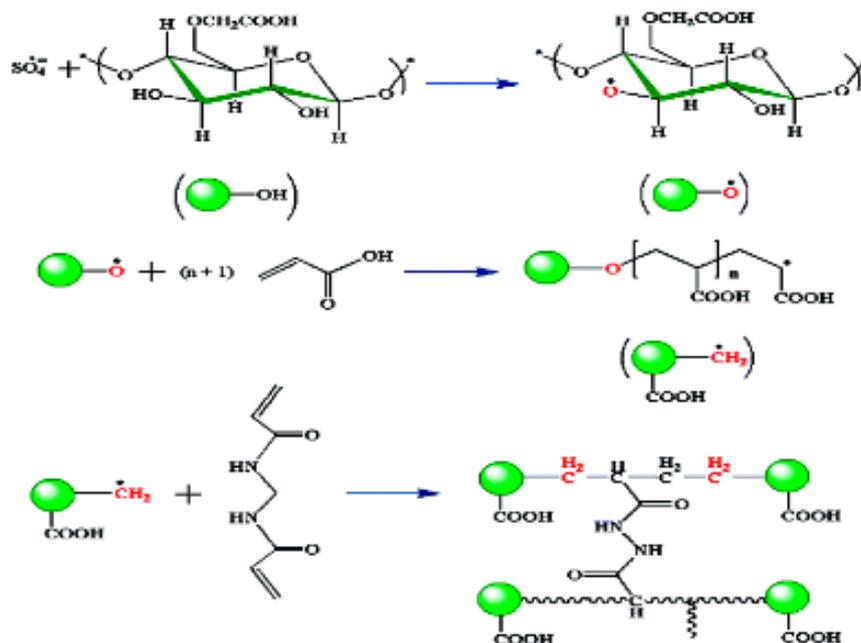


Figure I. 36. Hydrogel biocompatible de carboxymethylcellulose-g-poly (acide acrylique) [200].

7.3.1.1.3) Polymérisation radicalaire amorcée par radiation UV (photochimique)

L'amorçage photochimique est un phénomène, dont les radicaux sont produits par décomposition photochimique de l'amorceur. Tel que le cas du Benzoyle (figure I.37)[197].

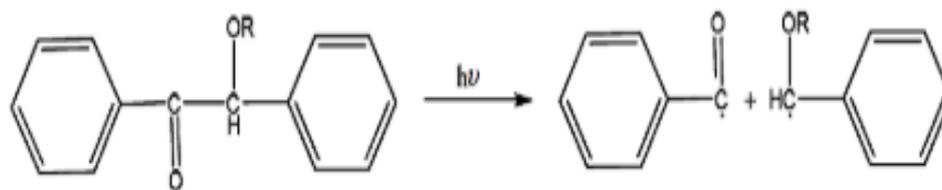
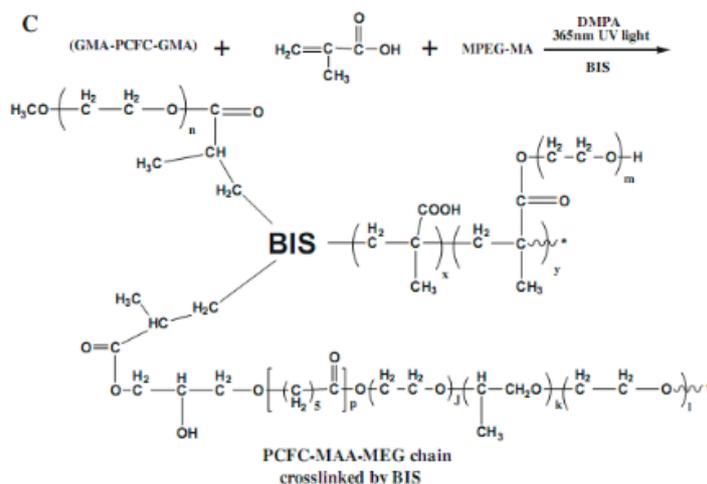


Figure I. 1. Décomposition photochimique du benzoyle.

Wang et coll.2010 ont synthétisé un hydrogel, biodégradable et sensible au pH, à base de poly (ϵ -caprolactone) (PCL), Pluronic (Poloxamère), et d'acide méthacrylique (MAA) en utilisant un amorçage radicalaire par UV (voir figure I.38) [201].



-*N,N*-méthylène-bis-acrylamide (*BIS*)

-acide méthacrylique(*MAA*)

-poly (éthylène glycol) méthyl étherméthacrylate (*MPEGMA*).

-méthacrylate de glycidyle(*GMA*)

-diméthylamino pyridine (*DMAP*)

-polychlorofluorocarbone (*PCFC*)

Figure I. 38. Synthèse d'un hydrogel de poly (CFC–AMA–MEG).

7.3.1.2) Réticulation chimique par réaction de polycondensation ou polyaddition

Lu et Coll.**2009** ont montré que la réticulation chimique peut aussi avoir lieu par polycondensation en faisant varier le pH ou la force ionique. Ainsi, en faisant réagir le poly (alcool vinylique) avec le poly (acide acrylique), par variation du pH, ils ont réussi à préparer un réseau tridimensionnel (**figure I.39**) [202].

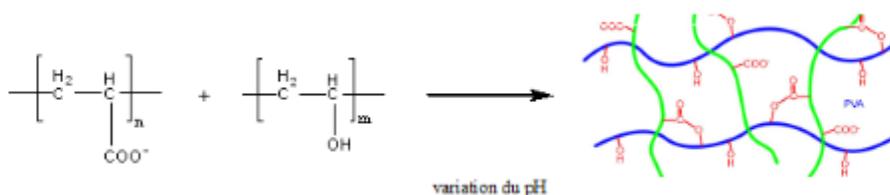


Figure I. 39. Méthode de synthèse d'hydrogels par réaction de polycondensation.

7.3.2) Synthèse des hydrogels par réticulation physique

Un hydrogel physique est un réseau tridimensionnel formé physiquement, c'est-à-dire que les nœuds de réticulation sont, dans ce cas, non permanents car ils sont dus à des interactions physiques (liaisons hydrogènes, interactions de type Van der Waals, etc...) [203].

Les nœuds de réticulation dépendent donc directement des états thermodynamiques et mécaniques du gel [204], ce qui induit donc une réversibilité de la gélification [205].

7.4) Propriétés des hydrogels

Les hydrogels possèdent diverses propriétés importantes, comme : leur caractère hydrophile, l'insolubilité dans l'eau, le mouillage, l'élasticité, le gonflement dans l'eau sans perdre leurs formes et leurs forces mécaniques tout en augmentant de volume jusqu'à atteindre un équilibre physico-chimique, sont généralement rencontrées dans plusieurs constituants du corps humain, comme les muscles, les tendons, le cartilage etc. De ce fait, ils présentent une bonne biocompatibilité [206]. Ils sont aussi dotés d'une propriété très importante qui est leur biodégradabilité [207].

7.4.1) Propriétés de gonflement

Bien que classifiés selon plusieurs critères, l'une des caractéristiques communes aux hydrogels, est leur capacité à gonfler en milieu solvaté, et le réseau tend à se disperser le plus loin possible afin de réduire son énergie libre [192].

Quand un hydrogel sec commence à absorber de l'eau, les premières molécules d'eau vont d'abord hydrater les régions du réseau contenant des groupes hydrophiles menant à une « eau liée primaire ».

Dès que ces derniers sont hydratés, le réseau gonfle et les groupes hydrophobes, seront à leur tour exposés aux molécules d'eau, menant à une organisation particulière de l'eau dans les régions hydrophobes conduisant à une « eau liée secondaire ». Les eaux liées primaire et secondaire sont souvent combinées et appelées « eau totale liée ». Quand les régions polaires et hydrophobes auront interagi avec les molécules d'eau liée, le réseau va s'imbibé d'une eau additionnelle par osmose jusqu'à atteindre un équilibre de gonflement [195], [208], [209].

Cette propriété de gonflement peut être exprimé par le taux de gonflement en poids définie par l'équation suivante [210], [194]:

$$Q = \frac{m_{hg}}{m_{hs}}$$

m_{hg} : Masse de l'hydrogel à l'état gonflé dans l'eau distillée

m_{hs} : Masse de l'hydrogel à l'état sec.

Le processus de gonflement est influencé par certains facteurs :

- La quantité de réticulant : lorsque la quantité de réticulant augmente, le gonflement diminue et en même temps mène à une diminution de l'élasticité du réseau de polymères et implicitement à une diminution de la capacité de gonflement [211].
- La structure chimique du polymère (la porosité) qui peut affecter aussi le gonflement des hydrogels. Les groupements hydrophobes s'agrègent en présence de l'eau, en minimisant ainsi leur contact avec les molécules d'eau, contrairement aux hydrogels qui contiennent des groupements hydrophiles [212].
- La force ionique [212], le pH affecte le gonflement des hydrogels [213], la température [213], les paramètres du réseau [212], les techniques de séchage [214], le champ électrique ou magnétique ou encore la lumière.

7.4.2) Sensibilité des hydrogels aux stimulants de l'environnement (hydrogels stimulables)

Actuellement, une nouvelle classe d'hydrogels, capable de réagir aux différents stimulants environnementaux, tels que la température, le pH, la force ionique, la concentration du soluté, le champ électrique, la lumière, le son, est testée pour une utilisation dans ce qu'on appelle les « biomatériaux intelligents » [195], [207], [208], [215], [216]. La **figure I.40** représente schématiquement les différents stimuli extérieurs pouvant affecter le gonflement d'un hydrogel [197].

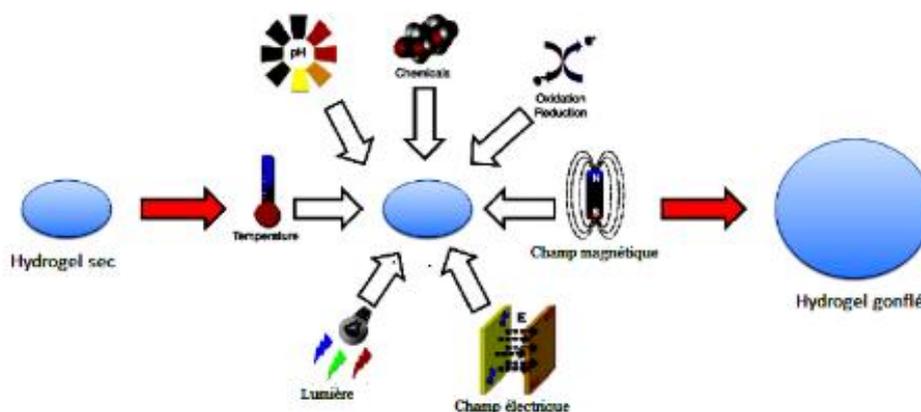


Figure I. 40. Les différents stimuli extérieurs.

Les hydrogels sensibles aux variations du pH contiennent des groupements acides ou des groupements basiques qui acceptent ou libèrent des protons en fonction du pH de l'environnement, générant des polymères ionisés connus sous le nom de polyélectrolytes [217].

Les hydrogels sensibles aux variations du pH font l'objet d'un grand nombre d'investigations scientifiques à cause de leurs grands potentiels pour des applications dans les domaines : industriel, médicale et biologique. Ils sont très fréquemment utilisés dans le développement de formulations administrées par voie orale du fait de leur caractère polyélectrolyte. L'hydrogel poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylate de sodium) est un exemple type d'un hydrogel sensible au pH [206], [218].

Les hydrogels sensibles aux variations de la température dits thermosensibles sont particulièrement intéressants pour des applications médicales [206], [218]. Ce type d'hydrogel est formé de polymères qui possèdent une température critique de solution (Critical Solution Temperature CST). A basse température les liens d'hydrogène entre les segments de chaînes hydrophiles du polymère et les molécules d'eau prédominent conduisant à l'amélioration de la dissolution dans l'eau. Quand la température augmente les interactions hydrophobes entre les segments hydrophobes deviennent plus fortes alors que les liaisons hydrogène deviennent plus faibles.

7.5) Applications des hydrogels

Les hydrogels ont des applications dans de nombreux domaines, à savoir : pharmaceutique, biomédical, cosmétique, agriculture, alimentaire et dans l'environnement [195], [206], [219].

7.5.1) Domaine pharmaceutique

Les hydrogels sont utilisés dans le domaine de la médecine et la pharmacie comme lentilles de contact souples, pansements et systèmes de libération contrôlée de médicaments [207].

Le chitosane, qui est un polysaccharide de structure linéaire, présent dans la nature en tant que composant de la paroi cellulaire de champignons, a été choisi comme véhicule pour la mise au point d'un hydrogel ophtalmique à libération contrôlée. Les travaux ont montré que ce polysaccharide possède une excellente tolérance, susceptible

d'augmenter le temps de contact avec les tissus oculaires et d'améliorer la biodisponibilité des médicaments administrés localement [220].

7.5.2) Domaine biomédical

Les principaux domaines d'application des hydrogels dans le secteur biomédical sont : les revêtements synthétiques pour le soin des plaies, les systèmes de libération de médicaments, les matériaux dentaires, les implants, les polymères à systèmes injectable (l'injection de Collagène dans la peau) [195], [206], [207].

A titre d'exemple L'hydrogel poly (hydroxyéthylméthacrylate) a été utilisé dans la chirurgie reconstructive du tissu du cartilage nasal et dans le développement d'un pancréas artificiel et d'une cornée artificielle. Ce gel, par sa structure macroporeuse, peut retenir une grande quantité d'eau, ce qui permet aux cellules dans la matrice de croître [221].

On peut citer également un exemple de matériaux hydrogels utilisés pour la cicatrisation des plaies en contact direct avec des tissus vivants, connu sous le nom commercial AQUA-GEL (formé de PVP, PEG, AGAR et 90% d'eau) et commercialisés dans certains pays d'Europe. Ces hydrogels permettent d'éviter la contamination d'une plaie par des micro-organismes de l'extérieur, à éviter la perte de fluides corporels. Ils peuvent également distribuer l'oxygène à la plaie, et généralement d'accélérer le processus de guérison [222].

7.5.3) Domaine alimentaire

Dans l'industrie alimentaire, les gels de biopolymères tels que les systèmes protéiques sont largement utilisés, en raison de leur biodégradabilité, et pourraient constituer des matrices de choix pour la protection de molécules sensibles telles que les micronutriments. Ces hydrogels sont, en effet, utilisés pour le piégeage, le maintien et le transport des micronutriments tels que le fer vers des cibles spécifiques de l'organisme [223].

7.5.4) Applications en agriculture

Les hydrogels sont communément utilisés dans l'agriculture principalement en tant que granulés de stockage d'eau. Le besoin d'améliorer les propriétés physiques du sol pour accroître sa productivité dans le secteur agricole fut envisagé dans les années 1950 [51].

Une grande attention est accordée aux hydrogels super-absorbants pour leur application en agriculture pour l'amélioration du sol et la croissance des plantes.

Par exemple les hydrogels d'acrylamide et d'acide crotonique ont été utilisés pour l'enrobage de fertilisants tels que le sulfate d'ammonium, le nitrate de potassium, et le nitrate d'ammonium et leur relargage contrôlé, ce qui permet de faire face à l'utilisation impropre des fertilisants qui causent la pollution par les nitrites, les nitrates et les phosphates [224], [225].

7.5.5) Applications dans l'environnement

Les hydrogels peuvent être utilisés pour l'immobilisation des microorganismes pour le traitement des eaux usées, la conversion d'énergie chimio-mécanique [206], [219]. De même, ils sont utilisés pour le piégeage d'ions métalliques (la préconcentration et la séparation de traces d'éléments de l'eau de mer) [226].

8) REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. S. Ray and M. Bousmina, “Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 8, pp. 962–1079, 2005.
- [2] J. A. Fortin, “Observations microbiologiques dans quelques sols forestiers du Québec,” *Can. J. Microbiol.*, vol. 18, no. 9, pp. 1379–1388, 1972.
- [3] D. Elvers, C. H. Song, A. Steinbüchel, and J. Leker, “Technology Trends in Biodegradable Polymers: Evidence from Patent Analysis,” *Polym. Rev.*, vol. 56, no. 4, pp. 584–606, 2016.
- [4] D. Rutot and P. Dubois, “Les (bio) polymères biodégradables : l ’ enjeu de demain ?,” *Chim. Nouv.*, vol. 86, pp. 66–75, 2004.
- [5] G. Davis, “Characterization and characteristics of degradable polymer sacks,” *Mater. Charact.*, vol. 51, no. 2–3, pp. 147–157, 2003.
- [6] R. J. Müller, I. Kleeberg, and W. D. Deckwer, “Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents,” *J. Biotechnol.*, vol. 86, no. 2, pp. 87–95, 2001.
- [7] F. Kawai, “Bacterial degradation of glycol ethers,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 44, no. 3–4, pp. 532–538, 1995.
- [8] C. K. Williams and M. A. Hillmyer, “Polymers from renewable resources: A perspective for a special issue of polymer reviews,” *Polym. Rev.*, vol. 48, no. 1, pp. 1–10, 2008.
- [9] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, “Sustainable Bio-Composites from Renewable Resources in Green Materials world,” *J. Polym. Environ.*, vol. 10, no. April, pp. 19–26, 2002.
- [10] A. P. A. de Carvalho and C. A. Conte Junior, “Green strategies for active food packagings: A systematic review on active properties of graphene-based nanomaterials and biodegradable polymers,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 103, pp. 130–143, 2020.
- [11] J. M. Mayer *et al.*, “Biodegradation of Polymer Films in Marine and Soil

- Environments,” *ACS Symp. Ser.*, vol. 627, pp. 159–170, 1996.
- [12] Z. Zhang, O. Ortiz, R. Goyal, and J. Kohn, *Biodegradable Polymers*. Elsevier Inc., 2014.
- [13] N. T. Lotto, M. R. Calil, C. G. F. Guedes, and D. S. Rosa, “The effect of temperature on the biodegradation test,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 24, no. 5, pp. 659–662, 2004.
- [14] A. Pischedda, M. Tosin, and F. Degli-Innocenti, “Biodegradation of plastics in soil: The effect of temperature,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 170, p. 109017, 2019.
- [15] N. Lesaffre, S. Bellayer, H. Vezin, G. Fontaine, M. Jimenez, and S. Bourbigot, “Recent advances on the ageing of flame retarded PLA: Effect of UV-light and/or relative humidity,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 139, pp. 143–164, 2017.
- [16] Hamdy F. M. Mohamed¹ & E. E. Abdel-Hady¹ & M. O. Abdel-Hamed¹ & Michael S. A. Kamel¹, “Impact of ultraviolet radiation on the performance of polymer electrolyte membrane,” *Solid State Electrochem.*, vol. 119, no. 3, pp. 240–247, 2020.
- [17] S. Li and S. McCarthy, “Further investigations on the hydrolytic degradation of poly (DL-lactide),” *Biomaterials*, vol. 20, no. 1, pp. 35–44, 1999.
- [18] M. D. Rowe, E. Eyiler, and K. B. Walters, “Hydrolytic degradation of bio-based polyesters: Effect of pH and time,” *Polym. Test.*, vol. 52, pp. 192–199, 2016.
- [19] J. M. White, J. Jurczyk, and R. M. Van Horn, “Physical structure contributions in pH degradation of PEO-b-PCL films,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 183, pp. 1–10, 2021.
- [20] U. Pagga, A. Schäfer, R. J. Müller, and M. Pantke, “Determination of the aerobic biodegradability of polymeric material in aquatic batch tests,” *Chemosphere*, vol. 31, no. 11–12, pp. 4475–4487, 1995.
- [21] O. García-Depraect *et al.*, “Inspired by nature: Microbial production, degradation and valorization of biodegradable bioplastics for life-cycle-engineered products,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 53, no. April, 2021.

- [22] Soraya Bouhairi, “Bacillus subtilis: caractérisation et applications,” 2017.
- [23] D. R. Zeigler and J. B. Perkins, “Bacillus,” *Pract. Handb. Microbiol. Vol.*, vol. 24, 2008.
- [24] R. E. Gordon and W. C. Haynes, “The genus Bacillus,” *Agric. Handb.*, no. 427, 1973.
- [25] K.-H. Schleifer, “Phylum XIII. Firmicutes Gibbons and Murray 1978, 5 (Firmacutes [sic] Gibbons and Murray 1978, 5),” in *Bergey’s manual® of systematic bacteriology*, Springer, 2009, pp. 19–1317.
- [26] P. Loison, “Etude de la spore de Bacillus subtilis : caractérisation des structures impliquées dans sa résistance,” 2013.
- [27] F. Kunst *et al.*, “The complete genome sequence of the gram-positive bacterium Bacillus subtilis,” *Nature*, vol. 390, no. 6657, pp. 249–256, 1997.
- [28] M. Otto, “Bacterial evasion of antimicrobial peptides by biofilm formation,” *Antimicrob. Pept. Hum. Dis.*, pp. 251–258, 2006.
- [29] T. Stein, “Bacillus subtilis antibiotics: structures, syntheses and specific functions,” *Mol. Microbiol.*, vol. 56, no. 4, pp. 845–857, 2005.
- [30] M. Ongena and P. Jacques, “Bacillus lipopeptides: versatile weapons for plant disease biocontrol,” *Trends Microbiol.*, vol. 16, no. 3, pp. 115–125, 2008.
- [31] F. G. Priest, “Systematics and ecology of Bacillus,” *Bacillus subtilis other gram-positive Bact. Biochem. Physiol. Mol. Genet.*, pp. 1–16, 1993.
- [32] M. NACERA, “Isolement, Identification et production des Polyhydroxyalcanoates (PHAs) chez le genre Bacillus,” 2016.
- [33] M. Schaechter, *Encyclopedia of microbiology*. Academic Press, 2009.
- [34] E. Demeule, “Effet répressif de Bacillus subtilis et de Bacillus pumilus envers Rhizoctonia solani sur tomate et concombre de serre Effet répressif de Bacillus subtilis et de Bacillus pumilus envers Rhizoctonia solani sur tomate et concombre de serre,” 2020.

- [35] Y. Wang, W. Sun, S. Zheng, Y. Zhang, and Y. Bao, "Genetic engineering of *Bacillus* sp. and fermentation process optimizing for diacetyl production," *J. Biotechnol.*, vol. 301, pp. 2–10, 2019.
- [36] B. Widner *et al.*, "Hyaluronic acid production in *Bacillus subtilis*," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 71, no. 7, pp. 3747–3752, 2005.
- [37] J. L. Revuelta, R. Ledesma-Amaro, P. Lozano-Martinez, D. Díaz-Fernández, R. M. Buey, and A. Jiménez, "Bioproduction of riboflavin: a bright yellow history," *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 44, no. 4–5, pp. 659–665, 2017.
- [38] A. Pérez-García, D. Romero, and A. De Vicente, "Plant protection and growth stimulation by microorganisms: biotechnological applications of Bacilli in agriculture," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 22, no. 2, pp. 187–193, 2011.
- [39] H. Bewa, "Matériaux polymères biodégradables et applications: Note de Synthèse II," 2006.
- [40] D. S., "Polymères biodégradation Normes de biodégradables et propriétés principales," *Sci. Tech.*, vol. 27, no. 4, 2010.
- [41] H. Bewa, "Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables : Note de synthèse I," *Ademe*, vol. 2011, no. 01-12-, pp. 1–10, 2005.
- [42] A. STANOJLOVIC-DAVIDOVIC, "Matériaux biodégradables à base d' amidon expansé renforcé de fibres naturelles - Application à l' emballage alimentaire," 2007.
- [43] D. Platt, *Biodegradable polymers: market report*. 2006.
- [44] A. Calmon-Decriaud, V. Bellon-Maurel, and S. Frangoise, "Standard Methods for Testing the Aerobic Biodegradation of Polymeric Materials . Review and Perspectives," *Polymer (Guildf)*., vol. 135, 1998.
- [45] Y. Tokiwa and B. P. Calabia, "Biodegradability and biodegradation of poly(lactide)," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 72, no. 2, pp. 244–251, 2006.
- [46] V. Bátori, D. Åkesson, A. Zamani, M. J. Taherzadeh, and I. Sárvári Horváth, "Anaerobic degradation of bioplastics: A review," *Waste Manag.*, vol. 80, pp.

- 406–413, 2018.
- [47] V. Coma, Y. Couturier, B. Pascat, G. Bureau, J. L. Cuq, and S. Guilbert, “Estimation of the biofragmentability of packaging materials by an enzymatic method,” *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 17, no. 6, pp. 524–529, 1995.
- [48] M. A. Woodruff and D. W. Hutmacher, “The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 10, pp. 1217–1256, 2010.
- [49] M. Labet and W. Thielemans, “Synthesis of polycaprolactone: A review,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 12, pp. 3484–3504, 2009.
- [50] M. O. Christen and F. Vercesi, “Polycaprolactone: How a well-known and futuristic polymer has become an innovative collagen-stimulator in esthetics,” *Clin. Cosmet. Investig. Dermatol.*, vol. 13, pp. 31–48, 2020.
- [51] C. K. S. Pillai and C. P. Sharma, “Review paper: Absorbable polymeric surgical sutures: Chemistry, production, properties, biodegradability, and performance,” *J. Biomater. Appl.*, vol. 25, no. 4, pp. 291–366, 2010.
- [52] S. A. Bahareh Azimi, Parviz Nourpanah, Mohammad Rabiee, “Poly (ϵ -caprolactone) fiber: An overview,” *J. Eng. Fiber. Fabr.*, vol. 9, no. 3, pp. 74–90, 2014.
- [53] V. R. Sinha, K. Bansal, R. Kaushik, R. Kumria, and A. Trehan, “Poly- ϵ -caprolactone microspheres and nanospheres: An overview,” *Int. J. Pharm.*, vol. 278, no. 1, pp. 1–23, 2004.
- [54] V. Guarino, G. Gentile, L. Sorrentino, and L. Ambrosio, *Polycaprolactone: Synthesis, Properties, and Applications*. 2017.
- [55] R. M. Mohamed and K. Yusoh, “A Review on the Recent Research of Polycaprolactone (PCL),” *Adv. Mater. Res.*, vol. 1134, pp. 249–255, 2015.
- [56] Z. Ma, A. Haddadi, O. Molavi, A. Lavasanifar, R. Lai, and J. Samuel, “Micelles of poly(ethylene oxide)-b-poly(ϵ -caprolactone) as vehicles for the solubilization, stabilization, and controlled delivery of curcumin,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 86, no. 2, pp. 300–310, 2008.

- [57] F. A. Sheikh, N. A. M. Barakat, M. A. Kanjwal, S. Aryal, M. S. Khil, and H. Y. Kim, "Novel self-assembled amphiphilic poly(ϵ -caprolactone)-grafted-poly(vinyl alcohol) nanoparticles: Hydrophobic and hydrophilic drugs carrier nanoparticles," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 20, no. 3, pp. 821–831, 2009.
- [58] C. Chen, G. Cai, H. Zhang, H. Jiang, and L. Wang, "Chitosan-poly(ϵ -caprolactone)-poly(ethylene glycol) graft copolymers: Synthesis, self-assembly, and drug release behavior," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 96 A, no. 1, pp. 116–124, 2011.
- [59] K. Gorna and S. Gogolewski, "In vitro degradation of novel medical biodegradable aliphatic polyurethanes based on ϵ -caprolactone and Pluronic® with various hydrophilicities," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 75, no. 1, pp. 113–122, 2002.
- [60] M. Pulkkinen *et al.*, "In vivo implantation of 2,2'-bis(oxazoline)-linked poly- ϵ -caprolactone: Proof for enzyme sensitive surface erosion and biocompatibility," *Eur. J. Pharm. Sci.*, vol. 36, no. 2–3, pp. 310–319, 2009.
- [61] T. K. Dash and V. B. Konkimalla, "Poly- ϵ -caprolactone based formulations for drug delivery and tissue engineering: A review," *J. Control. Release*, vol. 158, no. 1, pp. 15–33, 2012.
- [62] M. C. Rocca, G. Carr, A. B. Lambert, D. J. Macquarrie, and J. H. Clark, "US 6,531,615 B2. Process for the oxidation of cyclohexanone to ϵ -caprolactone," 2003.
- [63] M. Trollsås *et al.*, "Hydrophilic aliphatic polyesters: design, synthesis, and ring-opening polymerization of functional cyclic esters," *Macromolecules*, vol. 33, no. 13, pp. 4619–4627, 2000.
- [64] A.-C. A. Kajsas M. Stridsberg, Maria Ryner and Department, "Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 157, no. 10, pp. 41–65, 2002.
- [65] A. Khanna, Y. S. Sudha, S. Pillai, and S. S. Rath, "Molecular modeling studies of poly lactic acid initiation mechanisms," *J. Mol. Model.*, vol. 14, no. 5, pp.

- 367–374, 2008.
- [66] H. Nishida, S. Suzuki, and Y. Tokiwa, “Distribution of poly(β -propiolactone) aerobic degrading microorganisms in different environments,” *J. Environ. Polym. Degrad.*, vol. 6, no. 1, pp. 43–58, 1998.
- [67] and V. K.-M. M. J. Motiwalla, P. P. Punyarthi, M. K. Mehta, J. S. D’Souza, “Studies on degradation efficiency of polycaprolactone by a naturally-occurring bacterium,” *J. Environ. Biol.*, vol. 31, no. 1–2, pp. 43–49, 2010.
- [68] A. Heimowska, M. Morawska, and A. Bocho-Janiszewska, “Biodegradation of poly(ϵ -caprolactone) in natural water environments,” *Polish J. Chem. Technol.*, vol. 19, no. 1, pp. 120–126, 2017.
- [69] T. S. Y Tokiwa, “Hydrolysis of polyesters by lipases,” *Nature*, vol. 270, pp. 76–78, 1977.
- [70] Y. Tokiwa and B. P. Calabria, “Biodegradability and biodegradation of polyesters,” *J. Polym. Environ.*, vol. 15, no. 4, pp. 259–267, 2007.
- [71] S. C. Woodward, P. S. Brewer, F. Moatamed, A. Schindler, and C. G. Pitt, “The intracellular degradation of poly(ϵ -caprolactone),” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 19, no. 4, pp. 437–444, 1985.
- [72] K. Leja and G. Lewandowicz, “Polymer biodegradation and biodegradable polymers - A review,” *Polish J. Environ. Stud.*, vol. 19, no. 2, pp. 255–266, 2010.
- [73] W. J. Cook, J. A. Cameron, J. P. Bell, and S. J. Huang, “Scanning electron microscopic visualization of biodegradation of polycaprolactones by fungi,” *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, vol. 19, no. 4, pp. 159–165, 1981.
- [74] M. Okada, “Chemical syntheses of biodegradable polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, 2002.
- [75] L. S. Nair and C. T. Laurencin, “Biodegradable polymers as biomaterials,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 8–9, pp. 762–798, 2007.
- [76] D. Mondal, M. Griffith, and S. S. Venkatraman, “Polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering and drug delivery: Current scenario and

- challenges,” *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 65, no. 5, pp. 255–265, 2016.
- [77] E. Malikmammadov, T. E. Tanir, A. Kiziltay, V. Hasirci, and N. Hasirci, *PCL and PCL-based materials in biomedical applications*, vol. 29, no. 7–9. Taylor & Francis, 2018.
- [78] Qiu Li Loh; Cleo Choong, “Three-dimensional Scaffolds for Tissue Engineering Applications: Role of Porosity and Pore Size,” *Tissue Eng. Part B Rev.*, vol. 19, no. 6, pp. 1–61, 2012.
- [79] B. S. Harrison and A. Atala, “Carbon nanotube applications for tissue engineering,” *Biomaterials*, vol. 28, no. 2, pp. 344–353, 2007.
- [80] Z. Lu *et al.*, “3D scaffold-free microlivers with drug metabolic function generated by lineage-reprogrammed hepatocytes from human fibroblasts,” *Biomaterials*, vol. 269, no. September 2020, p. 120668, 2021.
- [81] D. W. Hutmacher and L. Kent, “Scaffold design and fabrication technologies for engineering tissues — state of the art and future perspectives,” *Biomater. Sci. Polym. Ed.*, vol. 12, no. 1, pp. 107–124, 2001.
- [82] A. Shafiee *et al.*, “Convergence of 3D printed biomimetic wound dressings and adult stem cell therapy,” *Biomaterials*, vol. 268, p. 120558, 2021.
- [83] V. Guarino, M. Lewandowska, M. Bil, B. Polak, and L. Ambrosio, “Morphology and degradation properties of PCL/HYAFF11® composite scaffolds with multi-scale degradation rate,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 13, pp. 1826–1837, 2010.
- [84] V. Guarino, P. Taddei, M. Di Foggia, C. Fagnano, G. Ciapetti, and L. Ambrosio, “The influence of hydroxyapatite particles on in vitro degradation behavior of poly ε-caprolactone-based composite scaffolds,” *Tissue Eng. - Part A*, vol. 15, no. 11, pp. 3655–3668, 2009.
- [85] E. J. Frazza and E. E. Schmitt, “A new absorbable suture,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 5, no. 2, pp. 43–58, 1971.
- [86] G. Davis and J. H. Song, “Biodegradable packaging based on raw materials from

- crops and their impact on waste management,” *Ind. Crops Prod.*, vol. 23, no. 2, pp. 147–161, 2006.
- [87] K. Petersen *et al.*, “Potential of biobased materials for food packaging,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 10, no. 2, pp. 52–68, 1999.
- [88] V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani, and M. D. Rosa, “Biodegradable polymers for food packaging: a review,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 19, no. 12, pp. 634–643, 2008.
- [89] G. Mensitieri *et al.*, “Processing and shelf life issues of selected food packaging materials and structures from renewable resources,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 22, no. 2–3, pp. 72–80, 2011.
- [90] C. S. Joseph, K. V. H. Prashanth, N. K. Rastogi, A. R. Indiramma, S. Y. Reddy, and K. S. M. S. Raghavarao, “Optimum Blend of Chitosan and Poly-(ϵ -caprolactone) for Fabrication of Films for Food Packaging Applications,” *Food Bioprocess Technol.*, vol. 4, no. 7, pp. 1179–1185, 2011.
- [91] A. Iwamoto and Y. Tokiwa, “Effect of the phase structure on biodegradability of polypropylene/poly(ϵ -caprolactone) blends,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 52, no. 9, pp. 1357–1360, 1994.
- [92] M. Rinaudo, “Solutions et gels polymères,” *Actual. Chim.*, no. 319, pp. 36–40, 2008.
- [93] Severian Dumitriu, *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility, Second Edition*, 2nd ed. 2004.
- [94] V. G. Kadajji and G. V. Betageri, “Water soluble polymers for pharmaceutical applications,” *Polymers (Basel)*, vol. 3, no. 4, pp. 1972–2009, 2011.
- [95] C. Giardi, “Synthèse de surfactifs à base de polyoxazoline Propriétés physicochimiques et formulation,” 2011.
- [96] J. A. Frump, “Oxazolines. their preparation, reactions, and applications,” vol. 1970, no. 1884, 1971.
- [97] w. J. Mijs, *New Methods for Polymer Synthesis*, vol. 1. 1992.

- [98] G. PEREIRA, "Synthèse de nouveaux polymères en étoile à cœur cyclodextrine," 2015.
- [99] M. Glassner, M. Vergaelen, R. Hoogenboom, S. C. Group, and M. Chemistry, "Poly(2-oxazoline)s: A comprehensive overview of polymer structures and their physical properties," *Polym. Int.*, vol. 67, no. 1, pp. 32–45, 2018.
- [100] J. S. Park and K. Kataoka, "Comprehensive and accurate control of thermosensitivity of poly(2-alkyl-2-oxazoline)s via well-defined gradient or random copolymerization," *Macromolecules*, vol. 40, no. 10, pp. 3599–3609, 2007.
- [101] A. El Asmar, O. Gimello, G. Morandi, D. Le Cerf, V. Lapinte, and F. Burel, "Tuning the Thermo-Sensitivity of Micellar Systems through a Blending Approach," *Macromolecules*, vol. 49, no. 11, pp. 4307–4315, 2016.
- [102] K. Matyjaszewski *et al.*, "Synthesis of Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization," *ACS Symp. Ser.*, vol. 200, no. 3, pp. 642–651, 1999.
- [103] H. Malz *et al.*, "2-Oxazoline-terminated polystyrene by atom-transfer radical polymerization," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 202, no. 11, pp. 2148–2154, 2001.
- [104] Gangfeng Cai and Morton H. Litt, "New Crystalline Conformer in Poly(N-acylethylenimine) Copolymers Containing Pendant Pentamethyldisiloxanyl Groups," *Macromolecules*, vol. 25, no. 8, pp. 2277–2279, 1992.
- [105] M. Baumert, J. Zimmermann, J. Scherble, R. Mülhaupt, and J. Kressler, "Synthesis of Oxazoline-Terminated Polystyrene via Controlled-Radical Polymerization," *Macromolecules*, vol. 32, no. 8, pp. 2503–2510, 1999.
- [106] KEIGO A01 and MASAHIKO OKADA, "Polymerization of Oxazolines," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 21, no. 1, pp. 151–208, 1996.
- [107] J.-M. R. Philippe Dubois, Olivier Coulembier, *Handbook of Ring-Opening*, 1st ed. 2009.
- [108] R. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, and U. S. Schubert, "Parallel Kinetic Investigation of 2-Oxazoline Polymerizations with Different Initiators as Basis

- for Designed Copolymer Synthesis,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 42, no. 8, pp. 1830–1840, 2004.
- [109] J. S. Park and K. Kataoka, “Precise control of lower critical solution temperature of thermosensitive poly(2-isopropyl-2-oxazoline) via gradient copolymerization with 2-ethyl-2-oxazoline as a hydrophilic comonomer,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 19, pp. 6622–6630, 2006.
- [110] P. Van Caeter, E. J. Goethals, V. Gancheva, and R. Velichkova, “Synthesis and bulk properties of poly(tetrahydrofuran)-poly(2-methyl-2-oxazoline) ABA triblock copolymers,” *Polym. Bull.*, vol. 39, no. 5, pp. 589–596, 1997.
- [111] M. Adeli, Z. Zarnegar, and R. Kabiri, “Amphiphilic star copolymers containing cyclodextrin core and their application as nanocarrier,” *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 7, pp. 1921–1930, 2008.
- [112] C. J. Waschinski and J. C. Tiller, “Poly(oxazoline)s with telechelic antimicrobial functions,” *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 1, pp. 235–243, 2005.
- [113] G. David, V. Alupei, and B. C. Simionescu, “End-capping of living poly(2-methyl-2-oxazoline) with maleic acid,” *Eur. Polym. J.*, vol. 37, no. 7, pp. 1353–1358, 2001.
- [114] B. Guillerm, S. Monge, V. Lapinte, and J. J. Robin, “How to modulate the chemical structure of polyoxazolines by appropriate functionalization,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 33, no. 19, pp. 1600–1612, 2012.
- [115] R. Hoogenboom, “Poly(2-oxazoline)s based on fatty acids,” *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 113, no. 1, pp. 59–71, 2011.
- [116] R. Luxenhofer *et al.*, “Poly(2-oxazoline)s as polymer therapeutics,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 33, no. 19, pp. 1613–1631, 2012.
- [117] O. Sedlacek, V. R. de la Rosa, and R. Hoogenboom, “Poly(2-oxazoline)-protein conjugates,” *Eur. Polym. J.*, vol. 120, p. 109246, 2019.
- [118] M. A. Mees, C. Effenberg, D. Appelhans, and R. Hoogenboom, “Sweet Polymers: Poly(2-ethyl-2-oxazoline) Glycopolymers by Reductive Amination,” *Biomacromolecules*, vol. 17, no. 12, pp. 4027–4036, 2016.

- [119] B. T. Benkhaled, "Matériaux polymères à base de phosphore et de poly (2-oxazoline) pour la sorption d ' ions métalliques Belkacem Tarek Benkhaled To cite this version: HAL Id: tel-03346814 DE L ' UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER Matériaux polymères à base de phosphore et de p," 2021.
- [120] L. Simon *et al.*, "Polyoxazolines based lipid nanocapsules for topical delivery of antioxidants," *Int. J. Pharm.*, vol. 579, p. 119126, 2020.
- [121] L. Simon *et al.*, "Polyoxazolines based mixed micelles as PEG free formulations for an effective quercetin antioxidant topical delivery," *Int. J. Pharm.*, vol. 570, p. 118516, 2019.
- [122] H. Schlaad, H. Schlaad, and R. Hoogenboom, "Poly (2-oxazoline) s and Related Poly (2-oxazoline) s and Related Pseudo- Polypeptides," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 33, no. 19, pp. 1599–1599, 2012.
- [123] C. P. Fik *et al.*, "Telechelic Poly(2-oxazoline)s with a biocidal and a polymerizable terminal as collagenase inhibiting additive for long-term active antimicrobial dental materials," *Macromol. Biosci.*, vol. 14, no. 11, pp. 1569–1579, 2014.
- [124] L. Tauhardt *et al.*, "Amine end-functionalized poly(2-ethyl-2-oxazoline) as promising coating material for antifouling applications," *J. Mater. Chem. B*, vol. 2, no. 30, pp. 4883–4893, 2014.
- [125] H. François, "L'ARGILE, SON UTILISATION A L'OFFICINE," 2016.
- [126] N. Jozja, "Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne.," 2003.
- [127] S. CAILLÈRE and S. HÉNIN, "Minéralogie des Argiles," *Paris (France) Masson*, vol. 184, 1982.
- [128] A. Bouchet, A. Meunier, and P. Sardini, *Minéraux argileux: structure cristalline, identification par diffraction de rayons X*. Elf Exploration Production, 2000.
- [129] M. X. Reinholdt, "Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite. Etude structurale par spectroscopies d'Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire," 2006.

- [130] A. Decarreau, *Matériaux argileux: Structure, propriétés et applications*. Société française de Minéralogie et de Cristallographie et Groupe Français des Argiles, 1990.
- [131] L. B. Ryland, M. W. Tamele, and J. N. Wilson, "Cracking catalysts," *Catalysis*, vol. 7, no. 1, 1960.
- [132] J. J. Fripiat, A. Leonard, and J. B. Uytterhoeven, "Structure and properties of amorphous silicoaluminas. II. Lewis and Brønsted acid sites," *J. Phys. Chem.*, vol. 69, no. 10, pp. 3274–3279, 1965.
- [133] A. Damour and D. Salvétat, "Analyses sur un hydrosilicate d'alumine trouvé à Montmorillon," in *Annales de chimie et de physique*, 1847, vol. 3, pp. 376–383.
- [134] W. C. Knight, V. Fry, and R. Sena, "Conceptual design of remedial actions at three Navajo sites," *J. Eng. Min.*, vol. 66, p. 491, 1986.
- [135] D. Nistor, N. D. Miron, G. G. Surpateanu, and A. Azzouz, "Programmed thermal desorption of the properties of modified clays-Impact on pollution of the environment," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 76, no. 3, pp. 913–920, 2004.
- [136] P. Laszlo, "Chemical reactions on clays," *Science (80-.)*, vol. 235, no. 4795, pp. 1473–1477, 1987.
- [137] G. Sposito, N. T. Skipper, R. Sutton, S. Park, A. K. Soper, and J. A. Greathouse, "Surface geochemistry of the clay minerals," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 96, no. 7, pp. 3358–3364, 1999.
- [138] P. BORDES, "NANO-BIOCOMPOSITES: ÉTUDE DE SYSTÈMES STRUCTURÉS À BASE DE POLYHYDROXYALCANOATES ET MONTMORILLONITES," 2006.
- [139] H. Balakrishnan, A. Hassan, M. Imran, and M. U. Wahit, "Toughening of polylactic acid nanocomposites: A short review," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 51, no. 2, pp. 175–192, 2012.
- [140] R. E. Grim, *Clay mineralogy*, vol. 76, no. 4. LWW, 1953.
- [141] S. S. Ray and M. Okamoto, "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review

- from preparation to processing,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 11, pp. 1539–1641, 2003.
- [142] F. Thomas *et al.*, “Layer charge and electrophoretic mobility of smectites,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 159, no. 2–3, pp. 351–358, 1999.
- [143] L. Le Pluart, “Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite: rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d’échelle et les propriétés mécaniques des réseaux,” Lyon, INSA, 2002.
- [144] G. Sposito and D. Grasso, “Electrical double layer structure, forces, and fields at the clay-water interface,” *Surfactant Sci. Ser.*, vol. 85, pp. 207–249, 1999.
- [145] A. M. Youssef, “Polymer nanocomposites as a new trend for packaging applications,” *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 52, no. 7, pp. 635–660, 2013.
- [146] P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, “Poly (ethylene oxide)-silicate intercalation materials,” *Chem. Mater.*, vol. 4, no. 6, pp. 1395–1403, 1992.
- [147] D. J. Greenland, “Adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite,” *J. Colloid Sci.*, vol. 18, no. 7, pp. 647–664, 1963.
- [148] G. Lagaly, “Interaction of alkylamines with different types of layered compounds,” *Solid State Ionics*, vol. 22, no. 1, pp. 43–51, 1986.
- [149] M. Belbachir and A. Bensaoula, “Composition and method for catalysis using bentonites, US patent 6,274,527.” USA, 2001.
- [150] A. B. Mohammed Belbachir, “COMPOSITION AND METHOD FOR CATALYSIS USING BENTONITES,” 2002.
- [151] L. J. H. Valencia, “Etude des bases moléculaires de l’agrégation des sols par des exopolysaccharides bactériens,” 2009.
- [152] A. Ben Mabrouk, “Elaboration de nanocomposites à base de whiskers de cellulose et de polymère acrylique par polymérisation in situ,” 2012.
- [153] R. Chandra and R. Rustgi, “Biodegradable polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 7, pp. 1273–1335, 1998.

- [154] J.-M. LEFEBVRE and J.-M. GLOAGUEN, *Nanocomposites polymères/silicates en feuillets*. Ed. Techniques Ingénieur, 2007.
- [155] S. S. Ray and M. Bousmina, “Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 8, pp. 962–1079, 2005.
- [156] Y. Kanake, “DÉVELOPPEMENT DE NANOCOMPOSITES À BASE DE POLYMÈRES D’ORIGINE RENOUVELABLE, OPTIMISATION DES PROPRIÉTÉS BARRIÈRE ET DE TRANSPORT,” 2016.
- [157] B. K. G. Theng, “Polymer–clay nanocomposites,” *Dev. clay Sci.*, vol. 4, pp. 201–241, 2012.
- [158] J. Ma, J. Xu, J.-H. Ren, Z.-Z. Yu, and Y.-W. Mai, “A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites,” *Polymer (Guildf)*., vol. 44, no. 16, pp. 4619–4624, 2003.
- [159] A. B. Morgan and J. W. Gilman, “Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 87, no. 8, pp. 1329–1338, 2003.
- [160] J. Livage, T. Coradin, and C. Roux, “Encapsulation of biomolecules in silica gels,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 13, no. 33, p. R673, 2001.
- [161] E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, and P. Aranda, “Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, pp. 3650–3662, 2005.
- [162] A. U. Daniels, M. K. O. Chang, K. P. Andriano, and J. Heller, “Mechanical properties of biodegradable polymers and composites proposed for internal fixation of bone,” *J. Appl. Biomater.*, vol. 1, no. 1, pp. 57–78, 1990.
- [163] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, and M. Popall, “Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, pp. 3559–3592, 2005.
- [164] Y. Yamashita, *Chemistry and industry of macromonomers*. Wepf, 1993.

- [165] M. K. Mishra, *Macromolecular Design: Concept and Practice: Macromonomers, Macroinitiators, Macroiniferters, Macroinimers, Macroinifers, Macroiniters*, vol. 1. Polymer Frontiers International, 1994.
- [166] K. Ito, "Polymeric design by macromonomer technique," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 4, pp. 581–620, 1998.
- [167] K. Adachi and Y. Tsukahara, *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. 2015.
- [168] C. H. Bamford and E. F. T. White, "The preparation of block copolymers by the tertiary base method," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 54, pp. 268–277, 1958.
- [169] F. A. Waite, "Development of Graft Copolymers as Macromolecular Surfactants for use in Non-Aqueous Media," *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, vol. 54, no. 4, p. 342, 1971.
- [170] R. Milkovich and M. T. Chiang, "US Patent 3786, 116." To CPC International, Inc, 1974.
- [171] R. Milkovich and M. T. Chiang, "USP 3,786,116 (1974); R," *Milkovich, ACS Polym. Prepr*, vol. 21, no. 1, p. 40, 1980.
- [172] J.-F. LAHITTE, "Homopolymerisation Et Copolymerisation De Macromonomeres De Polystyrene Par Catalyse De Metaux De Transition," 2002.
- [173] R. P. Quirk, Q. Zhuo, Y. Tsai, T. Yoo, and Y. Wang, "Anionic synthesis of macromonomers and graft copolymers with well-defined structures," in *Macromolecular Engineering*, Springer, 1995, pp. 197–205.
- [174] S. Aoshima and S. Kanaoka, "A renaissance in living cationic polymerization," *Chem. Rev.*, vol. 109, no. 11, pp. 5245–5287, 2009.
- [175] K. Matyjaszewski and J. Xia, "Atom transfer radical polymerization," *Chem. Rev.*, vol. 101, no. 9, pp. 2921–2990, 2001.
- [176] C. Iojoiu, D. Cade, H. Fessi, and T. Hamaide, "Synthesis of oligocaprolactone vinyl ether macromonomers and their use for indomethacin encapsulation in polymer nanoparticles based on polycaprolactone macromonomer–maleic

- anhydride–N-vinyl pyrrolidone terpolymers,” *Polym. Int.*, vol. 55, no. 2, pp. 222–228, 2006.
- [177] Y. A. Piskun, I. V Vasilenko, K. V Zaitsev, Y. F. Oprunenko, and S. V Kostjuk, “Synthesis of Functional Poly (ϵ -caprolactone) s via Living Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone Using Functionalized Aluminum Alkoxides as Initiators,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 218, no. 7, p. 1600580, 2017.
- [178] Y. Liu, M. Schulze, and A.-C. ALBERTSSON*, “ α -Methacryloyl- ω -Hydroxyl-Poly (ϵ -Caprolactone) Macromonomer: Synthesis, Characterization, and Copolymerization,” *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 35, no. 2, pp. 207–232, 1998.
- [179] S. Kobayashi, M. Kaku, T. Mizutani, and T. Saegusa, “Preparation of ring-opening polymerizable macromer and its copolymerization leading to graft copolymer,” *Polym. Bull.*, vol. 9, no. 4, pp. 169–173, 1983.
- [180] S. Kobayashi, M. Kaku, S. Sawada, and T. Saegusa, “Synthesis of poly (2-methyl-2-oxazoline) macromers,” *Polym. Bull.*, vol. 13, no. 5, pp. 447–451, 1985.
- [181] H. Uyama and S. Kobayashi, “Synthesis of poly (2-oxazoline) macromonomers having a vinyl ester group,” *Macromolecules*, vol. 24, no. 2, pp. 614–615, 1991.
- [182] S. Kobayashi, *Polymerization of Oxazolines*, vol. 4. Elsevier B.V., 2012.
- [183] F. Peruch, J. Lahitte, F. Isel, and P. J. Lutz, “Macromonomers as well-defined building blocks in macromolecular engineering,” in *Macromolecular Symposia*, 2002, vol. 183, no. 1, pp. 159–164.
- [184] H. Frauenrath, “Dendronized polymers—building a new bridge from molecules to nanoscopic objects,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 3–4, pp. 325–384, 2005.
- [185] B. Wesslén, “Amphiphilic graft copolymers-preparation and interfacial properties,” in *Macromolecular Symposia*, 1998, vol. 130, no. 1, pp. 403–410.
- [186] C. R. Nuttelman, M. A. Rice, A. E. Rydholm, C. N. Salinas, D. N. Shah, and K. S. Anseth, “Macromolecular monomers for the synthesis of hydrogel niches and

- their application in cell encapsulation and tissue engineering,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 2, pp. 167–179, 2008.
- [187] S. Arbab, P. Noorpanah, N. Mohammadi, and A. Zeinolebadi, “Simultaneous effects of polymer concentration, jet-stretching, and hot-drawing on microstructural development of wet-spun poly(acrylonitrile) fibers,” *Polym. Bull.*, vol. 66, no. 9, pp. 1267–1280, 2011.
- [188] K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt, and O. Kramer, “Towards a phenomenological definition of the term ‘gel,’” *Polym. gels networks*, vol. 1, no. 1, pp. 5–17, 1993.
- [189] T. R. Hoare and D. S. Kohane, “Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 49, no. 8, pp. 1993–2007, 2008.
- [190] T. Vermonden, R. Censi, and W. E. Hennink, “Hydrogels for protein delivery,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 5, pp. 2853–2888, 2012.
- [191] W. E. Hennink and C. F. van Nostrum, “Novel crosslinking methods to design hydrogels,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 64, pp. 223–236, 2012.
- [192] L. Messenger, “Nanogels de polysaccharides pour la délivrance d’insuline,” 2012.
- [193] A. Patel and K. Mequanint, *Hydrogel biomaterials*. IntechOpen, 2011.
- [194] A. R. Fajardo, S. L. Fávoro, A. F. Rubira, and E. C. Muniz, “Dual-network hydrogels based on chemically and physically crosslinked chitosan/chondroitin sulfate,” *React. Funct. Polym.*, vol. 73, no. 12, pp. 1662–1671, 2013.
- [195] A. S. Hoffman, “Hydrogels for biomedical applications,” *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 64, pp. 18–23, 2012.
- [196] A. Blencowe, J. F. Tan, T. K. Goh, and G. G. Qiao, “Core cross-linked star polymers via controlled radical polymerisation,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 1, pp. 5–32, 2009.
- [197] B. Masika, “Synthèse et Etude Physico-chimique de Nouveaux polyelectrolytes à base d ’ hydrogels de poly (Styrene sulfonate de sodium -réticulé-Tetraethylene glycol dimethacrylate),” 2018.
- [198] Y. Liu, Y. Zheng, and A. Wang, “Enhanced adsorption of Methylene Blue from

- aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites,” *J. Environ. Sci.*, vol. 22, no. 4, pp. 486–493, 2010.
- [199] D. de Britto and S. P. Campana-Filho, “Kinetics of the thermal degradation of chitosan,” *Thermochim. Acta*, vol. 465, no. 1–2, pp. 73–82, 2007.
- [200] M. Boruah, P. Gogoi, A. K. Manhar, M. Khannam, M. Mandal, and S. K. Dolui, “Biocompatible carboxymethylcellulose-g-poly (acrylic acid)/OMMT nanocomposite hydrogel for in vitro release of vitamin B 12,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 83, pp. 43865–43873, 2014.
- [201] K. Wang *et al.*, “Synthesis and characterization of biodegradable pH-sensitive hydrogel based on poly (ϵ -caprolactone), methacrylic acid, and Pluronic (L35),” *Carbohydr. Polym.*, vol. 79, no. 3, pp. 755–761, 2010.
- [202] Y. Lu *et al.*, “Poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) hydrogel coatings for improving electrode–neural tissue interface,” *Biomaterials*, vol. 30, no. 25, pp. 4143–4151, 2009.
- [203] H. M. Moreno, V. Bargiela, C. A. Tovar, D. Cando, A. J. Borderias, and B. Herranz, “High pressure applied to frozen flying fish (*Parexocoetus brachyterus*) surimi: Effect on physicochemical and rheological properties of gels,” *Food Hydrocoll.*, vol. 48, pp. 127–134, 2015.
- [204] H. Pan *et al.*, “Impact of phase separation of soy protein isolate/sodium alginate co-blending mixtures on gelation dynamics and gels properties,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 125, pp. 169–179, 2015.
- [205] A. Kellarakis, M. J. Krysmann, and E. P. Giannelis, “Thermoreversible gelation in poly (ethylene oxide)/carbon black hybrid melts,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 55, no. 24, pp. 6278–6281, 2014.
- [206] D. Darwis, “Role of radiation processing in production of hydrogels for medical applications,” *Atom Indones.*, vol. 35, no. 2, pp. 85–104, 2010.
- [207] N. A. Peppas, Y. Huang, M. Torres-Lugo, J. H. Ward, and J. Zhang, “Physicochemical foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology,” *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 2, no. 1, pp. 9–29, 2000.

- [208] S. K. H. Gulrez, S. Al-Assaf, and G. O. Phillips, "Hydrogels: methods of preparation, characterisation and applications," *Prog. Mol. Environ. Bioeng. Anal. Model. to Technol. Appl.*, vol. 117150, 2011.
- [209] P. Gacesa, "Alginates," *Carbohydr. Polym.*, vol. 8, no. 3, pp. 161–182, 1988.
- [210] T. Inoue, G. Chen, K. Nakamae, and A. S. Hoffman, "A hydrophobically-modified bioadhesive polyelectrolyte hydrogel for drug delivery," *J. Control. release*, vol. 49, no. 2–3, pp. 167–176, 1997.
- [211] K. Pal, A. K. Banthia, and D. K. Majumdar, "Polymeric hydrogels: characterization and biomedical applications," *Des. monomers Polym.*, vol. 12, no. 3, pp. 197–220, 2009.
- [212] M. E. Byrne, K. Park, and N. A. Peppas, "Molecular imprinting within hydrogels," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 54, no. 1, pp. 149–161, 2002.
- [213] N. A. Peppas, P. Bures, W. S. Leobandung, and H. Ichikawa, "Hydrogels in pharmaceutical formulations," *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 50, no. 1, pp. 27–46, 2000.
- [214] G. Mun, I. Suleimenov, K. Park, and H. Omidian, "Superabsorbent hydrogels," in *Biomedical applications of hydrogels handbook*, Springer, 2010, pp. 375–391.
- [215] T. Miyata, T. Uragami, and K. Nakamae, "Biomolecule-sensitive hydrogels," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 54, no. 1, pp. 79–98, 2002.
- [216] B. Singh, G. S. Chauhan, S. Kumar, and N. Chauhan, "Synthesis, characterization and swelling responses of pH sensitive psyllium and polyacrylamide based hydrogels for the use in drug delivery (I)," *Carbohydr. Polym.*, vol. 67, no. 2, pp. 190–200, 2007.
- [217] N. A. Peppas and W. Leobandung, "Stimuli-sensitive hydrogels: ideal carriers for chronobiology and chronotherapy," *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, vol. 15, no. 2, pp. 125–144, 2004.
- [218] B. Taşdelen, N. Kayaman-Apohan, O. Güven, and B. M. Baysal, "Preparation of poly (N-isopropylacrylamide/itaconic acid) copolymeric hydrogels and their drug release behavior," *Int. J. Pharm.*, vol. 278, no. 2, pp. 343–351, 2004.

- [219] S. R. Van Tomme, G. Storm, and W. E. Hennink, "In situ gelling hydrogels for pharmaceutical and biomedical applications," *Int. J. Pharm.*, vol. 355, no. 1–2, pp. 1–18, 2008.
- [220] O. Felt, P. Buri, and R. Gurny, "Chitosan: a unique polysaccharide for drug delivery," *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 24, no. 11, pp. 979–993, 1998.
- [221] E. Karadağ, Ö. B. Üzüm, D. Saraydin, and O. Güven, "Dynamic swelling behavior of γ -radiation induced polyelectrolyte poly (AAm-co-CA) hydrogels in urea solutions," *Int. J. Pharm.*, vol. 301, no. 1–2, pp. 102–111, 2005.
- [222] J. Rosiak *et al.*, "Advances in Radiation Chemistry of Polymers," IAEA-TECDOC-1420, 2004.
- [223] P. M. M. Schrooyen, R. van der Meer, and C. G. De Kruif, "Microencapsulation: its application in nutrition," *Proc. Nutr. Soc.*, vol. 60, no. 4, pp. 475–479, 2001.
- [224] E. Karadağ, D. Saraydin, Y. Çaldıran, and O. Güven, "Swelling studies of copolymeric acrylamide/crotonic acid hydrogels as carriers for agricultural uses," *Polym. Adv. Technol.*, vol. 11, no. 2, pp. 59–68, 2000.
- [225] A. K. Bajpai and A. Giri, "Water sorption behaviour of highly swelling (carboxy methylcellulose-g-polyacrylamide) hydrogels and release of potassium nitrate as agrochemical," *Carbohydr. Polym.*, vol. 53, no. 3, pp. 271–279, 2003.
- [226] R. Inam, Y. Gümüş, and T. Caykara, "Competitive removal of Pb²⁺, Cd²⁺, and Zn²⁺ by poly (acrylamide-co-maleic acid) hydrogels/differential pulse polarographic determination," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 94, no. 6, pp. 2401–2406, 2004.

CHAPITRE II.

***SYNTHESE ET CARACTERISATION DES
NANO-BIOCOMPOSITES A BASE DE PCL***

1) INTRODUCTION

Ces dernières années, le poly (ϵ -caprolactone) (PCL) a connu un développement croissant en raison de ses propriétés de biodégradabilité et de biocompatibilité [1]. Et en particulier le PCL est un biopolymère synthétique semi-cristallin et hydrophobe attribué à la famille des polyesters aliphatiques. Ce matériau est essentiel pour un grand éventail d'applications comme le secteur médical, les systèmes de libération contrôlée de médicaments, les produits d'emballage biodégradables, [2], [3] et les films agricoles [4].

Cependant, les performances du poly (ϵ -caprolactone) sont limitées par ses faibles propriétés thermiques, mécaniques et de barrière [5], [6]. Cela contribue à une faible stabilité structurelle et fonctionnelle, prévenant son large potentiel commercial [7].

Depuis plusieurs années, de nombreux chercheurs ont travaillé à résoudre ce problème en incorporant des nanoparticules inorganiques dans la matrice polymère organique. Cela permet de produire une classe récente de matériaux composites hybrides appelés nanocomposites. Cette combinaison est une stratégie primordiale pour développer des propriétés physiques et mécaniques telles que l'excellente stabilité thermique et oxydative, la performance de barrière aux gaz, la résistance à la flamme, la résistance mécanique et la conductivité électrique par rapport au polymère pur ou aux composites conventionnels [8]–[10].

Parmi les nanoparticules inorganiques, les montmorillonites à structure cristalline en couches sont les plus étudiées et utilisées dans la préparation des nanocomposites polymères en raison de leur abondance, de leur faible prix, de leur non-toxicité et de leur impact écologique sur l'écosystème [8], [9].

Au fil des années, de nombreux chercheurs se sont intéressés aux nanocomposites PCL / argile en utilisant l' ϵ -caprolactone comme matrice [11],[12]–[15]. En outre, différents types de nanocomposites PCL / argile ont été synthétisés par les techniques de traitement suivantes : la polymérisation in-situ [32], l'intercalation du polymère à partir de la solution [8], et l'extrusion en fusion [16], [17]. En effet, la synthèse in situ de nanocomposites polymères / argiles repose sur la modification des couches hydrophiles de silicates en modifiant les ions inorganiques présentes dans son espace intercalaire

avec des composés fonctionnels tels que l'ammonium quaternaire [18], [19], le sulfonium [20], les diazoniums [21] et les sels d'iodonium [22] ou les silanes [20],[23].

Les deux principales raisons de cette modification sont : d'une part, de changer les surfaces des couches de silicates pour les rendre organophile, ce qui favorise une meilleure diffusion des monomères et des solvants organiques dans l'espace interfoliaire de l'argile [24]. Et d'une autre part, cette modification augmente les espaces interfoliaires de la montmorillonite, ce qui facilite l'intercalation des monomères à l'intérieur de l'organo-argile [17].

Plusieurs articles ont étudié la capacité de l'argile organophile à initier la polymérisation par ouverture de cycle de la ϵ -caprolactone [2], [11], [12], [25], et à améliorer ses propriétés thermiques [13], [26], mécaniques [14], [25], rhéologiques [14], [16] et de barrière [2], [24].

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à la synthèse des nano-biocomposites PCL / Mag, PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag et PCL-PMeOxa / Mag via des polymérisations et photopolymérisations cationiques in situ des caprolactones dans des nanocharges. Le procédé utilisé consiste en la dispersion d'argile organophile, désignée sous le terme « Mag-Ctab », à différents teneurs dans les monomères désirés à polymériser (ϵ -caprolactone (CL), CL et γ -Phenyl- ϵ -caprolactone (γ -Ph-CL), et CL avec 2-Méthyl-2-Oxazoline). Initialement, dans ce processus, la montmorillonite de nature algérienne (Maghnite) a été échangée par les cations Na^+ afin d'augmenter la distance de son espace interfoliaire. Ensuite la maghnite sodée obtenue a été organo-modifiée par la substitution des ions Na^+ présents à la surface de ses feuillets avec des cations Hexa decyl trimethyl ammonium (**diagramme II.1**). Entraînent une meilleure compatibilité et interaction entre la nanocharge organophile et le milieu dans lequel elle est dispersée. Favorisant ainsi la polymérisation in-situ des monomères entre ces couches.

Des caractérisations de la spectroscopie de diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la résonance magnétique nucléaire protonique ($^1\text{H-NMR}$), et de l'analyse thermogravimétrique (TGA) ont été effectuées pour discuter l'état de dispersion des nanocharges organophile dans les matrices (PCL, PCL-P(γ -Ph-CL) et

PCL-PMeOxa) d'une part, pour identifier les structures des différents nano-biocomposites obtenus et comprendre l'effet de la maghnite organo-modifiée sur les propriétés thermique étudiées d'autres part. Et en dernier lieu, des caractérisations microbiologiques ont été menées afin d'évaluer la biodégradation des nano-biocomposites.

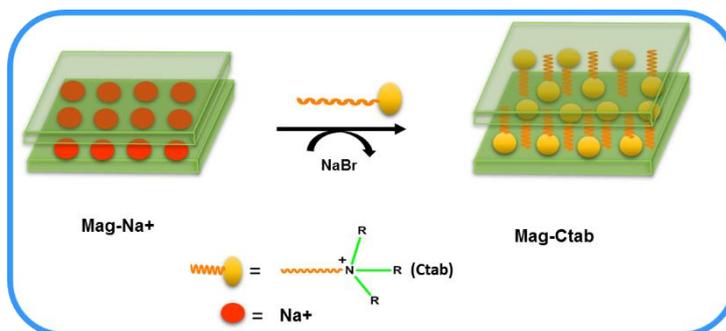


Diagramme II. 1. Modification organique de la Maghnite Na^+ par l'intercalation des ions alkyl ammonium (Ctab) à l'intérieur des couches de l'argile.

2) SYNTHESES DES NANO-BIUCOMPOSITES

Les différentes méthodes de synthèse des nano-biocomposites obtenus sont présentées dans le **diagramme II.2**.

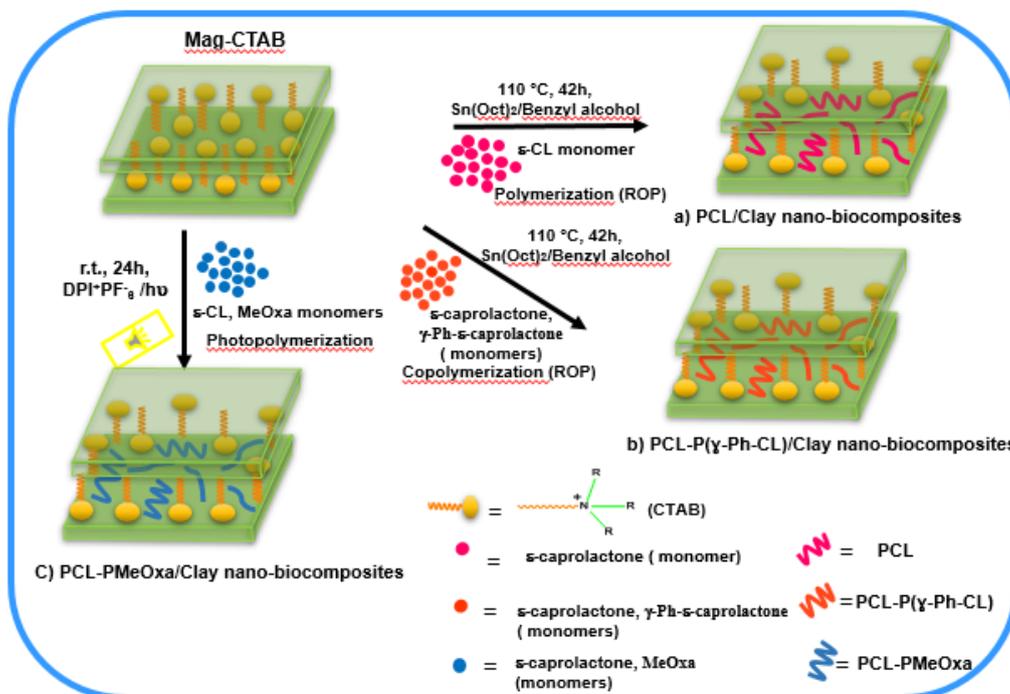


Diagramme II. 2. Préparation de PCL / Mag-Ctab, PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab, et PCL-PMeOxa / Mag-Ctab nano-biocomposites.

2.1) Synthèse de PCL / Mag-Ctab nano-biocomposites

Les nanocomposites PCL / argile organophile ont été obtenus par la polymérisation in-situ de l' ϵ -caprolactone dans 2.5, 5, et 10% en poids de la Mag-Ctab. La réaction de synthèse est illustrée dans le schéma II.1.

2.2) Synthèse de PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab nano-biocomposites

Les nanocomposites PCL-P(γ -Ph-CL) / argile organophile ont été préparé par la polymérisation in-situ de ϵ -caprolactone et γ -Phényl- ϵ -caprolactone dans 10 % en poids de la Mag-Ctab. La réaction de synthèse est donnée dans le schéma II.1.

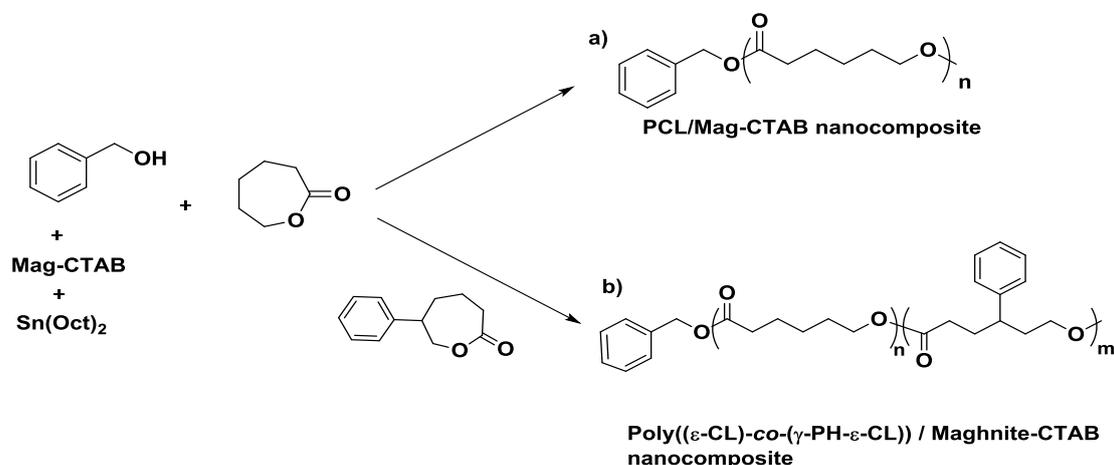


Schéma II. 1. Synthèse in situ des nano-biocomposites PCL/Mag-Ctab et PCL-co-P(γ -Ph-CL) /Mag-Ctab par polymérisation cationique par ouverture de cycle.

2.3) Synthèse de PCL-PMeOxa / Mag-Ctab nano-biocomposites

Les nanocomposites PCL-PMeOxa / Magnite organophile ont été effectué suivant la photopolymérisation cationique in situ de ϵ -caprolactone et de 2-méthyl-2-Oxazoline dans 2,5 et 5 % en poids de la Mag-Ctab. La réaction de la synthèse est indiquée par le schéma II.2.

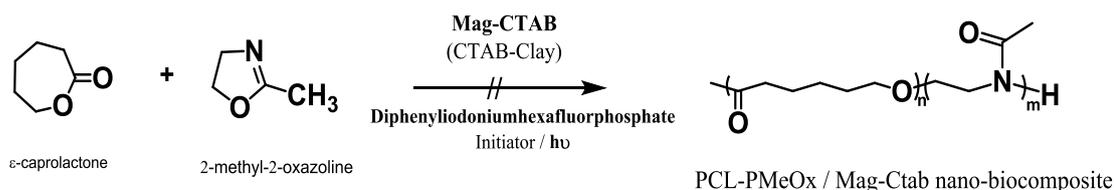


Schéma II. 2. Synthèse in situ de nano-biocomposites PCL- PMeOxa /Mag-Ctab par photopolymérisation cationique par ouverture de cycle.

2.4) Conditions opératoires

Les conditions expérimentales et les résultats de synthèse des nano-biocomposites PCL/Mag-Ctab, PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab et PCL-PMeOxa / Mag-Ctab sont résumés dans le **tableau II.1**. Et le procédé expérimental d'élaboration de chaque nano-biocomposite est expliqué en détail dans la partie expérimentale.

Notamment, des rendements plus élevés ont été atteints lorsque la quantité d'argile est réduite. Ce comportement peut être attribué à une diffusion importante des monomères dans les galeries d'argile organique.

Tableau II. 1. Conditions expérimentales de synthèse des nano-biocomposites PCL/Mag-Ctab, PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab et PCL-PMeOxa / Mag-Ctab.

| Expériences | Nano-biocomposites | Mag-Ctab (Wt.%) | Rendement ^d (%) | $M_{n, GPC}^e$ (g/mol) |
|----------------|------------------------------|-----------------|----------------------------|------------------------|
| 1 ^a | PCL/ Mag 1 | 2.5 | 80 | 3940 |
| 2 ^a | PCL/ Mag 2 | 5 | 75 | 3510 |
| 3 ^a | PCL / Mag 3 | 10 | 68 | 3825 |
| 4 ^b | PCL-P(γ -Ph-CL)/Mag4 | 10 | 48 | 4320 |
| 5 ^c | PCL-PMeOxa/Mag 5 | 2.5 | 9 | 3130 |
| 6 ^c | PCL-PMeOxa/Mag 6 | 5 | 51 | 6798 |

^a Préparé par ROP de ϵ -CL à 110°C pendant 42h.

^b Préparé par ROP of ϵ -CL et γ -Ph-CL à 110°C pendant 42h.

^c Préparé par la photopolymérisation de ϵ -CL et MeOxa à température ambiante pendant 24h.

^d Déterminé par gravimétrie

^e Déterminé par des mesures de GPC. Les valeurs de GPC ont été corrigées avec la courbe d'étalonnage du polystyrène à l'aide du coefficient de correction, $M_{n, exp} = 0.56 \times M_{n, GPC}$

3) CARACTERISATION DE LA Mag-Na⁺ ET LA MAGHNITE ORGANOPHILE (Mag-Ctab)

3.1) Caractérisation structurale et morphologique

3.1.1) Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF

L'étude de spectroscopie infrarouge IR-TF a été réalisée entre 400 et 4000 cm⁻¹ à l'aide d'un spectrophotomètre, afin d'identifier les différences structurales entre la maghnite sodique et la maghnite organo-modifiée (Mag-Ctab) et mettre en évidence l'intercalation du tensioactif dans l'espace interlamellaire.

Les bandes d'absorption caractéristiques de la Mag-Na⁺ et la Mag-Ctab qui sont représentées dans les deux spectres de la **figure II.1**, sont attribuées comme suit. Une bande intense à 1003 cm⁻¹ correspond à la bande de vibration d'étirement hors plan de Si-O, et les deux bandes à 450 cm⁻¹ et 511 cm⁻¹ indiquent les vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, respectivement. L'absorption à 3621 cm⁻¹ est caractéristique du groupe hydroxyle coordonné à la couche octaédrique. Ces résultats conformes avec d'autres recherche[9], [27]–[35].

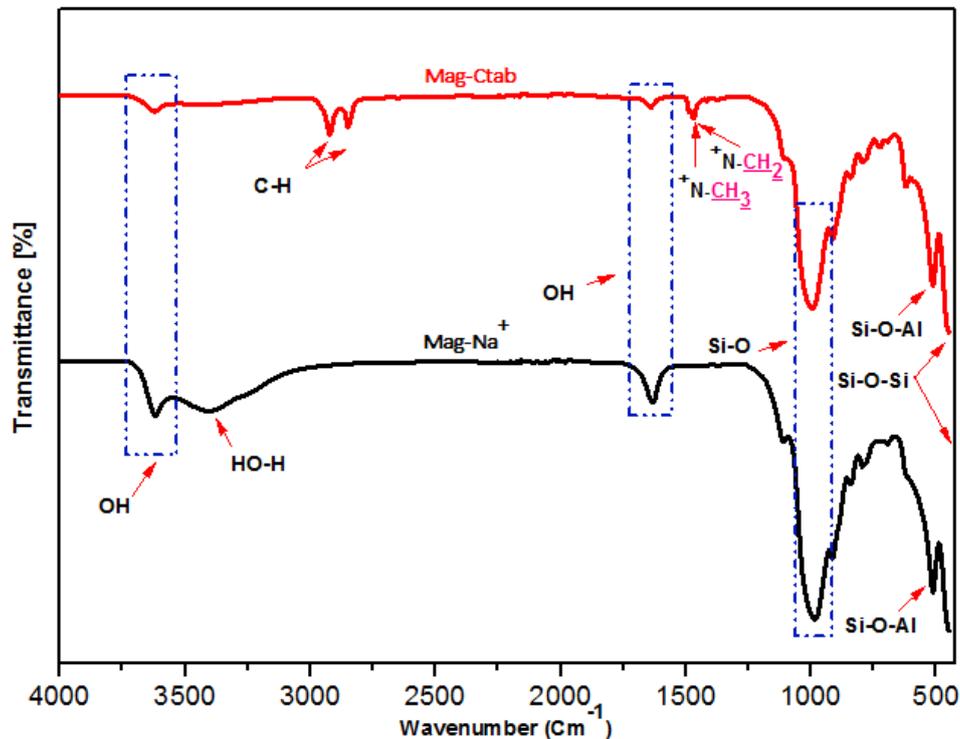


Figure II. 1. Spectre FT-IR de la Mag-Na⁺ et la Mag-Ctab.

Deux nouvelles bandes apparaissent à 2849 cm^{-1} et 2924 cm^{-1} dans le spectre de Mag-Ctab qui sont attribuées aux vibrations symétriques et asymétriques des groupes méthylène $-\text{CH}_2$ et méthyle $-\text{CH}_3$ des chaînes alkyle. Des bandes supplémentaires des mêmes groupements qui se trouvent à 1468 cm^{-1} sont liées à la vibration de déformation N^+-CH_2 et N^+-CH_3 de la liaison ammonium. Cela signifie que le Cetyltriméthylammonium est greffé à la surface de la Maghnite. Une forte bande à 3404 cm^{-1} est caractéristique des molécules d'eau $\text{H}-\text{OH}$, et celle située à 1636 cm^{-1} de la déformation $\text{O}-\text{H}$ de l'eau adsorbée et piégée dans les galeries de $\text{Mag}-\text{Na}^+$. Bien que ce pic a complètement disparu dans le spectre FT-IR de Mag-Ctab. Ces résultats sont probablement liés au caractère hydrophobe réussi du tensioactif Cetyltriméthylammonium qui remplace et expulse l'eau adsorbée présente entre les couches de la Maghnite et qui sont analogues à ceux observés dans des études antérieures [9], [29], [30], [32]–[35]. Tous ces résultats d'analyses IR-TF obtenus indiquent que le processus d'organo-modification de la montmorillonite par le surfactant Ctab à été déroulé avec succès.

3.1.2) Caractérisation morphologique

La diffraction des rayons-X (DRX) de la maghnite sodique ($\text{Mag}-\text{Na}^+$) et de la maghnite organophile (Ctab-Clay) sont exposés dans la **figure II.2**.

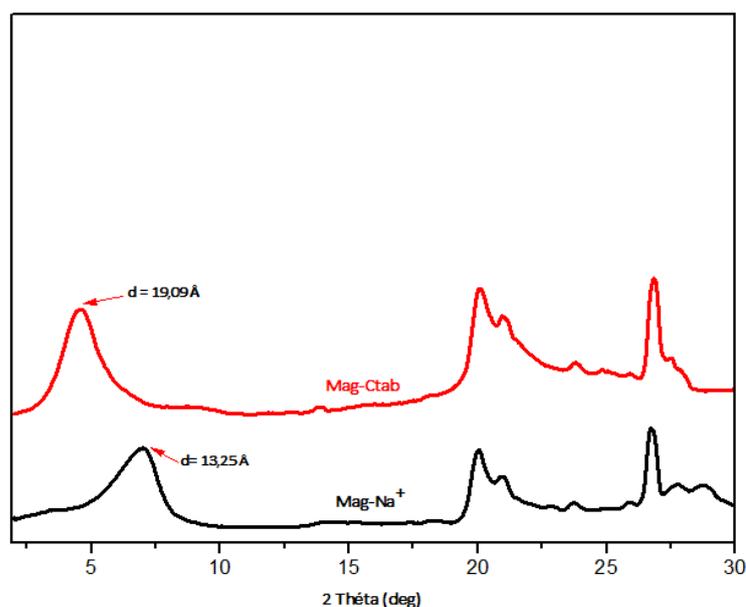


Figure II. 2. Spectre des diffractogrammes RX de la $\text{Mag}-\text{Na}^+$ et $\text{Mag}-\text{Ctab}$.

On peut observer clairement sur les deux Diffractogrammes que le traitement organophile de Mag-Na⁺ par les cations alkyl ammonium (Ctab) a provoqué un déplacement de l'angle du pic qui l'appartient, situé à $2\theta = 6,66^\circ$ vers un angle plus faible équivalent à $4,62^\circ$ dans le cas de la Mag-Ctab. Suivie d'une augmentation de la distance intercalaire de la montmorillonite, une distance basale de $d_{001}=19,09 \text{ \AA}$ pour la Mag-Ctab en contraste avec celle de la Mag-Na⁺ $d_{001}= 13,25 \text{ \AA}$. Ce résultat nous a permis d'affirmer l'incorporation des cations du tensioactif (Ctab) au sein des galeries interfaciales de la Mag-Na⁺ par un simple échange cationique.

4) CARACTERISATION DE PCL / Mag-Ctab NANO-BIOCOMPOSITES

4.1) Caractérisation structurale et morphologique

4.1.1) Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF

La **figure II.3** montre les spectres FTIR correspondant à la Mag-Ctab, PCL pure et PCL / Mag-Ctab nano-biocomposite. Le spectre FT-IR indique que les bandes de vibration caractéristiques du groupement fonctionnel du PCL pur, sont pratiquement similaires à celles du nano-biocomposite correspondant et se chevauchent avec les bandes de vibration de l'argile organophile (Mag-Ctab).

Dans le cas du PCL / Mag-Ctab nano-biocomposite, les bandes caractéristiques des groupements fonctionnels sont décrites comme suit.

Deux pics situés à $2863,81 \text{ cm}^{-1}$ et $2942,47 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration de valence de la liaison C-H des groupes méthylène et méthyle appartenant aux fragments de PCL homopolymère et du tensioactif Ctab. Une bande intense à $1718,71 \text{ cm}^{-1}$, qui correspond au groupe carbonyle C=O. Et la bande observée à $1170,28 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux liaisons C-O et C-O-C de la fonction ester. Les bandes d'absorption affichée entre 700 cm^{-1} et 735 cm^{-1} sont caractéristiques du C-H (aromatique) du groupe phényle monosubstitué. Par conséquent, les bandes détectées entre 1400 cm^{-1} et 1440 cm^{-1} sont assignées aux doubles liaisons C=C aromatiques du même groupe. Ces résultats sont en ligne avec ceux des études précédentes[9] [30], [32], [36].

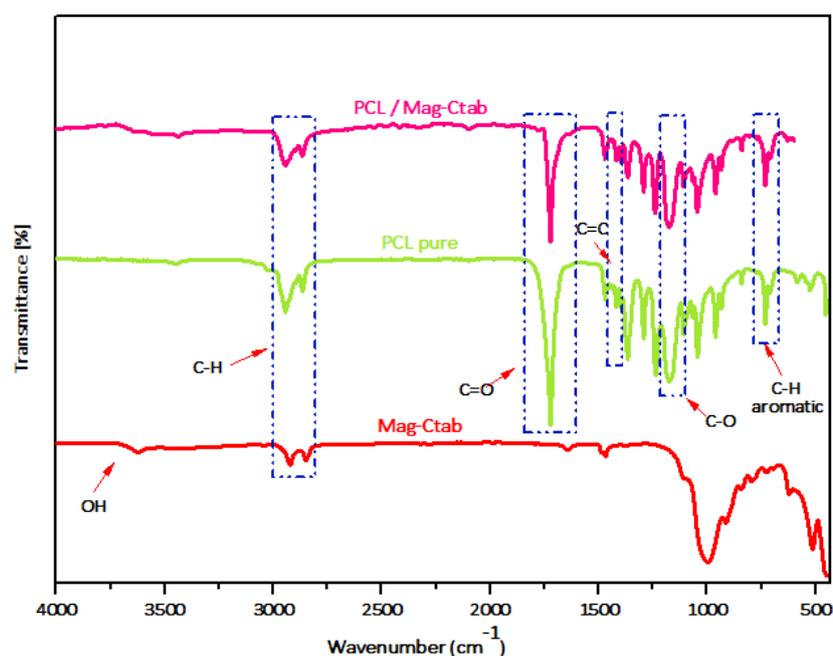


Figure II. 3. Spectre FT-IR de la Mag-Ctab, PCL pure et PCL / Mag-Ctab nano-biocomposites.

4.1.2) Analyse par la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- H^1)

La **figure II.4** nous montre les spectres RMN- H^1 correspondant aux principaux déplacements chimiques des différents protons du polymère PCL.

Le premier pic qui se trouve à 1,26 et à 1,65 ppm est attribué aux protons des trois groupements méthylène (c, d, e) ; le second pic situé à 2,33 ppm correspond aux deux protons du carbone liés au carbonyle (b). Par ailleurs, les déplacements chimiques détecté à 4,06 ppm (f) et 5,12 ppm (a) sont liés aux deux protons portés par les carbones liés à l'atome d'oxygène. Enfin, les pics entre 7,31 et 7,37 ppm sont attribués aux protons du groupe phényle (g).

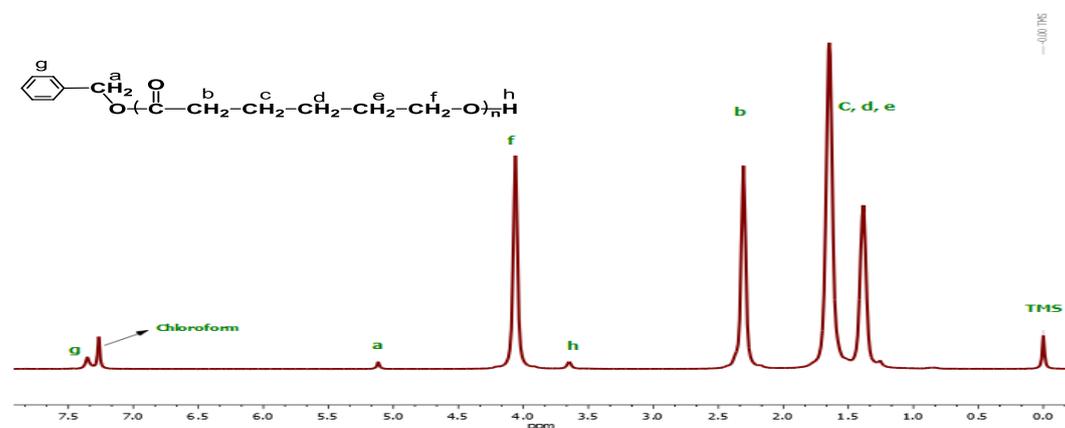


Figure II. 4. Spectre RMN- H^1 du PCL.

4.1.3) Caractérisation morphologique

Les diffractogrammes DRX des nano-biocomposites PCL/Mag-Ctab (**figure II.5**) indiquent un déplacement d_{001} de l'angle basal attribué à la Mag-Ctab qui se trouve à $4,62^\circ$ vers des régions angulaires plus faibles à $4,40^\circ$ et $4,55^\circ$ pour les nano-biocomposites PCL /Mag-Ctab composés de 2,5 % et de 5 % en poids de la nanocharge, respectivement. Cependant, une augmentation de la distance intercalaire de $21,02\text{\AA}$ et $20,06\text{\AA}$ par rapport à celle de Mag-Ctab ($19,09\text{\AA}$) est observée. Ce résultat est expliqué par l'insertion du PCL à l'intérieur de l'espace interlamellaire de la Mag-Ctab, ce qui provoque un gonflement supplémentaire de cette dernière.

En outre, l'intensité du pic du nano-biocomposite PCL / Mag-Ctab préparé avec 2,5% en poids de l'argile est plus faible que celui obtenu avec 5%. Cela révèle que le premier nano-biocomposite (avec 2,5% en poids) a un état de dispersion partiellement exfoliée de la Mag-Ctab, et le seconde (avec 5% en poids) est intercalés. Par voie de polymérisation in-situ de CL dans 2,5% et 5% en poids de Mag-Ctab. Ce constat est confirmé par l'analyse IR-TF.

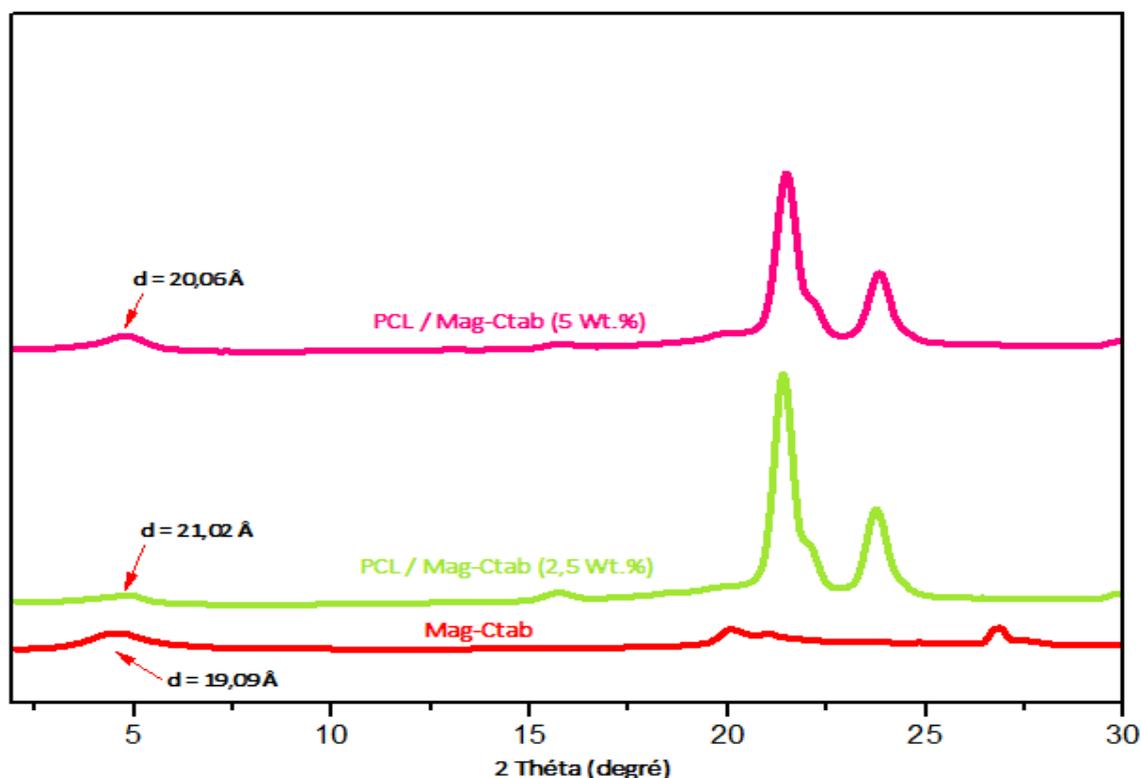


Figure II. 5. Spectre des diffractogrammes DRX de la Mag-Ctab et PCL / Mag-Ctab Nano-biocomposites (2,5 % et 5 % en poids).

5) CARACTERISATION DE PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab NANO-BIOCOMPOSITES

5.1) Caractérisation structurale, morphologique et thermique

5.1.1) Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF

Le spectre FT-IR (**figure II.6**) a montré que les bandes de vibration caractéristiques du groupement fonctionnel du monomère γ -Ph-CL, sont quasiment identiques à celles du nano-biocomposite correspondant PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab et se sont chevauchées avec les bandes de vibration de l'argile organophile (Mag-Ctab).

On constate ci-dessous les principales bandes caractéristiques du PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab nano-biocomposite. Les bandes à $2857,87 \text{ cm}^{-1}$ et $2943,21 \text{ cm}^{-1}$ correspondent à la vibration d'étirement C-H des groupes méthylène et méthyle présentes dans les segments PCL-P(γ -Ph-CL) copolymère et le surfactant Ctab ; Une bande intense située à $1724,65 \text{ cm}^{-1}$, qui fait référence à la vibration du groupe carbonyle (C=O). Et la bande détectée à $1164,34 \text{ cm}^{-1}$ est donc attribuée aux liaisons C-O de la fonction ester ;

Les bandes d'absorption qui se trouvent entre 700 cm^{-1} et 770 cm^{-1} sont caractéristiques du C-H (aromatique) du groupe phényle monosubstitué. Par conséquent, les bandes comprises entre 1400 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} correspondent aux doubles liaisons aromatiques (C=C) du même groupe. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus dans des études antérieures [30], [32], [37], [38].

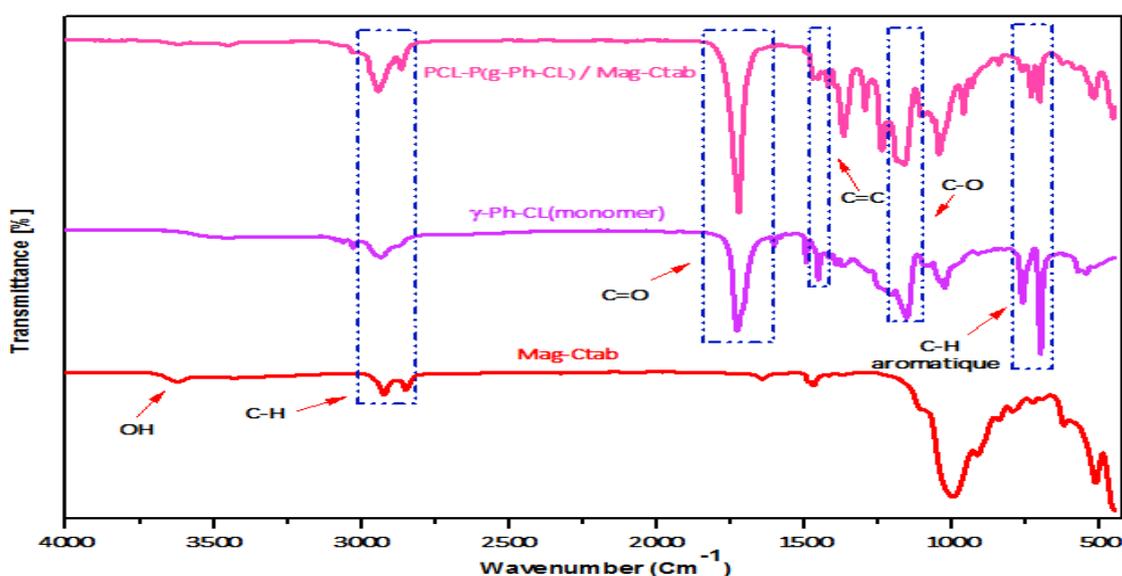


Figure II. 6. Spectres FT-IR de la Mag-Ctab, γ -Ph-CL monomère et PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab nano-biocomposites.

5.1.2) Analyse par la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- H^1)

La **figure II.7** illustre les spectres RMN- H^1 relatifs aux principaux déplacements chimiques des différents protons du copolymère PCL-P(γ -Ph-CL). Les premiers pics qui se trouvent entre 1,39-1,64 ppm sont attribués aux trois groupes méthylène du PCL (c, d, e), les deux groupes méthylène (h, j) du P (γ -Ph-CL) apparaissent à 1,96 ppm et le proton (i) porté par le carbone lié au groupe phényle est à 3,81 ppm. Les pics entre 2,11 et 2,40 ppm se réfèrent aux deux protons de carbone liés au carbonyle ($CH_2-C=O$) (b, g). Les déplacements chimiques survenus à 3,99, 4,06 et 5,11 ppm sont liés aux protons portés par les carbones liés à l'atome d'oxygène (k, f, a) respectivement. Et finalement, les pics observés à 7,11 et 7,30 sont attribués aux protons du groupe phényle (l) de P (γ -Ph-CL) et de l'alcool benzylique (m), respectivement.

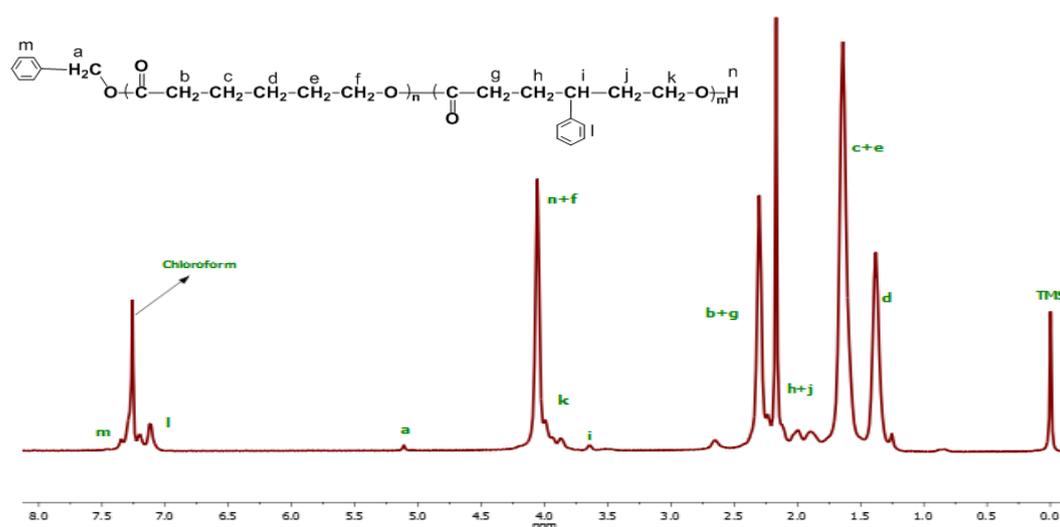


Figure II. 7. Spectre RMN- H^1 du PCL-P(γ -Ph-CL).

5.1.3) Caractérisation morphologique

Dans le cas des nano-biocomposites PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab, les diffractogrammes DRX (**figure II.8**) montrent un pic dans les régions angulaires plus faibles positionnées à $2,55^\circ$, ce qui signifie que le PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab (10 % en poids) est un nano-biocomposite intercalé. On observe cependant une augmentation de la distance interfoliaire de $34,55\text{\AA}$ par rapport à celle de Mag-Ctab ($19,09\text{\AA}$). Ce constat confirme l'efficacité d'intercalation du PCL-P(γ -Ph-CL) au sein de l'espace interlamellaire de la Mag-Ctab.

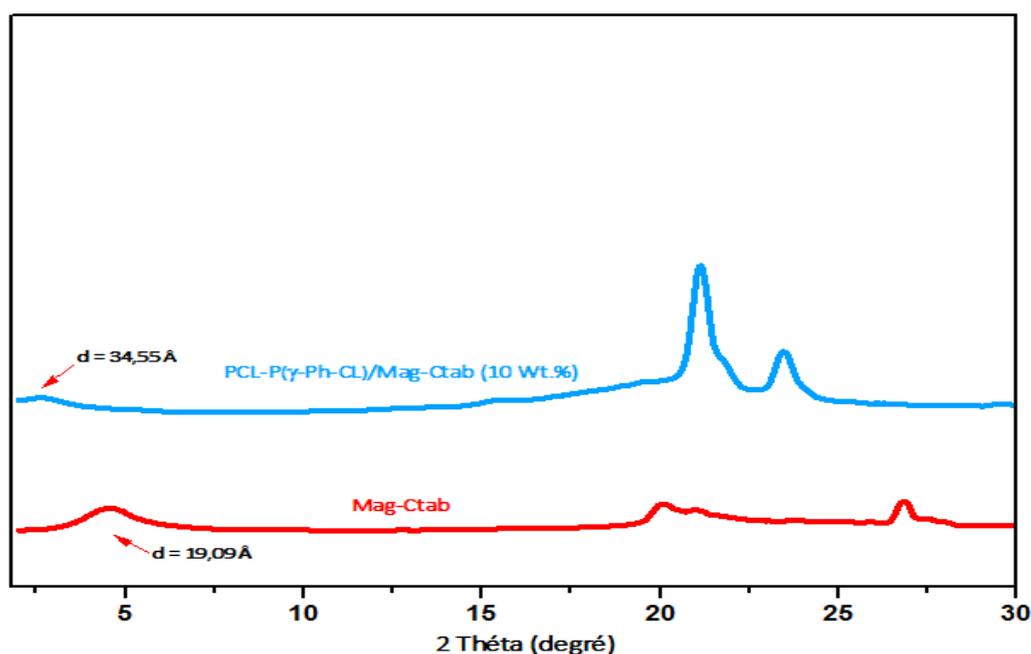


Figure II. 8. Spectre des diffractogrammes DRX de la Mag-Ctab et PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab Nano-biocomposites (10 % en poids).

5.1.4) Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le comportement de stabilité thermique des nanocomposites PCL-argile a été étudié par analyse thermogravimétrique (TGA), réalisée dans des conditions d'atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10 °C/min de la température ambiante à 800 °C.

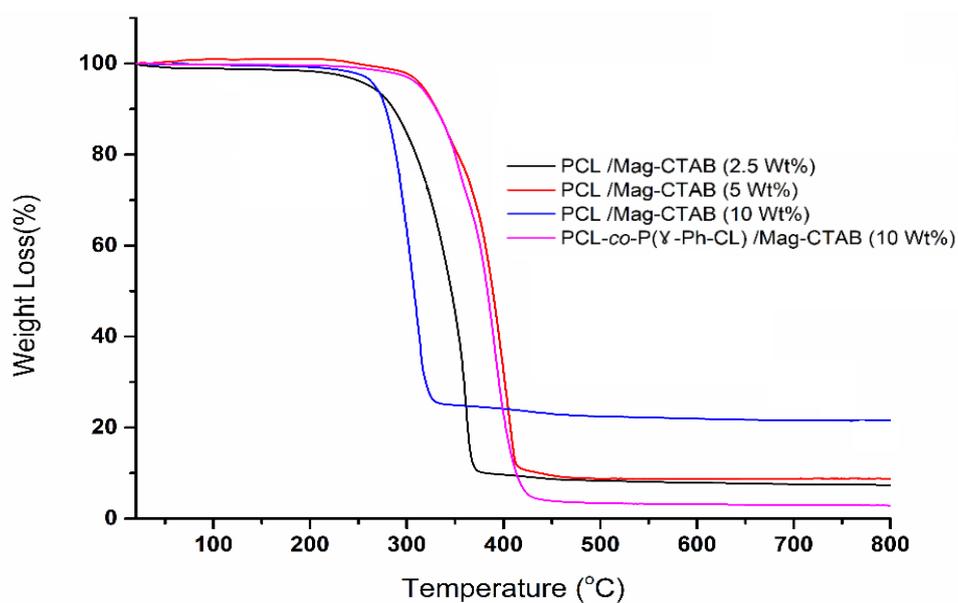


Figure II. 9. Courbes thermogravimétriques des nano-biocomposites PCL / Mag-Ctab et PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab.

La **figure II.9** représente la perte de poids pour les nanocomposites de différentes teneurs en Mag (2,5 %, 5 % et 10 % en poids). Les caractéristiques thermiques des nanocomposites sont récapitulées dans le tableau 2.

On peut constater que l'incorporation de l'argile dans le PCL améliore sa stabilité thermique. De plus, le PCL / Mag–Ctab (10 %) a un rendement de carbonisation plus élevé comparé aux autres nanocomposites PCL/ Mag–Ctab. Le rendement de carbonisation finale des nanocomposites a augmenté du 7% à 21% pour PCL/ Mag–Ctab en augmentant la teneur d'argile de 2,5% à 10 %. Le nanocomposite PCL–P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab présente également un taux carbonique significativement plus élevé que le PCL pure, qui est généralement inférieurs à 1% à 800 °C. Cette augmentation du rendement en matière de carbonisation implique une réduction de l'inflammabilité des polymères et confirme leur bonne stabilité thermique.

Tableau II. 2. Propriétés thermiques des nanocomposites PCL / Mag-Ctab et PCL–P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab.

| Nanocomposites | Mag-Ctab (Wt.%) | La perte de poids Temperature (°C) ^a | | rendement carbonique à 800 °C |
|-----------------------------|-----------------|--|---------|----------------------------------|
| | | 5 Wt.% | 10 Wt.% | |
| PCL | 2.5 | 262 | 286 | 7,1 |
| PCL | 5 | 271 | 313 | 8,7 |
| PCL | 10 | 266 | 277 | 21,4 |
| PCL- co-P(γ -Ph-CL) | 10 | 308 | 329 | 2,9 |

^a Déterminé par analyse ATG

6) CARACTERISATION DE PCL–PMeOxa / Mag-Ctab NANO-BIOCOMPOSITES

6.1) Caractérisation structurale, morphologique, thermique et microscopique

6.1.1) Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF

Le spectre FT-IR (**figure II.10**) révèle que les bandes de vibration caractéristiques des groupements fonctionnels correspondant au nano-biocomposite PCL–PMeOx/argile se chevauchent avec les bandes de vibration de l'argile organophile (Mag–Ctab).

Les bandes à 2851 cm⁻¹ et 2920 cm⁻¹ correspondent à la vibration d'étirement C–H des groupes méthylène et méthyle ; La bande de faible intensité qui se situe à 3289 cm⁻¹ est

assignée à l'amine secondaire (N-H) relatif au groupement amide du segment PMeOxa. Et par conséquent les liaisons C-N du même groupe et de la liaison ammonium du Ctab sont détectées à 1468 cm^{-1} et 1475 cm^{-1} , respectivement.

Une bande intense à 1737 cm^{-1} et à 1660 cm^{-1} , qui reflète la présence du groupe carbonyle (C=O) de la fonction ester et amide, respectivement. La bande qui se trouve à 1230 cm^{-1} est donc attribuée à la liaison C-O.

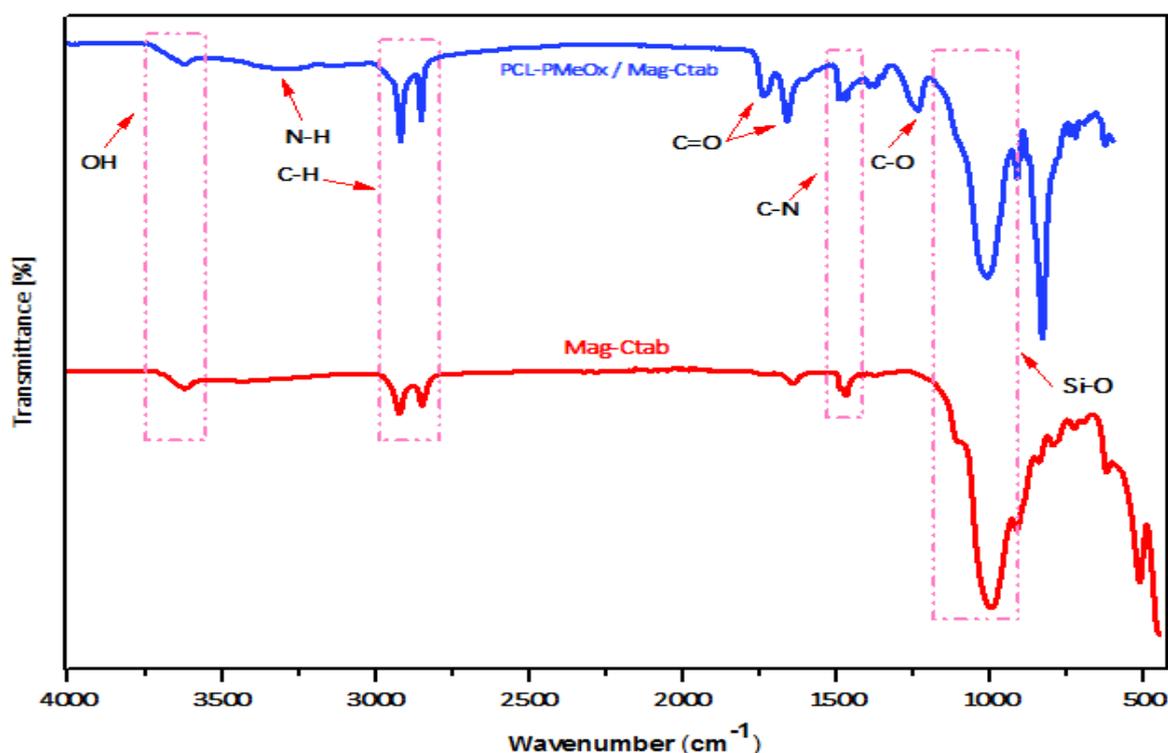


Figure II. 10. Spectres FT-IR de la Mag-Ctab et PCL-PMeOxa / Mag-Ctab nano-biocomposites.

6.1.2) Analyse par la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- H^1)

La **figure II.11** montre les spectres RMN- H^1 correspondant aux principaux déplacements chimiques des différents protons du copolymère PCL-PMeOxa.

Les premiers pics situés entre 0,79 et 0,92 (ppm), 1,14 et 1,26 (ppm), et à 1,57 ppm sont attribués aux trois groupes méthylène du PCL (c, b, d, respectivement), les deux protons du groupe méthylène portés par les carbones associés à l'atome d'oxygène (e : PCL, f : PMeOxa) sont à 3,67 à 3,73 ppm et 4,63 ppm, respectivement. Les protons méthylène (a) portés par les carbones attachés au groupe carbonyle du bloc PCL sont à 1,77 ppm. Les déplacements chimiques à 2,05 et 3,13 ppm sont attribués aux protons méthyle (h)

et méthylène (g) qui se trouvent sur le groupe amide du segment PMeOxa. En dernier, le pic à 5,25 ppm est assigné au proton lié à l'azote (i) du même groupement amide.

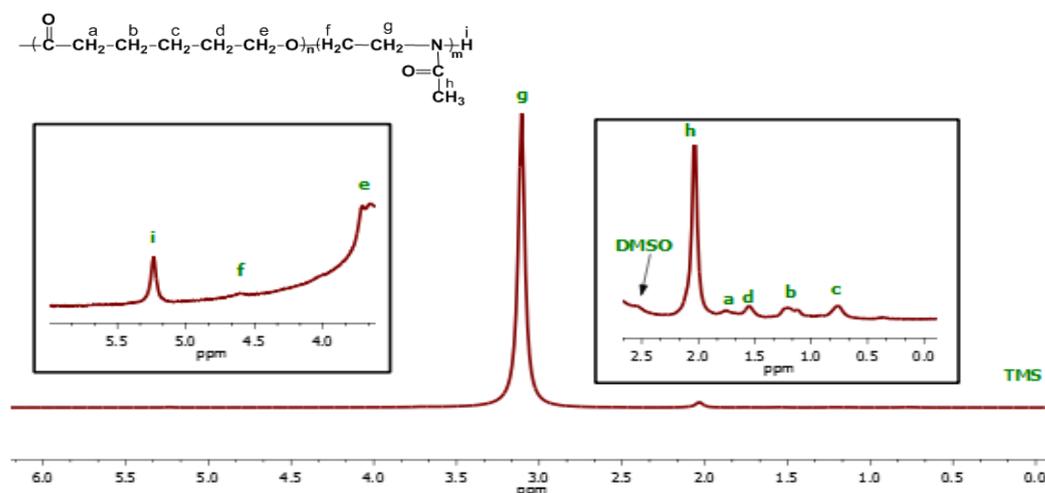


Figure II. 11. Spectre RMN-H¹du PCL-PMeOxa.

6.1.3) Caractérisation morphologique

Les diffractogrammes DRX des nano-biocomposites PCL-PMeOxa /Mag-Ctab (**figure II.12**) exposent un déplacement d_{001} de l'angle basal attribué à la Mag-Ctab qui se trouve à $4,62^\circ$ vers des régions angulaires plus faibles à $3,64^\circ$ pour les nano-biocomposites PCL-PMeOxa /Mag-Ctab composés de 2,5 % en poids du renfort, respectivement. Cependant, une augmentation de la distance intercalaire de $24,21\text{\AA}$ par rapport à celle de Mag-Ctab ($19,09\text{\AA}$) est observée. Ce résultat peut être interprété par l'insertion du copolymère PCL-PMeOxa dans l'espace interlamellaire de la Mag-Ctab, ce qui entraîne son extension additionnelle.

Par ailleurs, l'intensité du pic des nano-biocomposites PCL-PMeOxa /Mag-Ctab révèle que l'état de dispersion de la Mag-Ctab est nettement intercalés.

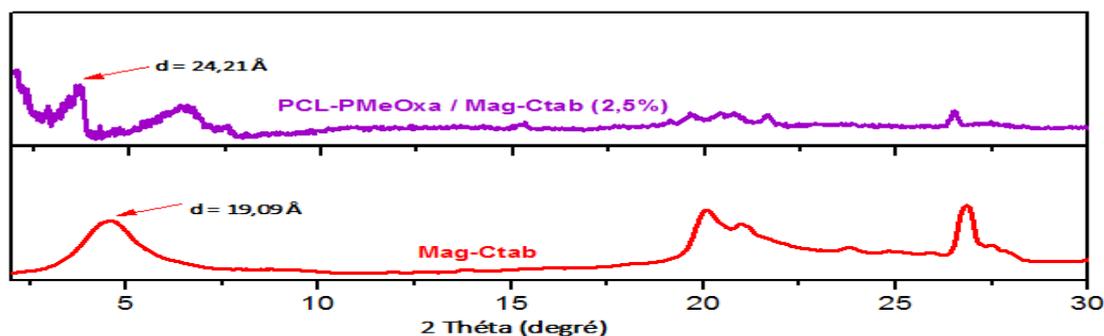


Figure II. 12. Spectre des diffractogrammes DRX de la Mag-Ctab et PCL- PMeOxa / Mag-Ctab Nano-biocomposites (2,5 % en poids).

De surcroît, les diffractogrammes DRX de la Mag-Ctab, PCL/Mag-Ctab, PCL- PMeOxa / Mag-Ctab et ceux de PCL-P(γ -Ph-CL) /Mag-Ctab (**figure II.13**) révèlent une augmentation considérable de la distance interfoliaire de PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab et du PCL-PMeOxa / Mag-Ctab. Comparé à celles de Mag-Ctab et du nano-biocomposite homopolymère PCL / Mag-Ctab, ce qui nous permet de penser que le degré de la distance interfoliaire relatif à la Mag-Ctab a été influencé par l'extension de la longueur de chaîne et le poids moléculaire des copolymères PCL-P(γ -Ph-CL) et PCL-PMeOxa. Et cela a engendré son gonflement additionnel par rapport à l'insertion de l'homopolymère tout seul (PCL).

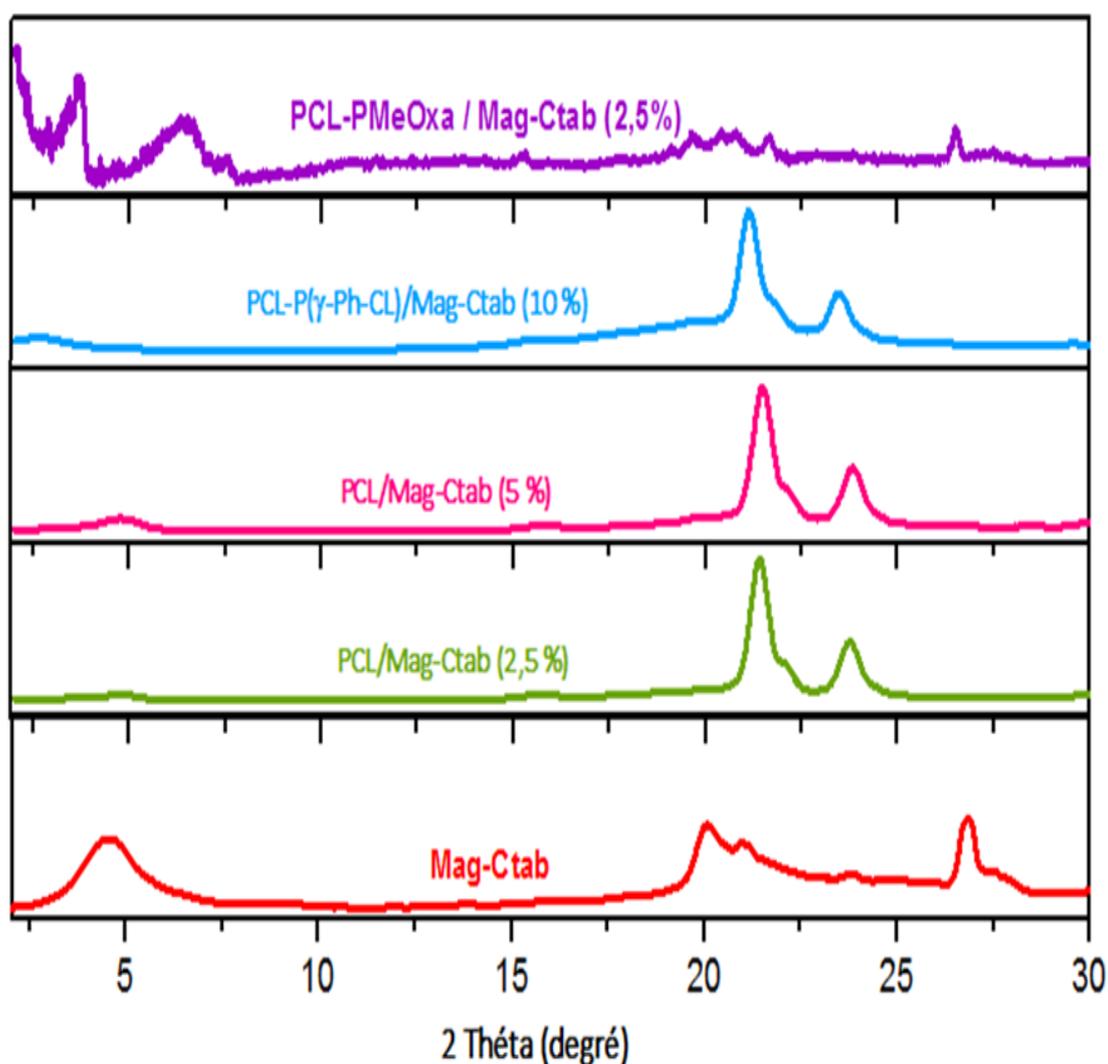


Figure II. 13. Spectre des diffractogrammes DRX de la Mag-Ctab, PCL / Mag-Ctab (2,5 % et 5 % en poids), PCL-P(γ -Ph-CL) /Mag-Ctab (10 % en poids) et PCL- PMeOxa / Mag-Ctab (2,5 % en poids) Nano-biocomposites.

6.1.4) Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le comportement de stabilité thermique des nano-biocomposites PCL-PMeOxa / Mag a été étudié par l'analyse thermogravimétrique (TGA), réalisée dans des conditions d'atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10 °C/min et de la température ambiante jusqu'à 800 °C.

La **figure II.14** représente la perte de poids des nano-biocomposites de différentes proportions en Mag (2,5 % et 5 % poids).

Les résultats de l'ATG ont montré que tous les échantillons de PCL-PMeOxa/Mag se sont dégradés en trois étapes principales dans la plage de température de 130 à 800 °C (**figure II.14**). En se focalisant sur la composition des nano-biocomposites, nous attribuons la première étape de décomposition observée entre 130°C et 220°C à le tensioactif Ctab, l'évaporation d'eau, solvant résiduel et aux oligomères. Une deuxième étape comprise entre 220-370 °C est due à la dégradation des chaînes PCL, suivie de la décomposition des chaînes PMeOxa de 370 °C à 480 °C.

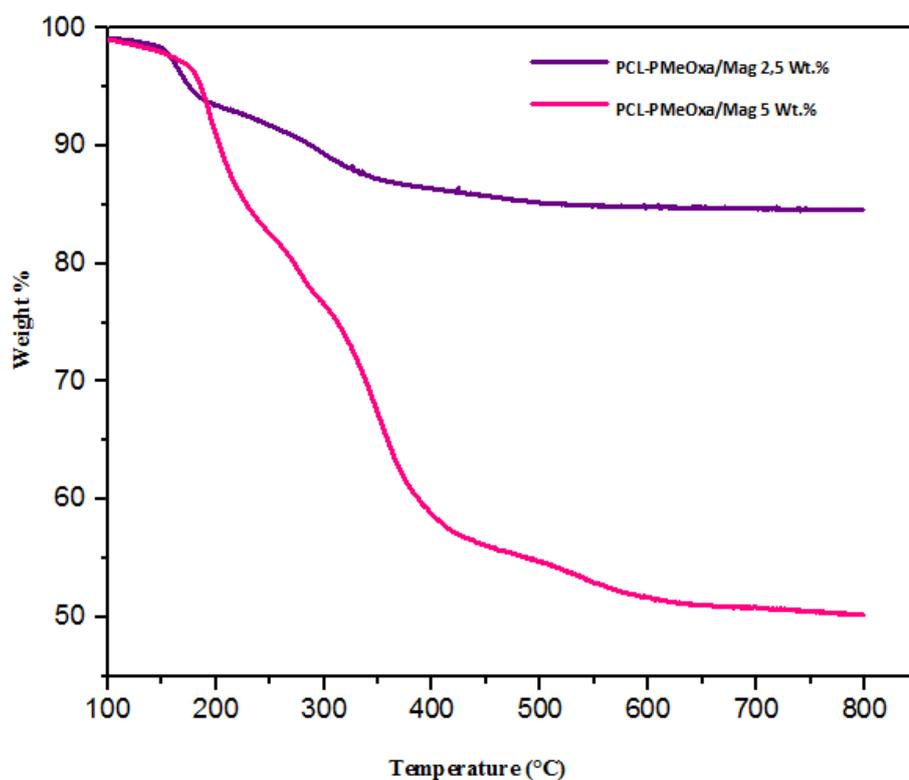


Figure II. 14. Courbes thermogravimétriques des nano-biocomposites PCL-PMeOxa/Mag-Ctab avec différentes quantités de Mag-Ctab.

Le **tableau II.3** rassemble les températures de décomposition (T_{decomp}) du PCL-PMeOxa /Mag-Ctab nano-biocomposites à différentes fractions de poids calculées ($T_{\text{début}}$ à 15%, $T_{\text{point médian}}$ à 27% et T_{max} à 7% de perte de poids).

En comparant les températures de décompositions désignées à PCL-PMeOxa / Mag préparés avec différents teneurs en Maghnite organophile, On peut constater que les trois principales températures de dégradation se sont déplacées de manière significative vers une température plus élevée en augmentant la charge d'argile. Ces résultats impliquent l'effet important de l'utilisation des nanoparticules de type Mag-Ctab dans l'amélioration de la stabilité thermique et les propriétés barrière des copolymères [26], [39]–[42].

Tableau II. 3. Propriétés thermiques du nanocomposite PCL-PMeOxa /Mag-Ctab.

| Nanocomposites | Mag-Ctab (Wt.%) | La perte de poids | | |
|------------------|-----------------|-------------------------------|---------|--------|
| | | Temperature (°C) ^a | | |
| | | 15 Wt.% | 27 Wt.% | 7 Wt.% |
| PCL-PMeOxa/Mag 5 | 2.5 | 166 | 296 | 460 |
| PCL-PMeOxa/Mag 6 | 5 | 169 | 303 | 470 |

^a Déterminé par analyse ATG

6.1.5) Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La dispersion des feuilles d'argile est une clé fondamentale pour promouvoir les caractéristiques d'élaboration des nanocomposites [41].

La **figure II.15** montre des micrographes MEB obtenues à haute résolution des nanocomposites PCL / Mag (2,5 % en poids), PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag et PCL-PMeOxa / Mag (5 % en poids). Les micrographes MEB indiquent les morphologies de surfaces des nano-biocomposites et l'état de dispersion de Mag dans les matrices PCL, PCL-P(γ -Ph-CL) et PCL-PMeOxa, respectivement [**figure II.15 (a, b, c)**]. Par conséquent, les nano-biocomposites obtenus par polymérisation in situ et photopolymérisation possèdent une surface de couleur gris foncé plus lisse due à la présence du PCL, PCL-P(γ -Ph-CL) et PCL-PMeOxa, qui recouvrent les lamelles de Maghnite disposé sous forme des lignes claires.

En outre, les clichés MEB ont révélé que les nano-biocomposites PCL / Mag et PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag possèdent un état exfolié partiel et totale, respectivement de l'argile organophile avec une dispersion remarquable dans les matrices correspondantes. Par contre le nano-biocomposite PCL-PMeOxa / Mag obtenu avec 5 % en poids de Mag-Ctab présente une structure intercalée.

Ces résultats ont confirmé la bonne dispersion de la Maghnite organo-modifiée dans la matrice des différents polymères synthétisés. Ils ont également mis en évidence la caractérisation DRX effectuée précédemment.

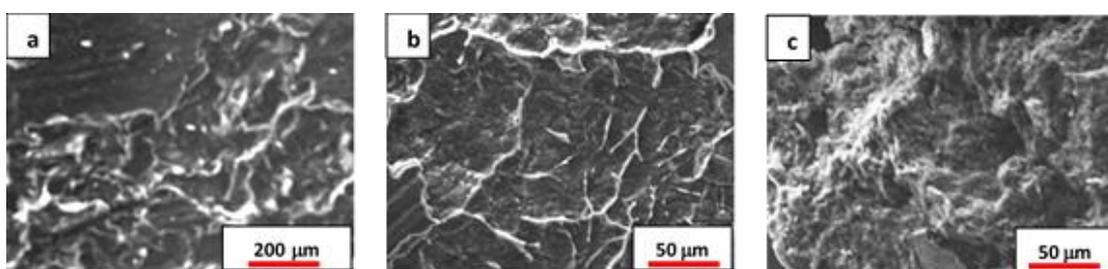


Figure II. 15. Images MEB des nano-biocomposites PCL /Mag (2,5 % en poids) (a), (b) PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag, and (c) PCL-PMeOxa/Mag (5 % en poids).

7) BIODEGRADATION DU PCL-P- γ -Ph-CL / Mag-Ctab et PCL-PMeOxa /Mag-Ctab NANO-BIOCOMPOSITES PAR *Bacillus Subtilis*

7.1) En milieu solide (sels minéraux)

L'examen visuel des deux nanocomposites étudiées (**figure 16.a et figure 16.b**) nous indique la présence de croissance bactérienne à la surface des milieux de culture pauvre en source carbonée. Ce constat nous indique la bio assimilation de des deux nanocomposites par le microorganisme étudié.

En comparant les deux échantillons, on constate que le *Bacillus SUBTILIS* se développe nettement bien sur le PCL-PMeOxa / Mag-Ctab (**figure II.16 (b)** en 15 jours) et cela par une invasion complète de la surface du milieu de culture, tandis que sur le PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab (**figure II.16 (a)** en 15 jours) une croissance bactérienne moins importante est observée.

De ce fait, on déduit que le PCL-PMeOxa / Mag-Ctab est facilement dégradé que le PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab.

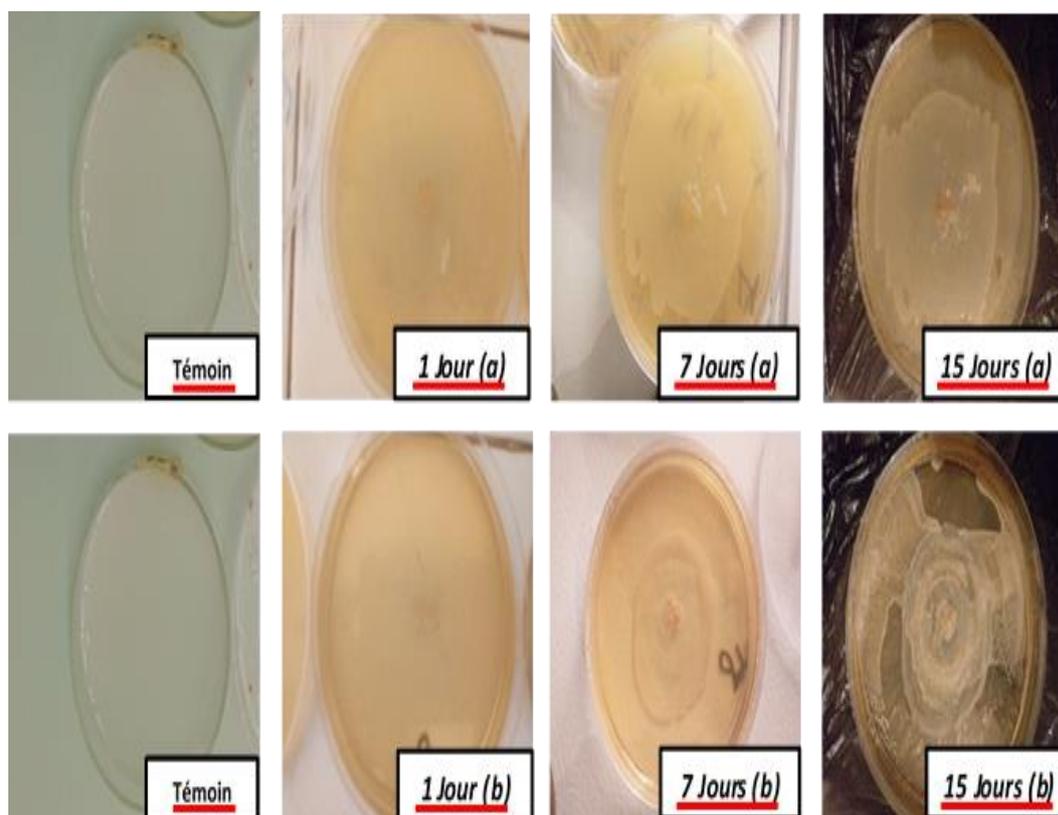


Figure II. 16. Images de biodégradation des échantillons PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab : (a) et PCL-PMeOxa /Mag-Ctab : (b) nano-biocomposites par les bactéries *Bacillus subtilis* pendant 15 jours.

7.2) En milieu liquide

Les données de l'étude de la croissance cellulaire du *Bacillus subtilis* (figure II.17) en présence des deux nanocomposites cités là-dessus, concordent parfaitement avec l'examen sur le milieu solide, on remarque que la courbe de croissance bactérienne en présence du PCL-PMeOxa / Mag-Ctab est hautement élevée par rapport à celle du PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab.

On suppose que ce retardement peut être lié à la nature hydrophobe du copolymère PCL-P(γ -Ph-CL) contrairement au PCL-PMeOxa doté d'un caractère hydrophile de par la présence du fragment PMeOxa.

Après 7 jours de lancement de l'expérience les taux de biomasse affichées par le PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab et le PCL-PMeOxa /Mag-Ctab sont respectivement $1.43.10^8$ UFC/ml et $1.56.10^8$ UFC/ml. Ces valeurs augmentent exponentiellement jusqu'au 21^{ème} jour à $1.87.10^8$ UFC/ml et $2.57.10^8$ UFC/ml.

Ensuite le *Bacillus SUBTILIS* entre dans une phase stationnaire caractérisée par l'arrêt de dédoublement cellulaire et qui est maintenue jusqu'à la fin de l'expérience.

Par conséquent, les deux nanocomposites étudiées ont montré une détérioration très significative en raison du rôle catalytique important de l'argile dans la promotion de la dégradation des mélanges [43], [44].

La présence des groupements hydroxyles terminaux de l'argile organo-modifiée augmente considérablement l'hydrophilie des composites en favorisant la diffusion de la bactérie à l'intérieur du mélange, afin de détruire les liaisons vulnérables du squelette, notamment les liaisons esters par la sécrétion d'enzymes permettant l'assimilation du substrat.

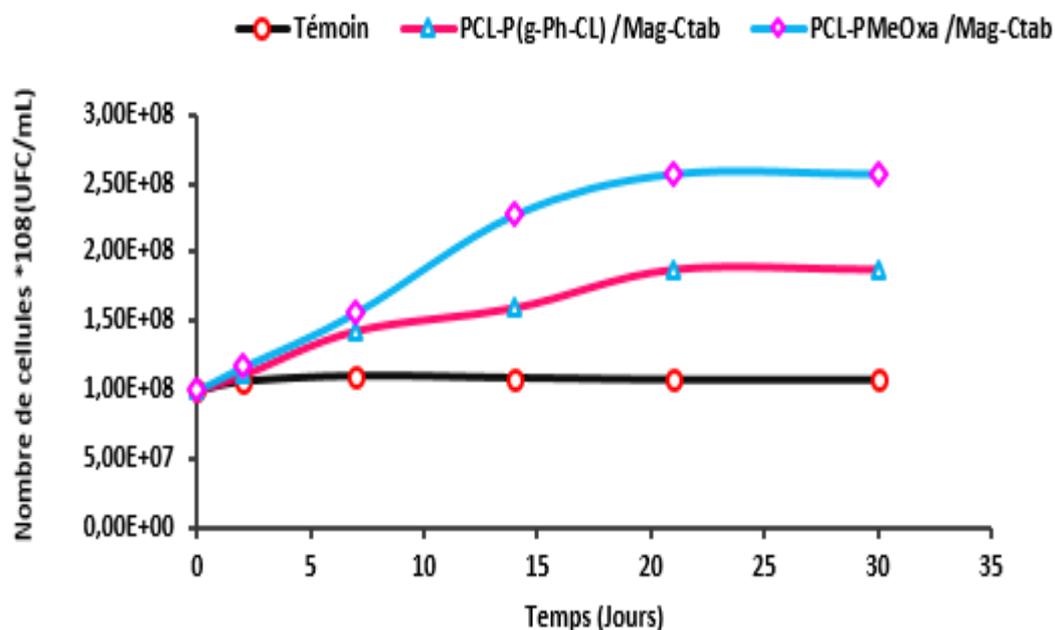


Figure II. 17. Évaluation de la croissance bactérienne de *Bacillus subtilis* seul et en présence des nano-biocomposites PCL-P- γ -Ph-CL / Mag-Ctab et PCL-PMeOxa /Mag-Ctab pendant 30 jours.

8) CONCLUSION

En conclusion, une série de nano-biocomposites PCL / Mag, PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag et PCL-PMeOxa / Mag à différentes charges d'argile ont été synthétisés via des polymérisations cationiques in situ de caprolactones et catalysées par l'Octanoate d'étain. Ce travail a porté sur la valorisation de l'argile algérienne écologique « Maghnite » utilisée comme une nanocharge dans l'élaboration des matériaux biocomposites polyesters aliphatiques / argile organophile. Dans cette optique, la Mag-Na⁺ a été modifié par une réaction d'échange d'ions avec un cation ammonium quaternaire (Ctab) afin d'augmenter la distance intercalaire et de favoriser l'intercalation ou l'exfoliation des chaînes polymères. Les polyesters aliphatiques et les nano-biocomposites ont été caractérisés par des analyses FTIR, XRD, RMN-H¹, GPC, MEB, et ATG.

Les résultats de la RMN-H¹ indiquent que la polymérisation des monomères a été réalisée et confirmée par les principales bandes de déplacement chimique de différents protons correspondant aux chaînes croissantes des polyesters aliphatiques.

L'analyse FTIR confirme le succès du processus d'organo-modification de la maghnite de sodium par l'apparition des bandes $-CH_2$ et $-CH_3$ attribuées aux cations Cétyle triméthyl ammonium avec la disparition du pic d'absorption attribué aux groupes OH de l'eau présente dans les galeries de maghnite. Et montre également les principales bandes caractéristiques des groupement fonctionnels correspondant aux structures de PCL / Mag, PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag, et PCL-PMeOxa / Mag nano-biocomposites.

L'analyse DRX a montré que la préparation des nanocomposites PCL/Mag intercalés et exfoliés, PCL-co-P(γ -Ph-CL) / Mag et PCL-PMeOxa / Mag est relativement dépendante de la quantité de charge d'argile utilisée. Cela reflète l'importance impressionnante de l'utilisation de la copolymérisation pour améliorer les propriétés de gonflement de l'espace interfoliaire de la maghnite organophile.

La micrographie MEB affirme la dispersion efficace et homogène de la matrice de chaînes de polymères dans les couches de maghnite organo-modifiée.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique montrent que les températures de décomposition des échantillons de PCL / Mag, PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag et PCL-PMeOxa / Mag ont augmenté avec la quantité de Mag. On en déduit que le degré thermique de résistance des polymères a été amélioré par l'ajout de Mag-Ctab. De plus, les rendements les plus excellents ont été obtenus à une faible quantité d'argile. Cela peut être dû à une diffusion substantielle des monomères dans les galeries des argiles organiques.

Enfin, les résultats de la biodégradation selon l'examen visuel (zone claire) et l'évaluation de la croissance bactérienne, affirment l'affinité et la bio-assimilation facile du PCL-P- γ -Ph-CL / Mag-Ctab et PCL-PMeOxa /Mag-Ctab par *Bacillus subtilis* en utilisant les substrats de dégradation comme une seule source d'énergie. Dans l'ensemble, les nano-biocomposites préparés étaient exceptionnellement bien biodégradables et pourraient avoir des applications intéressantes dans les secteurs environnementaux et biomédicaux.

9) REFERENCES

- [1] M. Funabashi, F. Ninomiya, and M. Kunioka, "Biodegradation of polycaprolactone powders proposed as reference test materials for international standard of biodegradation evaluation method," *J. Polym. Environ.*, vol. 15, no. 1, pp. 7–17, 2007.
- [2] P. B. Messersmith and E. P. Giannelis, "Synthesis and barrier properties of poly(ϵ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 33, no. 7, pp. 1047–1057, 1995.
- [3] B. P. Nair, M. Sindhu, and P. D. Nair, "Polycaprolactone-laponite composite scaffold releasing strontium ranelate for bone tissue engineering applications," *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 143, pp. 423–430, 2016.
- [4] G. S. and E. C. M. Vert, J. Feijen, A. Albertsson, "BIODEGRADABLE POLYMERS AND PLASTICS," *R. Soc. Chem. Spec. Publ.*, vol. 109, pp. 1–10, 1991.
- [5] N. I. WH Hoidy, MB Ahmad, EAJ Al-Mulla, "Preparation and characterization of polylactic acid/polycaprolactone clay nanocomposites," *J. Appl. Sci. 10(2)97-106,2010*, vol. 31, no. 3, pp. 94–99, 2010.
- [6] J. Ahmed, G. Luciano, I. Schizzi, Y. A. Arfat, S. Maggiore, and T. L. Arockia Thai, "Non-isothermal crystallization behavior, rheological properties and morphology of poly(ϵ -caprolactone)/graphene oxide nanosheets composite films," *Thermochim. Acta*, vol. 659, no. November 2017, pp. 96–104, 2018.
- [7] H. Peng, Y. Han, T. Liu, W. C. Tjiu, and C. He, "Morphology and thermal degradation behavior of highly exfoliated CoAl-layered double hydroxide/polycaprolactone nanocomposites prepared by simple solution intercalation," *Thermochim. Acta*, vol. 502, no. 1–2, pp. 1–7, 2010.
- [8] Y. Y. Mustafa Arslan, Mehmet Atilla Tasdelen, Tamer Uyar, "Poly(epsilon caprolactone)/clay nanocomposites via host-guest chemistry," *Eur. Polym. J.*, vol. 71, pp. 259–267, 2015.

- [9] N. Embarek, N. Sahli, and M. Belbachir, "Preparation and characterization of poly(3-glycidoxypropyltrimethoxysilane) nanocomposite using organophilic montmorillonite clay (Mag-cetyltrimethylammonium)," *J. Compos. Mater.*, 2019.
- [10] Q. H. Zeng, D. Z. Wang, A. B. Yu, and G. Q. Lu, "Synthesis of polymer-montmorillonite nanocomposites by in situ intercalative polymerization," *Nanotechnology*, vol. 13, no. 5, pp. 549–553, 2002.
- [11] A. Kiersnowski and J. Pięłowski, "Polymer-layered silicate nanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone)," *Eur. Polym. J.*, vol. 40, no. 6, pp. 1199–1207, 2004.
- [12] G. Gorrasi, M. Tortora, V. Vittoria, G. Galli, and E. Chiellini, "Transport and mechanical properties of blends of poly(ϵ -caprolactone) and a modified montmorillonite-poly(ϵ -caprolactone) nanocomposite," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 40, no. 11, pp. 1118–1124, 2002.
- [13] R. Pucciariello *et al.*, "Phase Behavior of Modified Montmorillonite– Poly(ϵ -caprolactone) Nanocomposites," pp. 1321–1332, 2003.
- [14] A. Kassa, A. Benhamida, M. Kaci, and S. Bruzaud, "Effects of montmorillonite, sepiolite, and halloysite clays on the morphology and properties of polycaprolactone bionanocomposites," *Polym. Polym. Compos.*, 2019.
- [15] L. G. Bakre, J. I. Sarvaiya, and Y. K. Agrawal, "Synthesis, Characterization, and Study of Drug Release Properties of Curcumin from Polycaprolactone /Organomodified Montmorillonite Nanocomposite," *J. Pharm. Innov.*, vol. 11, no. 4, pp. 300–307, 2016.
- [16] M. D. Bénédicte lepoittevin, "Poly(1-caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties," vol. 43, 2002.
- [17] M. Kawasumi, N. Hasegawa, A. Usuki, and A. Okada, "Liquid crystal/clay mineral composites," *Appl. Clay Sci.*, vol. 15, no. 1–2, pp. 93–108, 1999.

- [18] D. C. W. Erin Pavlacky, "Polymer/clay nanocomposite plasticization: Elucidating the influence of quaternary alkylammonium organic modifiers," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 129, no. 1, pp. 324–333, 2012.
- [19] Y. Y. CAGATAY ALTINKOK, TAMER UYAR, MEHMET ATILLA TASDELEN, "In situ synthesis of polymer/clay nanocomposites by type II photoinitiated free radical polymerization," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 49, no. 16, pp. 3658–3663, 2011.
- [20] R. B. A. Di Gianni, E. Amerio, O. Monticelli, "Preparation of polymer/clay mineral nanocomposites via dispersion of silylated montmorillonite in a UV curable epoxy matrix," *Appl. Clay Sci.*, vol. 42, no. 1–2, pp. 116–124, 2008.
- [21] Z. Salmi, K. Benzarti, and M. M. Chehimi, "Diazonium cation-exchanged clay: An efficient, unfrequented route for making clay/polymer nanocomposites," *Langmuir*, vol. 29, no. 44, pp. 13323–13328, 2013.
- [22] I. Bayram, A. Oral, and K. Şirin, "Synthesis of poly(cyclohexene oxide)-montmorillonite nanocomposite via in situ photoinitiated cationic polymerization with bifunctional clay," *J. Chem.*, vol. 2013, 2013.
- [23] N. N. Herrera, J. M. Letoffe, J. L. Putaux, L. David, and E. Bourgeat-Lami, "Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites," *Langmuir*, vol. 20, no. 5, pp. 1564–1571, 2004.
- [24] G. Jimenez, N. Ogata, H. Kawai, and T. Ogihara, "Structure and thermal/mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone)-clay blend," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 64, no. 11, pp. 2211–2220, 1997.
- [25] A. Harrane and M. Belbachir, "Synthesis of biodegradable polycaprolactone/montmorillonite nanocomposites by direct in-situ polymerization catalysed by exchanged clay," *Macromol. Symp.*, vol. 247, pp. 379–384, 2007.
- [26] M. Arslan, M. A. Tasdelen, T. Uyar, and Y. Yagci, "Poly(ϵ -caprolactone)/clay nanocomposites via host-guest chemistry," *Eur. Polym. J.*, vol. 71, pp. 259–267, 2015.

- [27] M. B. Ahmed Yahiaoui, Aïcha Hachemaoui, "Synthesis of Hydrosoluble Polymers of Oxazoline Using Maghnite-H as Catalyst," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 21, no. 7, pp. 449–456, 2006.
- [28] M. S. Lakshmi, B. Narmadha, and B. S. R. Reddy, "Enhanced thermal stability and structural characteristics of different MMT-Clay/epoxy-nanocomposite materials," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 1, pp. 201–213, 2007.
- [29] Y. W. Chen-Yang, W. S. Wang, J. C. Tang, Y. W. Wu, and H. S. Chen, "Novel flame retardant epoxy/clay nanocomposites prepared with a pre-ground phosphorus-containing organoclay," *J. Mater. Res.*, vol. 23, no. 6, pp. 1618–1630, 2008.
- [30] K. Jlassi, M. Benna-Zayani, M. M. Chehimi, and Y. Yagci, "Efficient photoinduced in situ preparation of clay/poly(glycidyl methacrylate) nanocomposites using hydrogen-donor silane," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 53, no. 6, pp. 800–808, 2015.
- [31] C. Bouabida, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, and A. M. Benkouider, "Synthesis and characterization of intercalated conducting polymers into modified clay," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 7, no. 11, pp. 4129–4135, 2016.
- [32] M. Ilsouk *et al.*, "Bionanocomposites poly(ϵ -caprolactone)/organomodified Moroccan beidellite clay prepared by in situ ring opening polymerization: Characterizations and properties," *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 54, no. 4, pp. 201–210, 2017.
- [33] V. Krupskaya *et al.*, "The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites," *Appl. Clay Sci.*, vol. 172, no. February, pp. 1–10, 2019.
- [34] A. Kenane *et al.*, "Synthesis and characterization of conducting aniline and o-anisidine nanocomposites based on montmorillonite modified clay," *Appl. Clay Sci.*, vol. 184, no. August 2019, p. 105395, 2020.
- [35] A. M. B. Leila Mouacher, Ahmed Yahiaoui, Aicha Hachemaoui, Abdelkader Dehbi, "Organoclay/conjugated polymer nanocomposites: structural, thermal,

- and electrical properties,” *Colloid Polym Sci*, pp. 1–10, 2021.
- [36] Z. Cherifi, B. Boukoussa, A. Zaoui, M. Belbachir, and R. Meghabar, “Structural, morphological and thermal properties of nanocomposites poly(GMA)/clay prepared by ultrasound and in-situ polymerization,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 48, pp. 188–198, 2018.
- [37] X. Deng, M. Yuan, X. Cao, and X. Li, “Polymerization of lactides and lactones, 8: Study on the ring-opening polymerization of 3-phenyl- ϵ -caprolactone and 5-phenyl- ϵ -caprolactone,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 202, no. 11, pp. 2417–2424, 2001.
- [38] M. Yuan, X. Li, Y. Liu, and X. Deng, “Polymerization of lactides and lactones, 9: Synthesis and characterization of novel random copolyesters containing 5-phenyl- ϵ -caprolactone units,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 202, no. 4, pp. 546–552, 2001.
- [39] A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, and J. R. Banerjee, “Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement,” *Thermochim. Acta*, vol. 453, no. 2, pp. 75–96, 2007.
- [40] T. Wu, T. Xie, and G. Yang, “Preparation and characterization of poly(ϵ -caprolactone)/Na⁺-MMT nanocomposites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 45, no. 3, pp. 105–110, 2009.
- [41] S. Kumar, A. Mishra, and K. Chatterjee, “Effect of organically modified clay on mechanical properties, cytotoxicity and bactericidal properties of poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites,” *Mater. Res. Express*, vol. 1, no. 4, 2015.
- [42] P. J. M. Bouten, K. Lava, J. C. M. Van Hest, and R. Hoogenboom, “Thermal properties of methyl ester-containing poly(2-oxazoline)s,” *Polymers (Basel)*, vol. 7, no. 10, pp. 1998–2008, 2015.
- [43] Q. Zhou and M. Xanthos, “Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactides,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 93, no. 8, pp. 1450–1459, 2008.

- [44] A. S. Abreu, M. Oliveira, and A. V. Machado, “Effect of clay mineral addition on properties of bio-based polymer blends,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 104, pp. 277–285, 2015.

CHAPITRE III.

***SYNTHESE ET CARACTERISATION DE
PMA-g-PCL HYDROGEL***

1) INTRODUCTION

Au cours des dernières années, les biomatériaux ont suscité un grand intérêt et ont fait l'objet de nombreuses recherches scientifiques. Parmi les différentes classes de biomatériaux, les hydrogels représentent les matériaux polymères les plus utilisés en biotechnologie et en médecine en raison de leur excellente biocompatibilité et de leurs grandes propriétés accordables [1]–[3].

En outre, une attention considérable a été accordée aux hydrogels sensibles aux stimuli environnementaux pour leur réponse intelligente aux systèmes de stimuli environnementaux, comprenant des stimuli physiques comme la température, le champ électrique, le solvant, la lumière, la pression, le son et les champs magnétiques, ainsi que des stimuli chimiques ou biochimiques comme les ions, le pH et les phénomènes de détection moléculaire spécifiques [3]–[6]. L'avantage de ces hydrogels intelligents est leur biocompatibilité avec les systèmes biologiques [7], [8].

Le poly(ϵ -caprolactone) (PCL) a récemment pris de la vigueur dans le domaine des biomatériaux intelligents en raison de ses nombreuses propriétés intéressantes telles que sa biodégradabilité, sa haute biocompatibilité et ses bonnes propriétés mécaniques, rhéologiques et viscoélastiques [9]–[11]. Ce polyester aliphatique semi-cristallin biocompatible a été utilisé dans de multiples applications biomédicales et environnementales, comme prothèses, bandages, ou matrice de libération contrôlée pour des principes actifs (ex. médicaments, pesticides) [10], [12]; et également utilisé dans des matériaux d'emballage [13], [14].

Cependant, le principal inconvénient de l'utilisation du poly(ϵ -caprolactone) (PCL) est son caractère hydrophobe et sa forte cristallinité, contrairement aux autres polyesters aliphatiques.

Une stratégie pour résoudre ce problème consiste à préparer des réseaux de polymères par la copolymérisation et/ou la fonctionnalisation de la poly(ϵ -caprolactone) avec des monomères hydrophiles [14], [15]. En outre, la poly caprolactone peut être hydrolysée en raison de la présence de liaisons ester aliphatiques dans son squelette. L'introduction de fragments hydrophiles tels que des amines, des hydroxyles et des carboxyles dans la structure du polymère améliore davantage la biodégradation [16]–[18].

Plusieurs polymères avec des groupes fonctionnels polymérisables spécifiques, généralement appelés macromonomères, ont été synthétisés comme des précurseurs des copolymères à bloc, greffés et en étoile, ou des polymères de réseaux réticulés [19]–[21].

La méthode la plus commune pour préparer des réseaux de PCL est la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) du monomère ϵ -caprolactone, qui est ensuite fonctionnalisé avec des groupes fonctionnels acrylate ou méthacrylate [15]. L'objectif global de l'introduction de ces fonctions acrylate dans une structure polymère est d'obtenir une polymérisation ou une copolymérisation ultérieure des doubles liaisons conduisant à la réalisation de réseaux ou de copolymères greffés [15], [22]–[24].

En général, les macromonomères à base de poly(ϵ -caprolactone) (PCL) peuvent être catalysés en utilisant des composés organométalliques tels que Octanoate stanneux ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), l'isopropoxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OiPr})_3$) et des catalyseurs organiques [25]. Néanmoins, l'utilisation de ces types d'initiateurs et de catalyseurs cationiques peut ne pas être convenable dans toutes les situations, comme dans les applications biomédicales. En effet, leurs produits dérivés sont toxiques et non respectueux de l'environnement (étain, aluminium, chrome, mercure, etc.) et les mécanismes de synthèses sont compliqués [26]. Ainsi que de leur difficulté à être séparés et éliminés [27].

Depuis plusieurs années, un effort important a été consacré à la recherche d'une voie de polymérisation écologique en utilisant des catalyseurs hétérogènes insolubles à base d'argile. En raison de leur compatibilité avec l'environnement, leur faible coût, leur sélectivité, leur stabilité thermique et leur recyclabilité [27], [28]. Plus particulièrement, l'argile montmorillonite algérienne à échange de protons, connue sous le nom de Maghnite- H^+ (**diagramme III.1**), est l'un des catalyseurs les plus largement étudiés et utilisés pour la polymérisation cationique de plusieurs monomères vinyliques et hétérocycliques [29], [30]–[32].

Dans ce chapitre, notre principal objectif est de développer un hydrogel biodégradable (PMA-g-PCL) à base de poly(ϵ -caprolactone) (PCL) bifonctionnel. Le macromonomère PCL a été préparé suite à la polymérisation par ouverture de cycle de la ϵ -caprolactone avec l'anhydride méthacrylique et catalysée par l'argile protonée

(Mag-H⁺). Pour obtenir un PCL fonctionnalisé aux deux extrémités de la chaîne par un groupe méthacrylique qui est capable de s'auto-réticuler.

Dans un premier temps, l'étude cinétique et le mécanisme de polymérisation ont été discutés. Puis, la structure du macromonomère a été caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-H¹), résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN-C¹³) ainsi que spectroscopie UV. Le réseau PMA-g-PCL a été préparé par polymérisation radicalaire thermique des macromonomères PCL α,ω - bis-insaturés obtenus. La structure du réseau a ensuite été analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Et en dernier lieu, le comportement de gonflement, les propriétés thermiques et l'efficacité de la biodégradation de l'hydrogel PMA-g-PCL ont été discutés en détail.

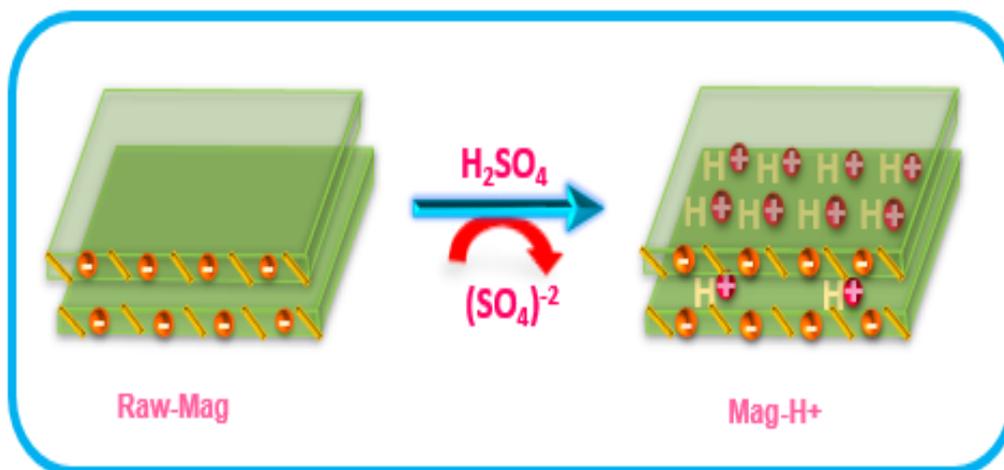


Diagramme III. 1. Activation de la maghnite brute par un processus d'échange d'acide.

2) SYNTHÈSE DE α,ω -BISINSATURÉ PCL MACROMONOMÈRE

Les macromonomères α,ω -bisinsaturé PCL ont été obtenus par la polymérisation cationique par ouverture de cycle de ϵ -caprolactone, Comme le montre le schéma III.1.

Le processus de synthèse est décrit en détail dans la partie expérimentale.

On a procédé à différents modes opératoires de synthèse du PCL macromonomère afin d'optimiser les conditions de polymérisation.

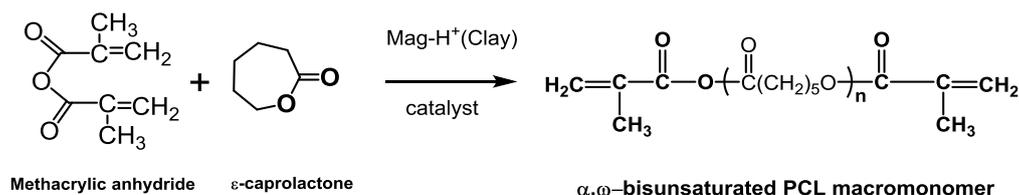


Schéma III. 1. Synthèse de α, ω -bisinsaturé PCL macromonomère.

3) SYNTHÈSE DU PMA-g-PCL HYDROGEL

L'hydrogel PMA-g-PCL a été préparé par la polymérisation radicalaire à haute température en solution, conformément au diagramme III.2.

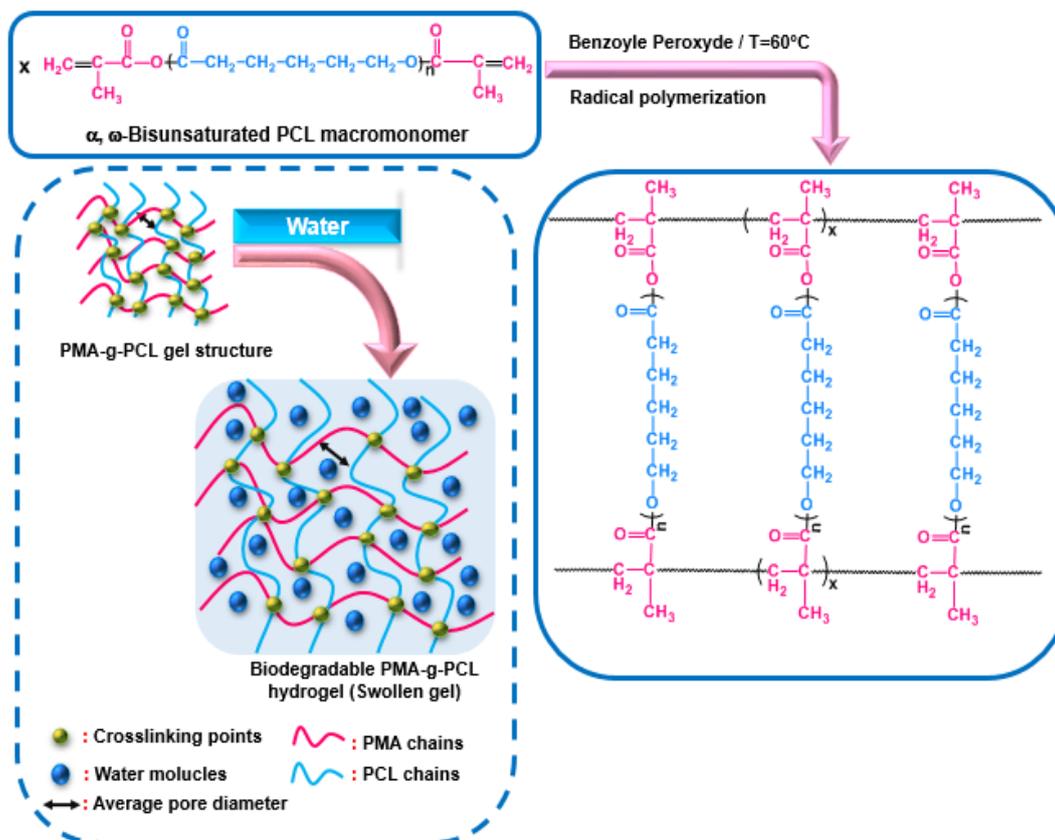


Diagramme III. 2. Préparation du PMA-g-PCL Hydrogel.

4) ETUDE CINÉTIQUE

Des expériences préliminaires ont été menées pour examiner l'effet de différents facteurs (catalyseur, température, temps de réaction et proportion d'initiateur) sur le processus de polymérisation et le rendement des macromonomères de PCL.

4.1) Effet de la quantité de Mag-H⁺

La **figure III.1** montre l'effet de la Maghnite-H⁺ en utilisant différents pourcentages en poids (2.5, 5, 7.5, et 10%). Le rendement des macromonomères a augmenté avec une augmentation de la quantité de Mag-H⁺. Cela est probablement lié à la quantité de "sites actifs initiateurs" responsables de la croissance de la polymérisation en chaîne, qui est proportionnelle à la proportion de catalyseur utilisée. La comparaison de ce résultat avec ceux des autres études confirme l'effet de l'utilisation de la Maghnite-H⁺ comme catalyseur cationique [29], [32]–[38].

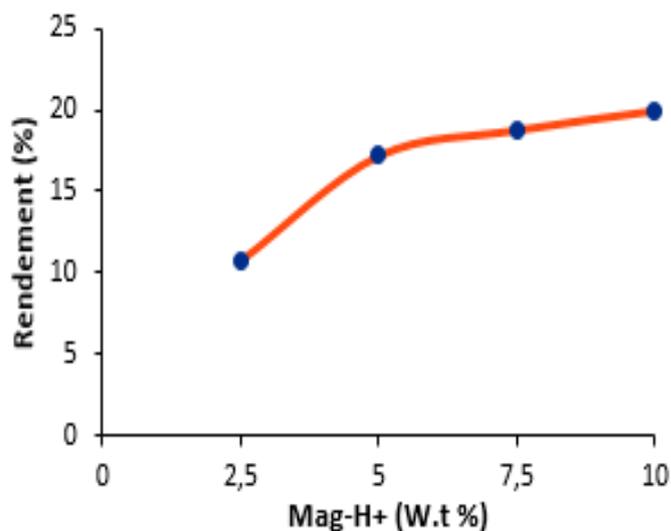


Figure III. 1. Effet de la quantité de Mag-H⁺ sur le rendement des macromonomères PCL.

4.2) Effet de la température

La **figure III.2** représente la courbe d'évolution du rendement en fonction de la température. Comme on peut le constater, la température de polymérisation a un impact significatif sur la conversion du PCL bisinsaturé, le rendement augmente avec la température et atteint des valeurs maximales à 75°C. Suite à ces résultats, les polymérisations suivantes ont été effectuées à cette température.

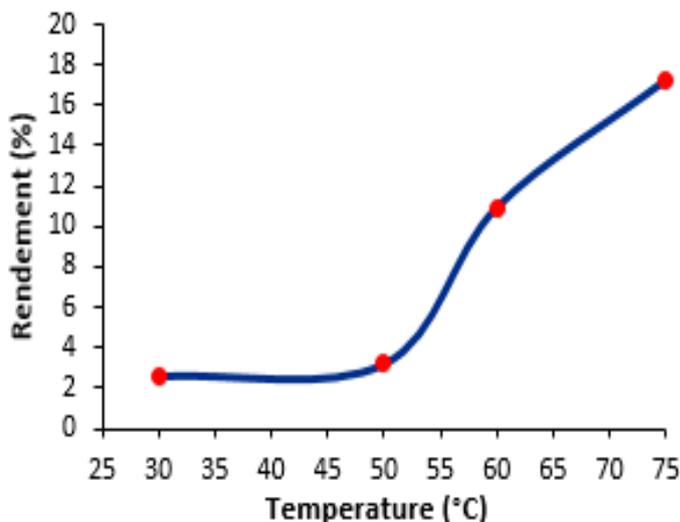


Figure III. 2. Effet de la température sur le rendement des macromonomères PCL.

4.3) Effet du temps de réaction

Selon la **figure III.3**, le rendement augmente avec le temps de polymérisation et atteint un maximum après 24 h. On peut observer que, dans un premier temps, le taux de polymérisation augmente très modérément ce qui peut être considéré comme une période d'initiation (entre 4 et 8 heures). Après cette période, l'étape de propagation se déroule et le processus de polymérisation s'accélère fortement pour atteindre un maximum de 16,93 % en 24 heures à 75°C.

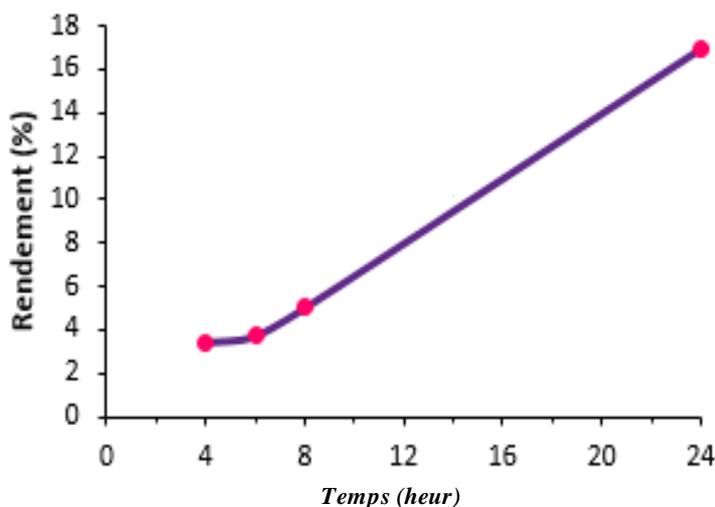


Figure III. 3. Effet du temps de réaction sur le rendement des macromonomères PCL bisinsaturé.

4.4) Effet de la quantité d'anhydride méthacrylique

La **figure III.4** révèle que l'utilisation de l'anhydride méthacrylique avec différentes teneurs dans la synthèse du α,ω -bisinsaturé PCL est essentielle pour le processus d'initiation. Et son influence indique que l'utilisation d'une quantité élevée d'anhydride méthacrylique conduit à une augmentation du rendement des macromonomères de PCL. Cela signifie que la présence d'une petite concentration de monomères augmente le site actif et procède plus rapidement à la croissance des chaînes. Ce résultat est en cohérence avec d'autres études [32], [36], [38], [39].

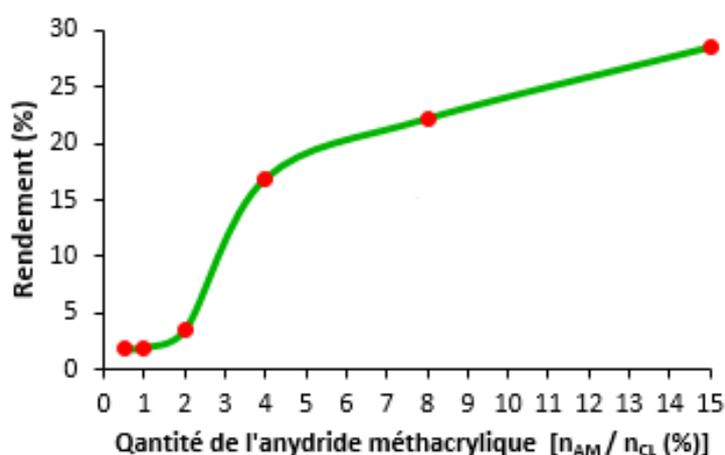


Figure III. 4. Effet de la quantité d'anhydride méthacrylique sur le rendement de macromonomères PCL.

5) CARACTERISATION DE LA MAGHNITE (Mag-H⁺)

5.1) Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF

L'étude FT-IR a été réalisée pour identifier les caractéristiques structurales du catalyseur préparé. La **figure III. 5** montre que les spectres FTIR de la Mag brut et Mag-H⁺ ont des caractéristiques similaires. Les pics intenses à 990cm⁻¹ et 1003 cm⁻¹ correspondent à la bande de vibration Si-O d'étirement hors plan, les bandes à 450cm⁻¹ et 520cm⁻¹ rapportent les bandes de vibration de déformation Si-O-Si et Si-O-Al, respectivement. Les faibles bandes à 916 cm⁻¹ et 3623 cm⁻¹ sont caractéristiques du groupe hydroxyle (Al-Al-OH coordonné à la couche octaédrique). Les molécules d'eau piégées peuvent être identifiées par la bande d'étirement situé à 3480cm⁻¹ et à 1743cm⁻¹ de la déformation O-H. Ces résultats semblent en accord avec les recherches précédentes [30], [40], [41].

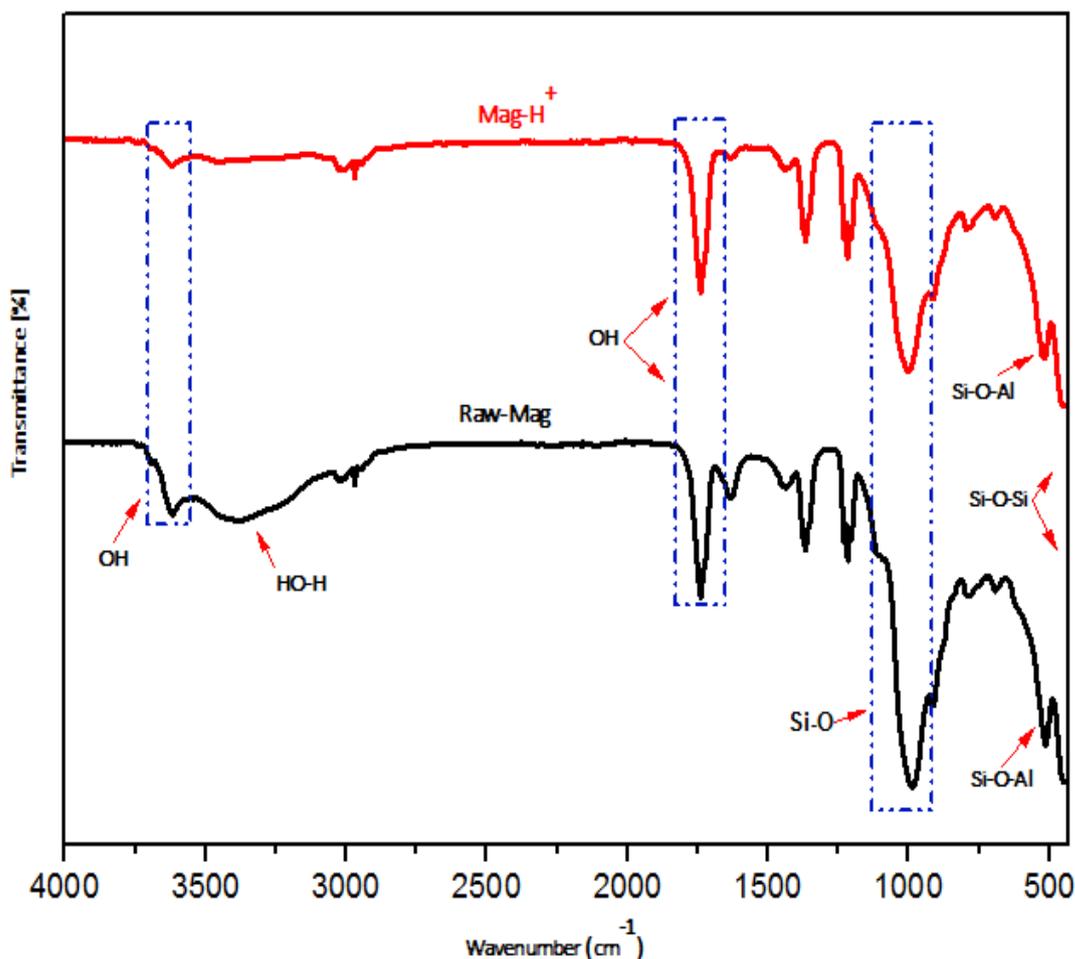


Figure III. 5. Spectre FT-IR de la Mag-brute et la Mag-H⁺.

5.2) Caractérisation morphologique

Les diffractogrammes RX de la magnérite brute (Raw-Mag) et de la magnérite activée (Mag-H⁺) sont exposés dans la **figure III.6**.

Comme le montrent les deux diffractogrammes, le traitement acide de la Mag brut provoque une augmentation de la distance intercalaire basal de 12,70 Å dans la Mag brut à 14,50 Å dans la Mag-H⁺. Où la distance basale (d_{001}) est calculée à partir des données DRX en utilisant l'équation de Bragg $2d_{001}\sin\theta = n\lambda$. Ce résultat reflète le changement de l'état d'hydratation de la magnérite brute par la substitution de l'eau singulière entre ses feuillets par deux couches d'eau interlamellaire dans la Mag-H⁺. Cela assure l'activation des galeries interfaciales de la magnérite par un simple processus d'échange d'acide et qui est en bon accord avec ceux des études précédentes [30], [40].

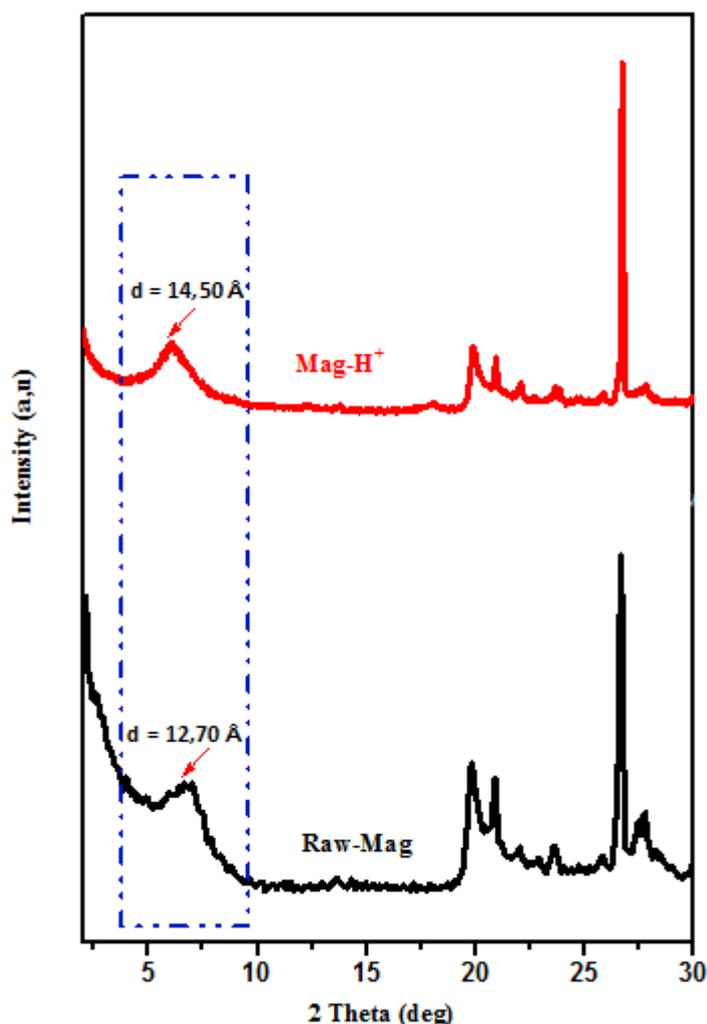


Figure III. 6. Courbes des diffractogrammes RX de Mag-brute et Mag-H⁺.

6) CARACTERISATION DE PCL MACROMONOMERE ET PMA-g-PCL HYDROGEL

6.1) Caractérisation structurale

6.1.1) Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF

Le spectre FT-IR (**figure III. 7**) montre une ressemblance entre les principales bandes caractéristiques du α,ω - bisinsaturé PCL macromonomère et du gel PMA-g-PCL. Les pics d'absorption situés à $2861,06\text{cm}^{-1}$ et $2939,50\text{cm}^{-1}$ correspondent à la vibration d'étirement C-H (groupes méthylène et méthyle) du fragment PCL et du méthacrylate lié à la chaîne terminale du polymère. Les mêmes groupes apparaissent à 959cm^{-1} sont attribués à la vibration de déformation.

Une bande très intense observée à 1716 cm^{-1} est corrélée à l'étirement C=O du groupe carbonyle. Par conséquent, les bandes à 1044 cm^{-1} et 1172 cm^{-1} sont caractéristiques des étirements C–O et O=C–O–C, respectivement, qui révèlent la formation de la fonction ester. Ce résultat est en concordance avec ceux obtenus dans les autres études [30], [42].

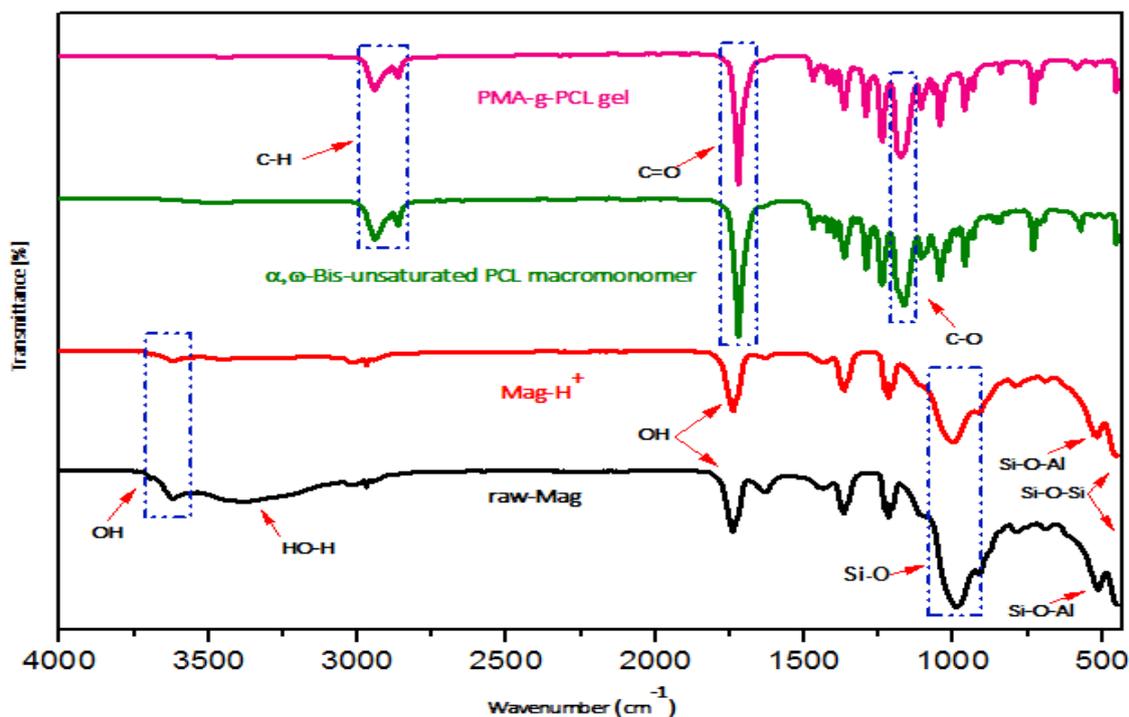


Figure III. 7. Spectres FT-IR de Mag-brute, Mag-H⁺, PCL macromonomères et (PMA-g-PCL) gel.

6.1.2) Analyse par la résonance magnétique nucléaire du proton (RMN-H¹)

La **figure III. 8** montre les spectres RMN-H¹ correspondant aux principaux déplacements chimiques des différents protons du α,ω - bisinsaturé PCL macromonomère. Et qui ont été mesurés dans le CDCl₃. Les déplacements des protons correspondants du fragment PCL sont décrits comme suit.

Les premiers pics à 1.36 ppm, 1.63 ppm, et 1.93 ppm sont attribués aux groupes méthylène (f, e, et g), respectivement. Le pic à 2,30 ppm correspond au méthylène adjacent au carbonyle (d). Le déplacement chimique observé à 4,05ppm (h) est lié aux protons portés par le carbone lié à l'atome d'oxygène. De plus, un signal à 3.66ppm serait attribué au groupe hydroxyle (proton i). Qui correspond probablement aux résidus oligomères qui proviennent du blocage de la chaîne terminale active du PCL par le proton de la Mag-H⁺.

D'autre part, la structure extrêmes méthacrylique est identifiée par les signaux situés à 5,55 ppm et 6,09 ppm (protons b et a) de méthylène insaturé (${}^2\text{HC}=\text{CCH}_3\text{CO}$). De surcroît, le déplacement à 2,04 et à 2,08 ppm est attribué aux protons méthyles (c) de la même unité (${}^2\text{HC}=\text{CCH}_3\text{CO}$).

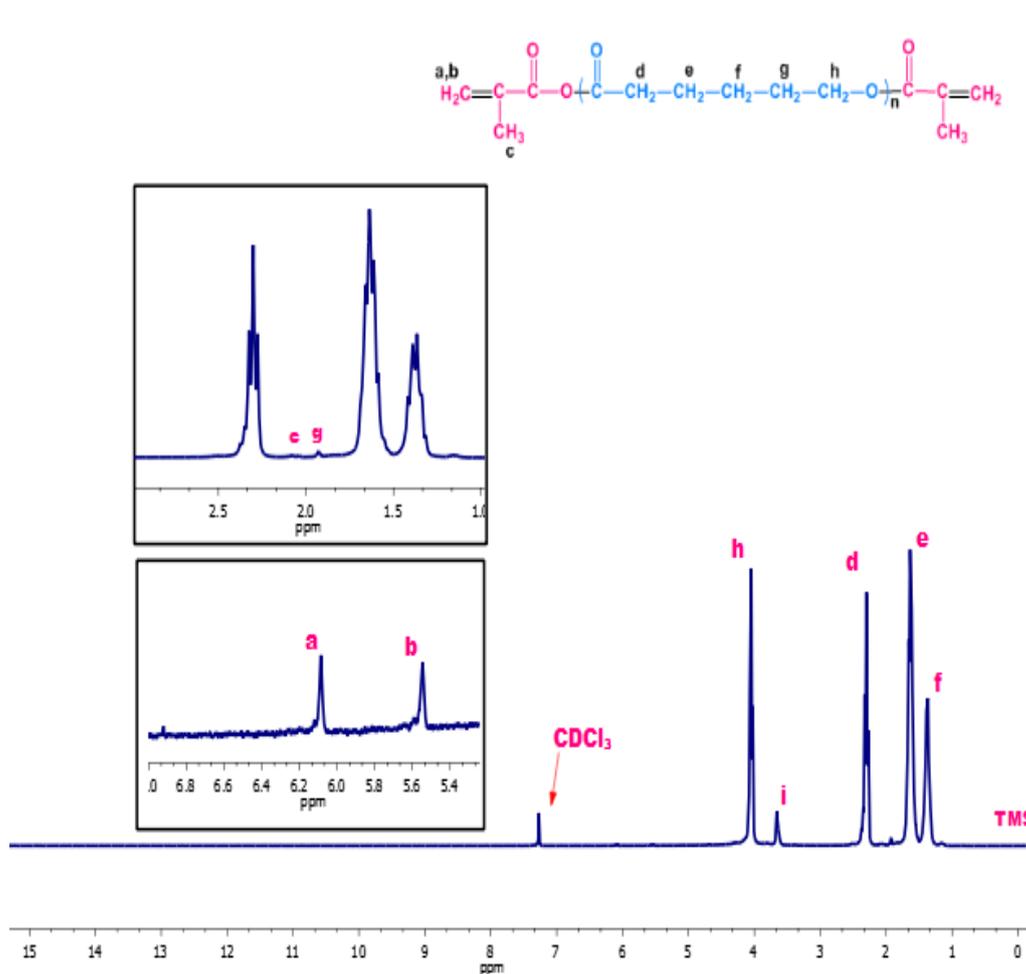


Figure III. 8. Spectre RMN- H^1 du α, ω -bisinsaturé PCL.

6.1.3) Analyse par la résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN- C^{13})

Le spectre RMN- C^{13} du macromonomère PCL (figure III.9) montre des pics à 24.68, 25.64, 33.45, 34.24, et 64.21 ppm ; qui sont assignés aux carbones méthylène (h, g, I, f, et j) du fragment PCL, respectivement. Les carbones du groupe carbonyles (d et e) sont détectés à 173,78 ppm. Le groupe méthyle (c) des segments méthacrylique extrêmes est représenté à 20 ppm. De même, les carbones insaturés (b, et a) des mêmes segments sont décalés par des pics de faible intensité à 125,72 et 136,17 ppm. Les résultats des RMN- H^1 et C^{13} sont analogues aux recherches précédentes [20], [30],[38], [43].

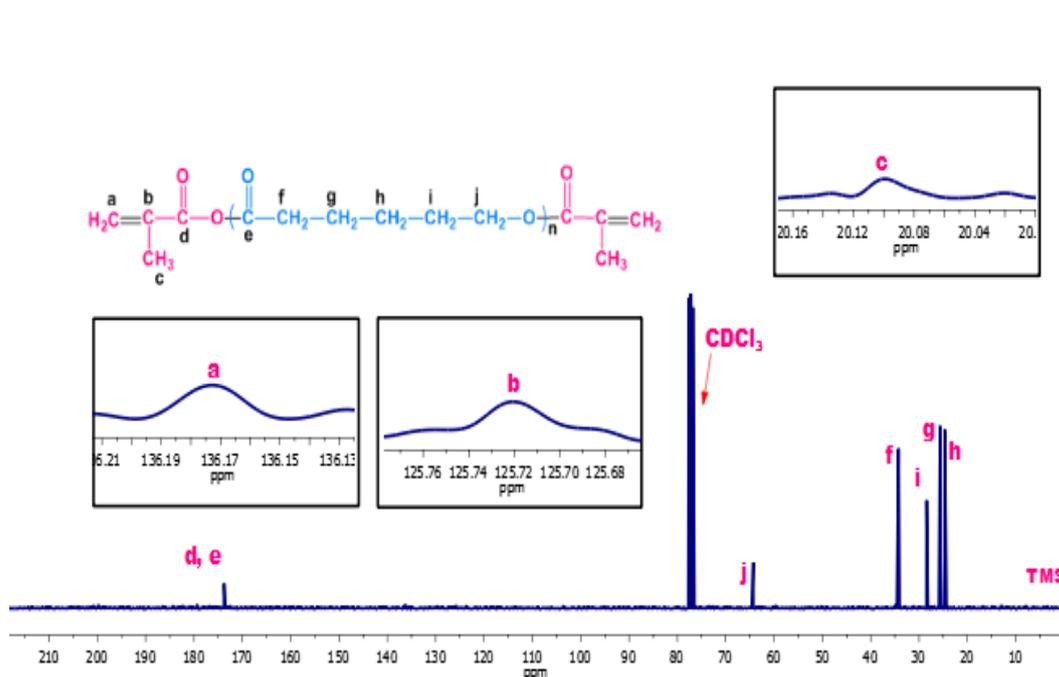


Figure III. 9. Spectre RMN- C^{13} du α,ω - bisinsaturé PCL.

6.1.4) Analyse par la spectroscopie UV

En fait et conformément au spectre de spectroscopie UV du macromonomère PCL (le dichlorométhane a été utilisé comme solvant) (figure III. 10), l'absorbance correspondante à la liaison de l'extrémité méthacrylate insaturée a été observée à $\lambda = 220$ nm, ce qui est similaire à celle obtenue à partir du spectre de l'anhydride méthacrylique ($\lambda = 223$ nm) [32]. Cela corrobore les résultats des analyses FTIR et RMN.

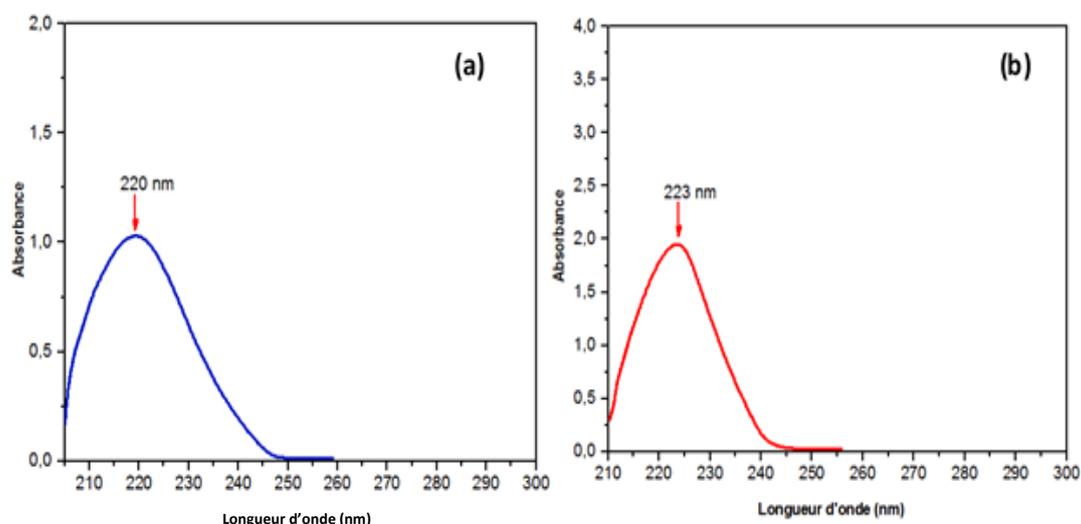


Figure III. 10. Spectre UV-Vis du α,ω - bisinsaturé PCL macromonomère obtenu (a) et du monomère anhydride méthacrylique (b).

7) MECANISME DE POLYMERISATION DU α,ω - BISINSATURE PCL MACROMONOMERE

Le mécanisme cationique de polymérisation de l' ϵ -caprolactone (**figure III.11**) est proposé en fonction des résultats préalables et de la discussion des analyses du macromonomère PCL obtenus.

Tout d'abord, l'étape d'initiation de la polymérisation est provoquée par la réaction entre l'anhydride méthacrylique et Mag-H^+ . Ensuite, l'anhydride méthacrylique protoné obtenu interagit avec le monomère par une polymérisation par ouverture de cycle pour générer un ion oxonium secondaire.

Par la suite, l'étape de propagation se produit via une attaque nucléophile successive de chaque oxygène du monomère sur le carbonyle de l'ion oxonium. Ce qui conduit à la croissance de la chaîne du macro-cation.

Enfin, l'étape de terminaison est provoquée par une substitution du proton provenant de l'acide méthacrylique présent dans le mélange du milieu réactionnel.

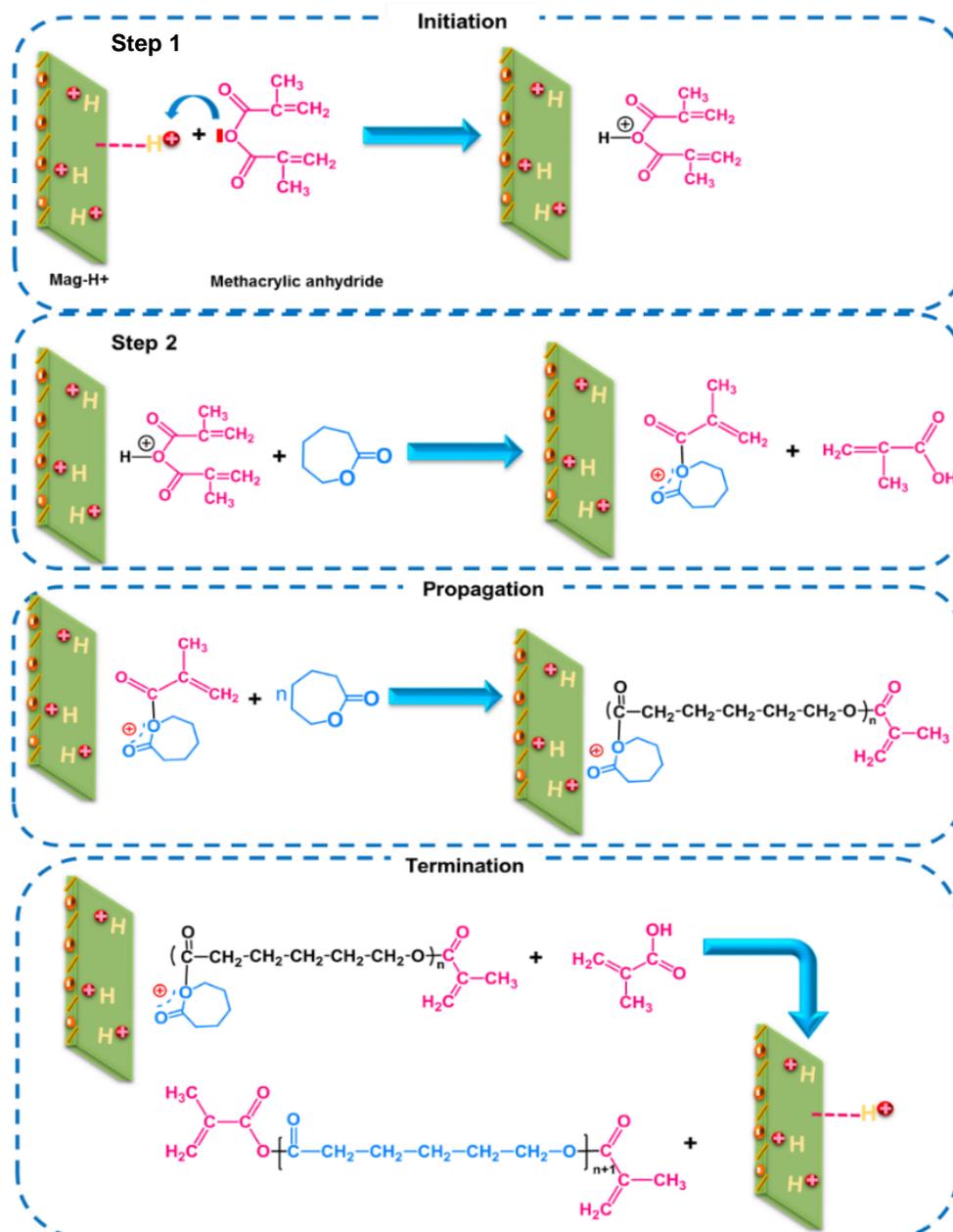


Figure III. 11. Mécanisme réactionnel de synthèse du α, ω - bisinsaturé PCL macromonomère.

8) PROPRIETES DE GONFLEMENT DE L'HYDROGEL PMA-g-PCL

La capacité d'absorption d'eau des hydrogels est une propriété importante pour de nombreuses applications utiles comme les systèmes de libération de médicaments et l'ingénierie tissulaire. Pour évaluer l'influence de la composition chimique et les facteurs externe d'environnement sur le comportement de gonflement du réseau. Le degré de gonflement a été déterminé par la teneur en MA et la valeur du pH du milieu aqueux en fonction du temps.

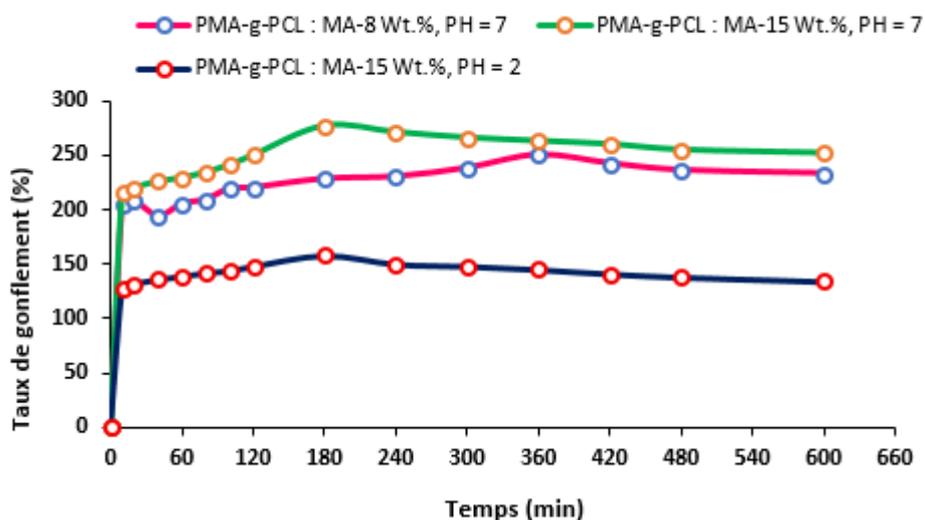


Figure III. 12. Effet de la quantité d'anhydride méthacrylique (MA) et la valeur du PH sur le taux de gonflement de l'hydrogel PMA-g-PCL à 25°C.

D'après les courbes représentés sur la **figure 12**, on constate que la modification du rapport molaire MA : CL a eu un effet significatif sur le comportement de gonflement de l'hydrogel. Notamment, le taux de gonflement de la synthèse du PMA-g-PCL avec 15 % en poids de MA était plus élevé et dans un court intervalle de temps, un gonflement maximum de 277 %, comparé à celui préparé avec 8 % en poids de MA, un gonflement maximum de 250 %. Ceci est dû à la présence d'une teneur plus élevée en unités d'extrémité acryliques dans le réseau PMA-g-PCL. Par conséquent, la capacité de gonflement peut être améliorée en augmentant le caractère hydrophile de la structure de l'hydrogel en incorporant l'acide méthacrylique provenant de l'hydrolyse de l'anhydride méthacrylique, ce qui est cohérent avec la littérature [3], [4], [44].

Nous nous sommes également intéressés à l'influence de la valeur de PH sur le taux de gonflement de l'hydrogel étudié dans un milieu PH variant de 2 à 7 à 25°C.

Il est clairement démontré sur la **figure III.12** que les échantillons d'hydrogel présentait un degré de gonflement plus faible et plus lent dans les milieux acides et qu'il augmentait progressivement avec des valeurs de PH environnementales plus élevées. Cette augmentation du degré d'absorption de l'eau a été attribuée aux liaisons hydrogène et aux interactions électrostatiques.

Dans la première phase (PH=2), les groupes carboxylates des segments PMA présents sur l'extrémité de l'hydrogel PMA-g-PCL sont protonés. En conséquence, des liaisons

hydrogène sont formées avec les molécules d'eau. Cela rend le réseau polymère moins hydrophile [45] et commence à s'effondrer [3]. En revanche, dans des milieux à PH plus élevé, les liaisons hydrogène sont rompues et les groupes carboxylates sur le segment MA deviennent progressivement plus ionisés. Pendant ce temps, la répulsion électrostatique provoque l'extension des chaînes du réseau car les groupes ioniques s'attirent mutuellement [4].

Par ailleurs, les phénomènes d'expansion du réseau se poursuivent jusqu'à ce qu'il ne puisse plus absorber le solvant supplémentaire et le gonflement d'équilibre est atteint. Ces résultats révèlent sans ambiguïté que le comportement de gonflement dépend principalement de la composition de l'hydrogel PMA-g-PCL obtenu et de sa sensibilité au PH.

9) ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

Le comportement de stabilité thermique de l'hydrogel PMA-g-PCL a été étudié par l'analyse thermogravimétrique (TGA), réalisée dans des conditions d'atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10 °C/min et de la température ambiante jusqu'à 800 °C. La **figure III.13** représente la courbe de perte de poids d'hydrogel en fonction de la température.

Les résultats de l'ATG ont montré clairement que l'échantillon de PMA-g-PCL se dégrade en deux étapes principales dans la plage de température de 50 à 800 °C (**figure III.13**). Nous utilisons les sommets de ces graphiques pour caractériser les différentes étapes du processus de dégradation. En se focalisant sur la composition de l'hydrogel, nous attribuons la première étape de décomposition observée entre 50,85°C et 307,31°C avec une perte de poids de 9,46 % à la déshydratation due à l'évaporation d'eau piégé à l'intérieur du réseau, à la décarboxylation des segments du MA et à la dégradation du résiduel des macromonomères. Une deuxième étape comprise entre 307,13 et 451,82 °C est due à la dégradation des chaînes PCL avec une perte de masse de 91,43 %.

En complément, la température de décomposition désignées à PMA-g-PCL hydrogel a été déplacée de manière significative vers une température plus élevée que celle du PCL pure rapportés par la littérature [46], [47]. On peut donc en conclure que l'incorporation du MA dans la structure du polymère améliore la stabilité thermique de l'hydrogel.

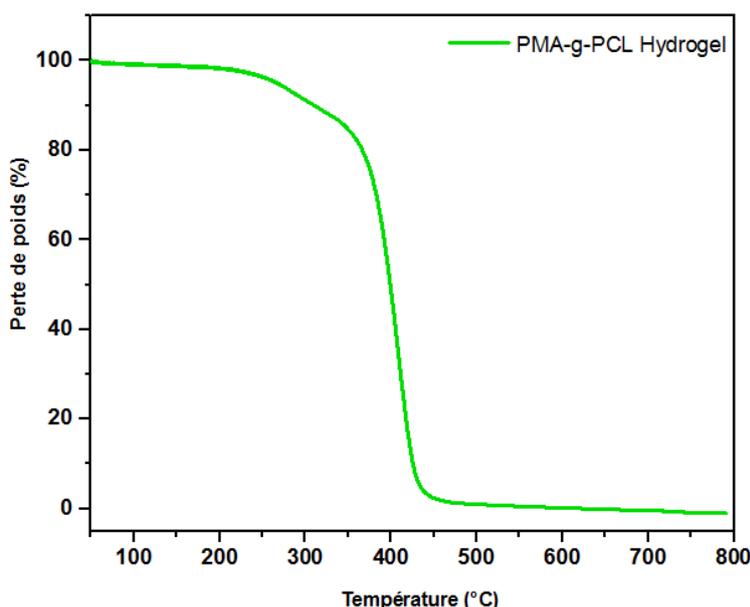


Figure III.13. Courbes thermogravimétriques de PMA-g-PCL.

10) BIODEGRADATION DU PMA-g-PCL HYDROGEL PAR *BACILLUS SUBTILIS*

10.1) En milieu solide (sels minéraux)

Les résultats obtenus de la biodégradabilité du PMA-g-PCL hydrogel sur le milieu de culture nutritifs (exempte de source de carbone) durant 15 jours sont représentés sur la **figure III.14**.

Après 7 jours d'incubation des souches à 37 °C en présence du PMA-g-PCL hydrogel, on observe une zone claire considérable autour de l'hydrogel de couleur blanche translucide (**figure III.14**) qui est due à la croissance du *Bacillus subtilis*. Comparativement avec le milieu de culture du témoin exempt de source de carbone (**figure III.14**) où aucune croissance n'a été constaté. Ce résultat nous montre que l'espèce étudiée a puisé sa source de carbone nécessaire pour son métabolisme et sa croissance à partir du polymère PMA-g-PCL incorporé sur la gélose.

Les résultats après 15 jours d'incubation nous montrent une croissance du *Bacillus subtilis* nettement remarquable que celle de 7 jours, qui s'étale sur toute la surface de la gélose accompagnée d'une diminution importante de la quantité de poudre initial de PMA-g-PCL hydrogel déposé (**figure III.14**). Ceci est due à la dégradation du polymère et son utilisation par la bactérie comme seule source de carbone assimilable.

Nos résultats se concordent avec plusieurs études [11], [14], [30], [48] où ils ont montré l'affinité et la bio-assimilation facile des biopolymères et en particulier les polyesters par les microorganismes.

Une fois que le PMA-g-PCL hydrogel est dégradé, les éléments nutritifs résultants dont le carbone ont diffusé graduellement sur toute la gélose, ce qui explique la présence des colonies bactérienne sur toute la surface du milieu de culture et non seulement autour du biopolymère (**figure III.14**).

Cet examen visuel nous a éclairé sur le fait que le *Bacillus subtilis* a le pouvoir d'attaquer le PMA-g-PCL hydrogel en utilisant les substrats de dégradation comme seule source d'énergie, cependant, afin d'enlever toute ambiguïté, nous avons complété notre travail par le suivi de la croissance bactérienne durant 28 jours.

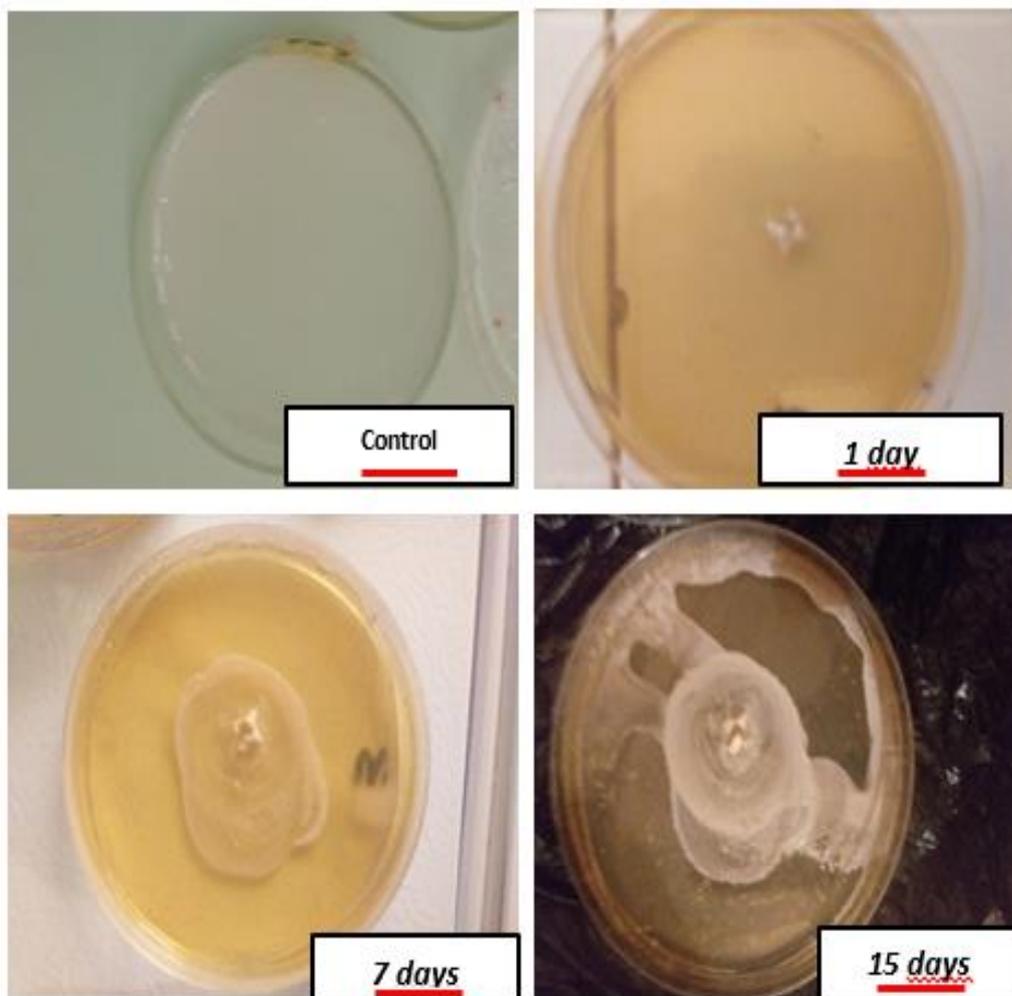


Figure III. 14. Images de biodégradation des échantillons d'hydrogel (PMA-g-PCL) par les bactéries *Bacillus subtilis* pendant 15 jours.

10.2) En milieu liquide

Après incubation des erlens on a observé un trouble qui révèle la présence d'un développement bactérien, contrairement au témoin (sans polymère).

Du moment de l'ensemencement de l'inoculum ajusté (10^8 UFC/ml) jusqu'à 2 jours les résultats de la biomasse obtenues en présence du PMA-g-PCL hydrogel (figure III.15) montrent une croissance lente de l'ordre de $1,1.10^8$ UFC/ml qui est due à l'adaptation cellulaire aux nouvelles conditions environnementales et la préparation des éléments nécessaires (enzymes) à son métabolisme.

Une croissance de la souche étudiée nettement remarquable est observée au 7^{ème} jour à raison de $1,33.10^8$ UFC/ml, et elle atteint son maximum au 21^{ème} jour par une biomasse égale à $1,97.10^8$ UFC/ml. Cette augmentation considérable est relative à la phase exponentielle de dédoublement cellulaire, où le *Bacillus subtilis* dépolymérise le PMA-g-PCL hydrogel grâce à la production de ses propres enzymes afin de produire une source d'énergie carbonée.

Une biomasse stable de $1,97.10^8$ UFC/ml a été notée de 21 à 30 jours, correspondant à la phase stationnaire cellulaire.

Quant au suivi de la cinétique bactérienne du témoin (en absence du polymère), on remarque que la bactérie se développe très faiblement durant 2 jours, et par la suite on note une phase stable due aux conditions environnementales difficiles et défavorables. Le *Bacillus subtilis* n'a pas trouvé une source de carbone utile à son développement, et rentrera dans une phase de sporulation (en dormance) prolongée.

A la lumière de ces données, on résulte que le PMA-g-PCL hydrogel est facilement biodégradable par le *Bacillus subtilis* et assimilable comme étant une seule source d'énergie. Ce qui concorde avec l'étude faite par Z. Shah et al [49] où il a découvert la production des "estérases" par cette souche permettant d'attaquer les liaisons esters et carbonyle du polymère.

De plus, plusieurs travaux antécédents ont mis en évidence la capacité du *Bacillus subtilis* à produire un biosurfactant [50], ce dernier est un élément précurseur dans l'accélération du processus de la biodégradation des biopolymères.

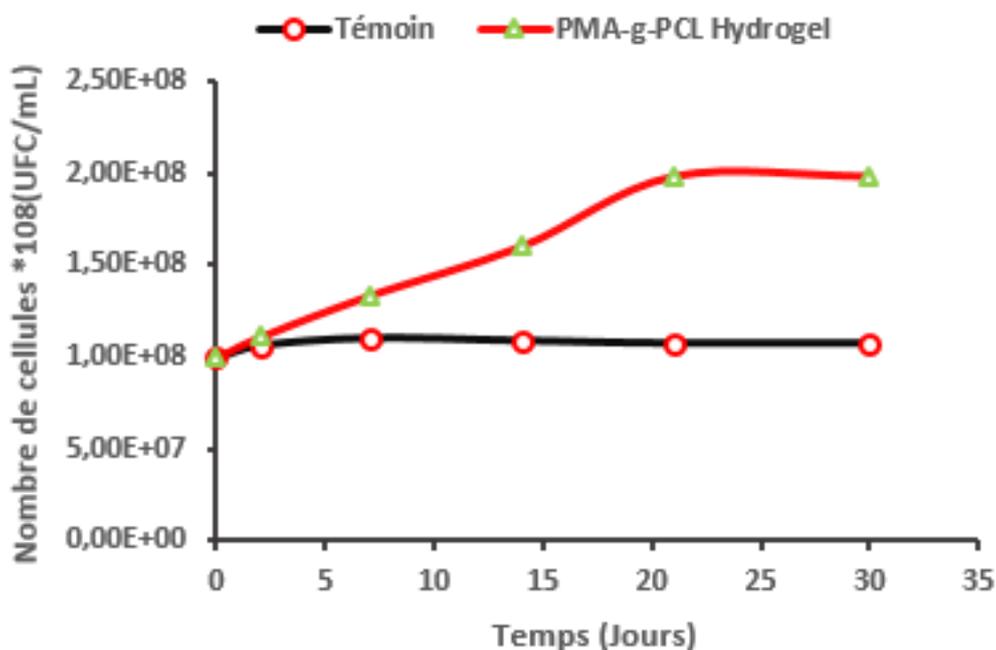


Figure III. 15. Évaluation de la croissance bactérienne de *Bacillus subtilis* seul et en présence de l'hydrogel PMA-g-PCL pendant 30 jours.

11) CONCLUSION

En conclusion, un hydrogel biodégradable (PMA-g-PCL) a été synthétisé avec succès par la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de l' ϵ -caprolactone avec de l'anhydride méthacrylique, suivie par la polymérisation radicalaire thermique des macromonomères PCL bisinsaturés obtenus. Ce travail a porté sur la valorisation de l'argile algérienne, la Maghnite protonée utilisée comme un catalyseur écologique vert dans la synthèse des polyesters aliphatiques bis-macromonomères.

Les analyses FTIR ont prouvé que cette argile est un silicate de type montmorillonite, et la mesure DRX a assuré la réussite de l'activation acide de la Maghnite. La structure chimique de ces macromonomères PCL insaturés a été parfaitement confirmée par les analyses FTIR, RMN- H^1 , RMN- C^{13} , et la spectroscopie UV-Visible.

De plus, le processus de polymérisation et la conversion des macromonomères PCL dépendaient de la proportion de $Mag-H^+$, de la température du milieu, du temps de réaction et de la quantité d'anhydride méthacrylique. Le comportement de gonflement de l'hydrogel (PMA-g-PCL) a été fortement influencé par la teneur en MA et les valeurs de pH du milieu. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a démontré la stabilité thermique de l'hydrogel (PMA-g-PCL).

Les résultats de la biodégradation selon l'examen visuel (zone claire) et l'évaluation de la croissance bactérienne, affirment l'affinité et la bio-assimilation facile de l'hydrogel (PMA-g-PCL) par *Bacillus subtilis* en utilisant les substrats de dégradation comme une seule source d'énergie. Dans l'ensemble, les hydrogels préparés étaient exceptionnellement bien biodégradables et pourraient avoir des applications intéressantes dans les secteurs environnementaux et biomédicaux.

12) REFERENCES

- [1] K. P. Yong Qiu, "Environment-sensitive hydrogels for drug delivery," *Psychiatry Clin. Neurosci.*, vol. 52, no. 2, pp. 145–147, 2001.
- [2] M. Torres-Lugo, M. García, R. Record, and N. A. Peppas, "Physicochemical behavior and cytotoxic effects of p(methacrylic acid-g-ethylene glycol) nanospheres for oral delivery of proteins," *J. Control. Release*, vol. 80, no. 1–3, pp. 197–205, 2002.
- [3] T. C. Guo *et al.*, "Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation behavior of a novel biodegradable pH-sensitive hydrogel based on polycaprolactone, methacrylic acid, and poly(ethylene glycol)," *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 85, no. 1, pp. 36–46, 2008.
- [4] K. Wang *et al.*, "Synthesis and characterization of biodegradable pH-sensitive hydrogels based on poly(ϵ -caprolactone), methacrylic acid, and poly(ethylene glycol)," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 4, pp. 730–737, 2009.
- [5] S. Wang, L. Lu, J. A. Gruetzmacher, B. L. Currier, and M. J. Yaszemski, "Synthesis and characterizations of biodegradable and crosslinkable poly(ϵ -caprolactone fumarate), poly(ethylene glycol fumarate), and their amphiphilic copolymer," *Biomaterials*, vol. 27, no. 6, pp. 832–841, 2006.
- [6] C. B. Liu *et al.*, "Synthesis and characterization of a thermosensitive hydrogel based on biodegradable amphiphilic PCL-Pluronic (L35)-PCL block copolymers," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 302, no. 1–3, pp. 430–438, 2007.
- [7] S. R. Van Tomme, G. Storm, and W. E. Hennink, "In situ gelling hydrogels for pharmaceutical and biomedical applications," *Int. J. Pharm.*, vol. 355, no. 1–2, pp. 1–18, 2008.
- [8] N. S. Nikouei, N. Ghasemi, and A. Lavasanifar, "Temperature/pH Responsive Hydrogels Based on Poly(ethylene glycol) and Functionalized Poly(ϵ -caprolactone) Block Copolymers for Controlled Delivery of Macromolecules," *Pharm. Res.*, vol. 33, no. 2, pp. 358–366, 2016.

- [9] Y. Shen, Z. Shen, J. Shen, Y. Zhang, and K. Yao, "Characteristics and mechanism of ϵ -caprolactone polymerization with rare earth halide systems," *Macromolecules*, vol. 29, no. 10, pp. 3441–3446, 1996.
- [10] A. Cretu, R. Gattin, L. Brachais, and D. Barbier-Baudry, "Synthesis and degradation of poly (2-hydroxyethyl methacrylate)-graft-poly (ϵ -caprolactone) copolymers," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 83, no. 3, pp. 399–404, 2004.
- [11] S. Hermanová *et al.*, "Biodegradation study on poly(ϵ -caprolactone) with bimodal molecular weight distribution," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, no. 6, pp. 4726–4735, 2013.
- [12] P. Dubois, C. Jacobs, R. Jérôme, and P. Teyssté, "Macromolecular Engineering of Polylactones and Polylactides. 4. Mechanism and Kinetics of Lactide Homopolymerization by Aluminum Isopropoxide," *Macromolecules*, vol. 24, no. 9, pp. 2266–2270, 1991.
- [13] D. Mondal, M. Griffith, and S. S. Venkatraman, "Polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering and drug delivery: Current scenario and challenges," *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 65, no. 5, pp. 255–265, 2016.
- [14] F. B. Mamba, T. Ndlovu, S. Mbizana, W. Khan, and N. P. Gule, "Antimicrobial and biodegradable materials based on ϵ -caprolactone derivatives," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, no. 9, pp. 1–17, 2021.
- [15] J. L. E. Ivirico, M. S. Sánchez, R. Sabater i Serra, J. M. M. Dueñas, J. L. G. Ribelles, and M. M. Pradas, "Structure and properties of poly(ϵ -caprolactone) networks with modulated water uptake," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 207, no. 23, pp. 2195–2205, 2006.
- [16] J. M. Meseguer-Dueñas, J. Más-Estellés, I. Castilla-Cortázar, J. L. Escobar Ivirico, and A. Vidaurre, "Alkaline degradation study of linear and network poly(ϵ -caprolactone)," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 22, no. 1, pp. 11–18, 2011.
- [17] C. L. Salgado, E. M. S. Sanchez, C. A. C. Zavaglia, and P. L. Granja,

- “Biocompatibility and biodegradation of polycaprolactone-sebacic acid blended gels,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 100 A, no. 1, pp. 243–251, 2012.
- [18] L. N. Woodard and M. A. Grunlan, “Hydrolytic Degradation and Erosion of Polyester Biomaterials,” *ACS Macro Lett.*, vol. 7, no. 8, pp. 976–982, 2018.
- [19] V.-M. G. Yusuf Yagci, Oskar Nuyken, *Telechelic polymers*, vol. 17, no. 3. 2004.
- [20] N. G. Mustafa Degirmenci, Aslisah Acikses, “Cyclohexene Oxide Mid-Chain Functional Macromonomer of Poly(ϵ -caprolactone): Synthesis, Characterization, and Photoinitiated Cationic Homo- and Copolymerization,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2010.
- [21] C. Pröll and O. Nuyken, *Telechelic Polymers*, no. 1. 2018.
- [22] F. Becquart, M. Taha, A. Zerroukhi, J. Kaczun, and U. Stebani, “Functionalization of a Poly (vinyl alcohol) in the Solid State with a Swelling Agent by Methacrylic Anhydride,” pp. 1618–1629, 2004.
- [23] L. Elomaa, S. Teixeira, R. Hakala, H. Korhonen, D. W. Grijpma, and J. V. Seppälä, “Preparation of poly(ϵ -caprolactone)-based tissue engineering scaffolds by stereolithography,” *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 11, pp. 3850–3856, 2011.
- [24] J. Yan, Y. Zhang, Y. Xiao, Y. Zhang, and M. Lang, “Novel poly(ϵ -caprolactone)s bearing amino groups: Synthesis, characterization and biotinylation,” *React. Funct. Polym.*, vol. 70, no. 7, pp. 400–407, 2010.
- [25] A. Dzienia *et al.*, “High pressure water-initiated ring opening polymerization for the synthesis of well-defined α -hydroxy- ω -(carboxylic acid) polycaprolactones,” *Green Chem.*, vol. 19, no. 15, pp. 3618–3627, 2017.
- [26] K. Naraghi, N. Sahli, M. Belbachir, E. Franta, and P. J. Lutz, “Structured degradable poly(ether) hydrogels based on linear bifunctional macromonomers,” *Polym. Int.*, vol. 51, no. 10, pp. 912–922, 2002.
- [27] K. Hensen, C. Mahaim, and W. F. Hölderich, “Alkoxylation of limonene and alpha-pinene over beta zeolite as heterogeneous catalyst,” *Appl. Catal. A Gen.*,

- vol. 149, no. 2, pp. 311–329, 1997.
- [28] L. Zatta, L. P. Ramos, and F. Wypych, “Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid acid with methanol,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 80–81, pp. 236–244, 2013.
- [29] M. B. Ahmed Yahiaoui, Aïcha Hachemaoui, “Synthesis of Hydrosoluble Polymers of Oxazoline Using Maghnite-H as Catalyst,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 21, no. 7, pp. 449–456, 2006.
- [30] Sarra Benguella, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, and A. Dehbi, “Synthesis of Grafted Biodegradable Poly(ϵ -caprolactone) as Antibacterial and Antifungal Agent,” *Polym. Sci. - Ser. B*, vol. 62, no. 6, pp. 697–705, 2020.
- [31] A. Hachemaoui and M. Belbachir, “Ring-opening polymerization of lactones catalyzed by ion-exchanged clay montmorillonite and the application to well-defined block copolymer synthesis with seven-membered cyclic carbonate,” *Mater. Lett.*, vol. 59, no. 29–30, pp. 3904–3908, 2005.
- [32] F. Hennaoui and M. Belbachir, “A Green One-pot Synthesis of PDMS Bis-Macromonomers Using an Ecologic Catalyst (Maghnite-H⁺),” *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 52, no. 12, pp. 992–1001, 2015.
- [33] A. Harrane, R. Meghabar, and M. Belbachir, “Kinetics of the ring opening polymerization of ϵ -caprolactone catalysed by a proton exchanged montmorillonite clay,” *React. Funct. Polym.*, vol. 66, no. 12, pp. 1696–1702, 2006.
- [34] R. Megherbi, M. Belbachir, and R. Meghabar, “Maghnite-H⁺ as a cationic catalyst in the synthesis of poly(1,3-dioxolane) and α,ω -methacryloyloxy-poly(1,3-dioxolane),” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 101, no. 1, pp. 78–82, 2006.
- [35] Y. Ghillal, A. Hachemaoui, A. M. Benkouider, A. Yahiaoui, and M. Belbachir, “Synthesis and characterization of macromonomers of poly (2-methyl-2-oxazoline)-allyl by an acid exchanged clay as eco-catalyst,” 2014.
- [36] H. Mekkaoui, A. Yahiaoui, A. Hachemaoui, A. M. Benkouider, and M. Belbachir, “A new synthetic approach synthesis of bis-macromonomers of

- polyepichlorhydrin by exchanged montmorillonite,” *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 7, no. 9, pp. 933–944, 2015.
- [37] B. Kheira, H. Aicha, and Y. Ahmed, “Polymerization of alpha pinene oxide catalyzed by maghnite H⁺,” *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 7, no. 10, pp. 988–993, 2015.
- [38] S. Haoue, H. Derdar, M. Belbachir, and A. Harrane, “A New Green Catalyst for Synthesis of bis-Macromonomers of Polyethylene Glycol (PEG),” *Chem. Chem. Technol.*, vol. 14, no. 4, pp. 468–473, 2020.
- [39] F. Reguieg, N. Sahli, M. Belbachir, and P. J. Lutz, “One-step synthesis of bis-macromonomers of poly(1,3-dioxolane) catalyzed by maghnite-H⁺,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 6, pp. 3147–3152, 2006.
- [40] A. Yahiaoui, M. Belbachir, and A. Hachemaoui, “An acid exchanged montmorillonite clay-catalyzed synthesis of polyepichlorhydrin,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 4, no. 10, pp. 548–561, 2003.
- [41] V. Krupskaya *et al.*, “The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 172, no. February, pp. 1–10, 2019.
- [42] S. Haoue, H. Derdar, M. Belbachir, and A. Harrane, “Polymerization of ethylene glycol dimethacrylate ((EGDM), using an algerian clay as eco-catalyst (maghnite-h⁺ and maghnite-na⁺),” *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, vol. 15, no. 1, pp. 221–230, 2020.
- [43] M. Yuan, X. Li, Y. Liu, and X. Deng, “Polymerization of lactides and lactones, 9: Synthesis and characterization of novel random copolyesters containing 5-phenyl- ϵ -caprolactone units,” *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 202, no. 4, pp. 546–552, 2001.
- [44] F. Bettahar *et al.*, “Tough hydrogels based on maleic anhydride, bulk properties study and microfiber formation by electrospinning,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 6, 2021.
- [45] S. E. Park, Y. C. Nho, Y. M. Lim, and H. Il Kim, “Preparation of pH-sensitive

- poly(vinyl alcohol-g-methacrylic acid) and poly(vinyl alcohol-g-acrylic acid) hydrogels by gamma ray irradiation and their insulin release behavior,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, no. 1, pp. 636–643, 2004.
- [46] T. T. Su, H. Jiang, and H. Gong, “Thermal stabilities and the thermal degradation kinetics of poly(ϵ -caprolactone),” *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 47, no. 4, pp. 398–403, 2008.
- [47] O. Persenaire, M. Alexandre, P. Degée, and P. Dubois, “Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly(ϵ -caprolactone),” *Biomacromolecules*, vol. 2, no. 1, pp. 288–294, 2001.
- [48] K. Yasmina, B. Lahcene, M. Benali, and B. Mamiya, “Synthesis, characterization and antibacterial property of poly (ester-amide),” *Res. J. Chem. Environ.*, vol. 22, no. 5, pp. 42–52, 2018.
- [49] Z. Shah, L. Krumholz, D. F. Aktas, F. Hasan, M. Khattak, and A. A. Shah, “Degradation of polyester polyurethane by a newly isolated soil bacterium, *Bacillus subtilis* strain MZA-75,” *Biodegradation*, vol. 24, no. 6, pp. 865–877, 2013.
- [50] P. P. Vimala and L. Mathew, “Biodegradation of Polyethylene Using *Bacillus Subtilis*,” *Procedia Technol.*, vol. 24, pp. 232–239, 2016.

CHAPITRE IV.

***SYNTHESE ET CARACTERISATION DE
PMA-g-PMeOxa HYDROGEL***

1) INTRODUCTION

Les poly(2-R-2-oxazoline) ou poly(N-acyléthylèneimine) également nommées POx ou PAOx ont été découvertes il y a plus de 50 ans, sont obtenues par polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP en anglais) de monomère 2-oxazoline.

Depuis les années 2000 avec la mise en évidence de leurs propriétés remarquables dans le domaine biomédical, les POx suscitent un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique. Ils sont considérés comme des polymères pseudo-peptidiques qui donnent accès, en association avec d'autres polymères, à de nombreux nano-objets par auto-assemblages dans l'eau [1][2].

Entre outre, la polymérisation cationique vivante par ouverture de cycle (CROP) des 2-oxazolines fournit un accès facile et direct à une grande variété de polymères bien définis [3] [4], dans lesquels la fonctionnalité du groupe terminal peut être contrôlée pendant les étapes d'initiation et de terminaison. Les oligomères fonctionnels de poly(2-oxazoline) peuvent être utilisés comme macromonomères dans les polymérisations radicalaires pour obtenir des polymères greffés [5], [6], des prépolymères [7], [8] et des macro-initiateurs pour la synthèse de copolymères à blocs [9], [10]. Les initiateurs multifonctionnels ont également été utilisés pour préparer des polymères bifonctionnels [8] et en étoile [4], [11].

Ainsi, les réactions de terminaison de la polymérisation cationique des 2-oxazolines avec divers nucléophiles comme les amines [12] ou les acides carboxyliques [4], [13], [14] permettent également d'introduire des fonctionnalités aux extrémités de la chaîne.

Par ailleurs, les macromonomères bifonctionnels peuvent potentiellement être incorporés dans des réseaux réticulés et avoir des applications dans le domaine des membranes polymères, ou comme hydrogels pour les matrices d'ingénierie tissulaire [4].

L'approche des macromonomères permet aux POx de fusionner avec des fonctionnalités autrement inaccessibles et de générer ainsi des matériaux aux architectures plus complexes, tels que des polymères en forme de peigne, des nanogels, des hydrogels qui possèdent toujours les propriétés bénéfiques des POx [15].

L'émergence de ces derniers a été soutenue par la faible cytotoxicité et la biocompatibilité élevée des hydrogels à base de POx [16] [17].

Dans ce chapitre, nous présentons l'élaboration d'un nouvel hydrogel biodégradable (PMA-g-PMeOxa) à base de poly(2-méthyle-2-Oxaxoline) (PMeOxa) bifonctionnel. La méthode de synthèse du macromonomère PMeOxa repose sur la polymérisation par ouverture de cycle du 2-méthyle-2-Oxaxoline par l'argile protonée (Mag-H⁺), en présence de l'anhydride méthacrylique. Afin d'aboutir à un PMeOxa fonctionnalisé aux deux extrémités de la chaîne par un groupement méthacrylique. Ce dernier a ensuite été réticulé par voie de polymérisation radicalaire pour obtenir le réseau PMA-g-PMeOxa.

Dans un premier temps, la structure du macromonomère a été caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), ainsi que la spectroscopie UV. Ensuite la structure du réseau PMA-g- PMeOxa a été analysée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Et en dernier lieu, les propriétés de gonflement, les propriétés thermiques et le caractère biodégradable de l'hydrogel PMA-g- PMeOxa ont été étudiés en détail.

2) SYNTHÈSE DE α,ω -BISINSATURE PMeOxa MACROMONOMÈRE

Les macromonomères α,ω -bisinsaturé PMeOxa ont été produits par la polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP) du 2-méthyle-2-Oxazoline, Comme élucidé dans le schéma IV.1. Le procédé de synthèse est expliqué en détail dans la partie expérimentale.

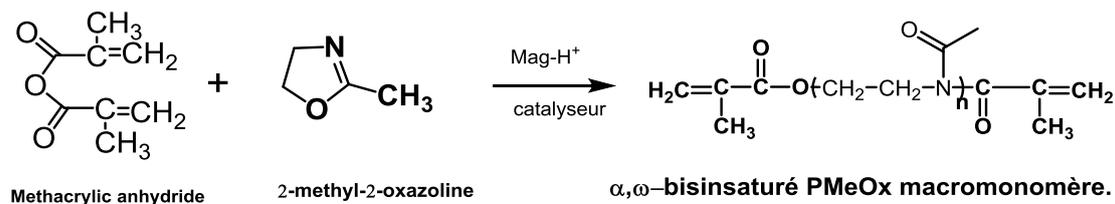


Schéma IV. 1. Synthèse de α,ω -bisinsaturé PMeOxa macromonomère.

3) SYNTHÈSE DU PMA-g-PMeOxa HYDROGEL

L'hydrogel PMA-g-PMeOxa a été préparé par la polymérisation radicalaire à haute température en solution, suivant le Diagramme IV.1.

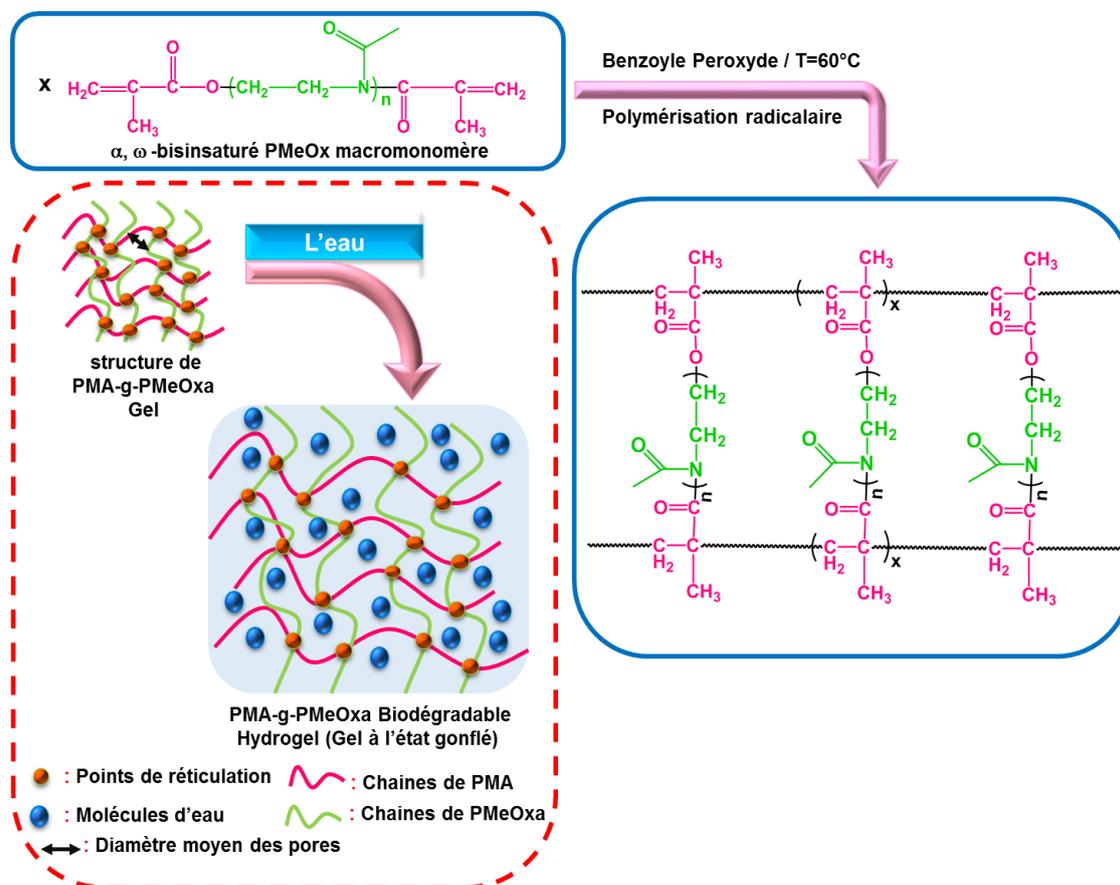


Diagramme IV. 1. Préparation du PMA-g-PMeOxa Hydrogel.

4) CARACTERISATION Du PMeOxa MACROMONOMERE ET PMA-g-PMeOxa HYDROGEL

4.1) Caractérisation structurale

4.1.1) Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF

Le spectre FT-IR (**Figure IV.1**) montre une similitude entre les principales bandes caractéristiques du α,ω - bisinsaturé PMeOxa macromonomère et du gel PMA-g-PMeOxa.

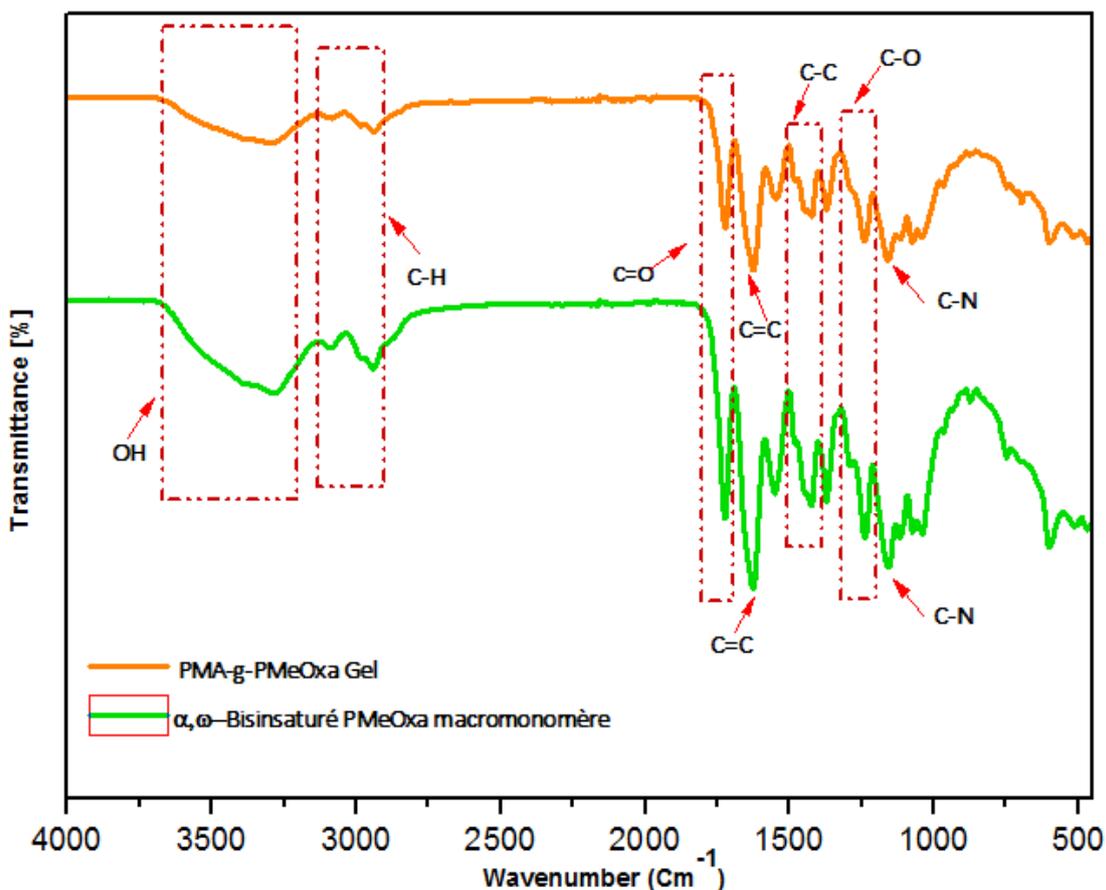


Figure IV. 1. Spectres FT-IR de PMeOxa macromonomères et PMA-g-PMeOxa gel.

Les pics d'absorption situés à $2869,40\text{cm}^{-1}$ et $2936,56\text{cm}^{-1}$ jusqu'à $3089,55\text{ cm}^{-1}$ correspondent à la vibration d'étirement C-H (groupes méthylène et méthyle) du segment PMeOxa et de l'extrémité méthacrylate des chaînes du polymère. Une autre bande est observé à $1417,91\text{ cm}^{-1}$ serait donc caractéristique aux liaisons C-C.

Deux bandes très intenses sont observée, la première à $1723,88\text{cm}^{-1}$ associée à la vibration C=O du groupe carbonyle qui se traduisent par la présence de la fonction ester et amide tandis que la seconde située à $1626,11\text{cm}^{-1}$ correspond aux vibrations C=C

relatif à l'insaturation des bouts de chaîne du groupe méthacrylate. Par conséquent, la bande à $1240,29\text{cm}^{-1}$ est caractéristique à la liaison C=O.

La bande de faible intensité détectée à $1154,47\text{cm}^{-1}$ est assignée aux liaisons C–N relatif au groupement amide du segment PMeOxa, suite à sa réaction avec l'une des extrémités de l'anhydride méthacrylique.

De surcroît, la bande de large intensité qui se trouve à $3320,02\text{cm}^{-1}$ correspond probablement au groupe hydroxyle (OH) provenant du résidu de la réaction nucléophile entre l'oxygène d'anhydride méthacrylique et le proton H^+ de la Maghnite.

4.1.2) Analyse par la spectroscopie UV

En ce qui concerne le spectre UV du macromonomère PMeOxa (en utilisant le méthanol comme solvant) (**Figure IV.2**), l'absorbance correspondante à l'insaturation des bouts de chaîne du groupe méthacrylique est observée à $\lambda=221\text{nm}$, ce qui est proche de l'absorbance obtenue à partir du spectre de l'anhydride méthacrylique ($\lambda = 223\text{ nm}$) [18]. Ceci a renforcé les résultats de l'analyse FTIR et RMN.

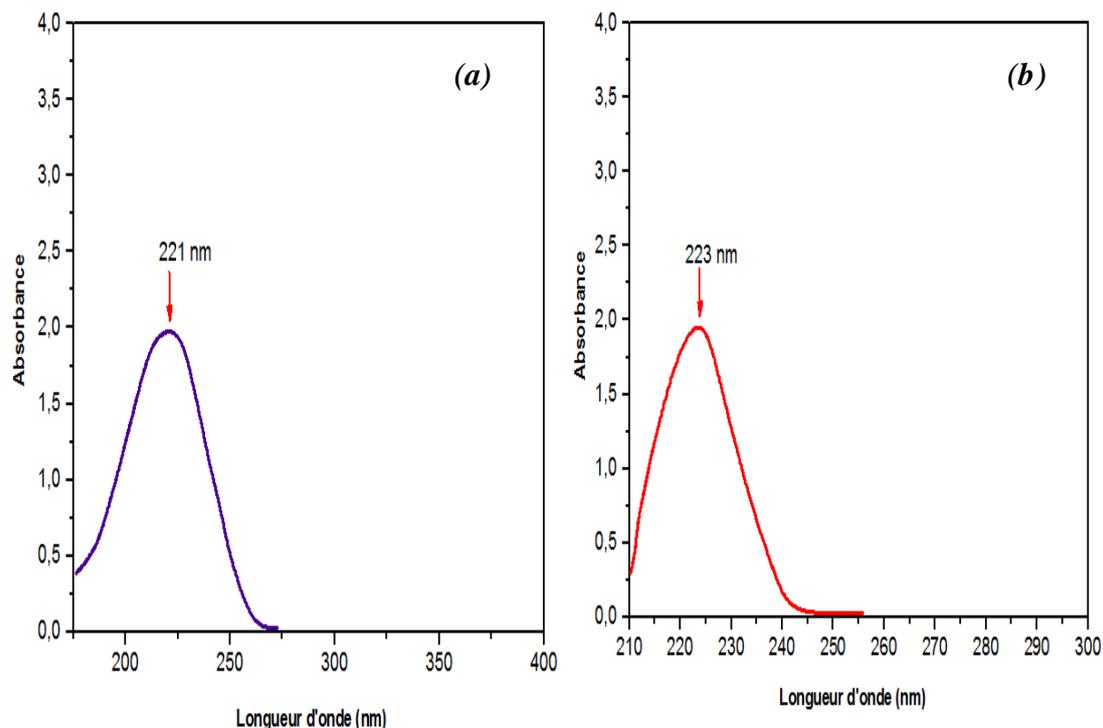


Figure IV. 2. Spectre UV-Vis du α, ω - bisinsaturé PMeOxa macromonomère obtenu (a) et du monomère anhydride méthacrylique (b).

5) MECANISME DE POLYMERISATION DU α,ω - BISINSATURE PMeOxa MACROMONOMERE

A la lumière des résultats préliminaires et de la discussion des analyses des macromonomères PMeOxa obtenus, le mécanisme cationique de polymérisation par ouverture du cycle (CROP) du 2-méthyle-2-Oxaxoline est suggéré dans **figure IV.3**.

La première étape d'initiation de la polymérisation se fait par la protonation du 2-méthyle-2-Oxaxoline par la Mag-H⁺.

Ensuite, l'étape de propagation se produit en trois étapes. La première s'agit d'une attaque nucléophile successive de l'azote du monomère, sur le carbone situé en position alpha de l'oxygène de de l'ion oxonium. Ce qui conduit à la croissance de la chaîne du macro-cation.

La deuxième étape consiste à l'amorçage de l'anhydride méthacrylique par la Mag-H⁺ conduisant à la formation de l'anhydride méthacrylique protoné. Qui interagit par la suite dans la troisième étape avec la chaîne en croissance du polymère (PMeOxa) pour générer un ion oxonium secondaire.

Enfin, l'étape de terminaison est provoquée par une substitution du proton du groupe carboxylique provenant de l'acide méthacrylique présent dans le mélange du milieu réactionnel.

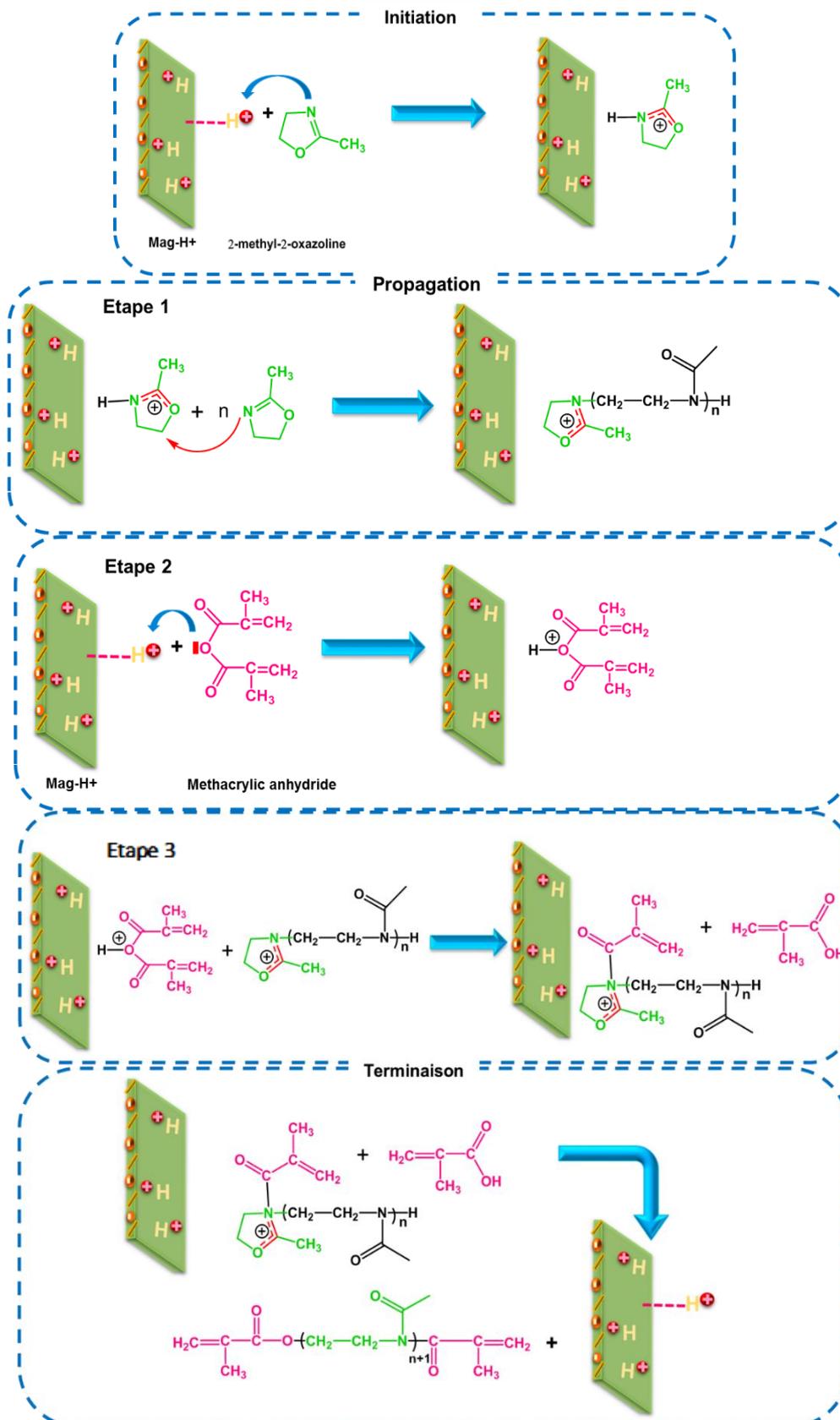


Figure IV. 3. Mécanisme de synthèse du α, ω - bisinsaturé PMeOxa macromonomère.

6) PROPRIETES DE GONFLEMENT DE L'HYDROGEL PMA-g-PMeOxa

L'évaluation des variations de gonflement du gel PMA-g-PMeOxa obtenu est présentée en **figure IV.4**. L'étude du gonflement du gel a été réalisée dans l'eau distillée à 25°C en fonction du temps et le taux de gonflement en poids a été déterminé selon l'équation suivante :

$$Q = M_t / M_0$$

Où, Q est le taux de gonflement,

M_0 est la masse initiale du gel à l'état sec et M_t est la masse de l'hydrogel à l'état gonflé au temps t, respectivement.

En se basant sur la courbe de la **figure IV.4**, on constate que le taux de gonflement de l'hydrogel augmente rapidement pendant la première heure ce qui correspond probablement à la pénétration des molécules d'eau à différentes vitesses dans la matrice polymérique du gel qui provoque son extension. Ensuite il s'évolue d'une façon graduelle vers un gonflement maximal de 570% après une durée d'environ 6h, jusqu'à atteindre un état d'équilibre. Résultant de la saturation du réseau polymérique et ce qui empêche la diffusion de l'eau additionnelle à travers les pores de l'hydrogel. Ce constat est en cohérence avec les études antérieures [19], [20],[21].

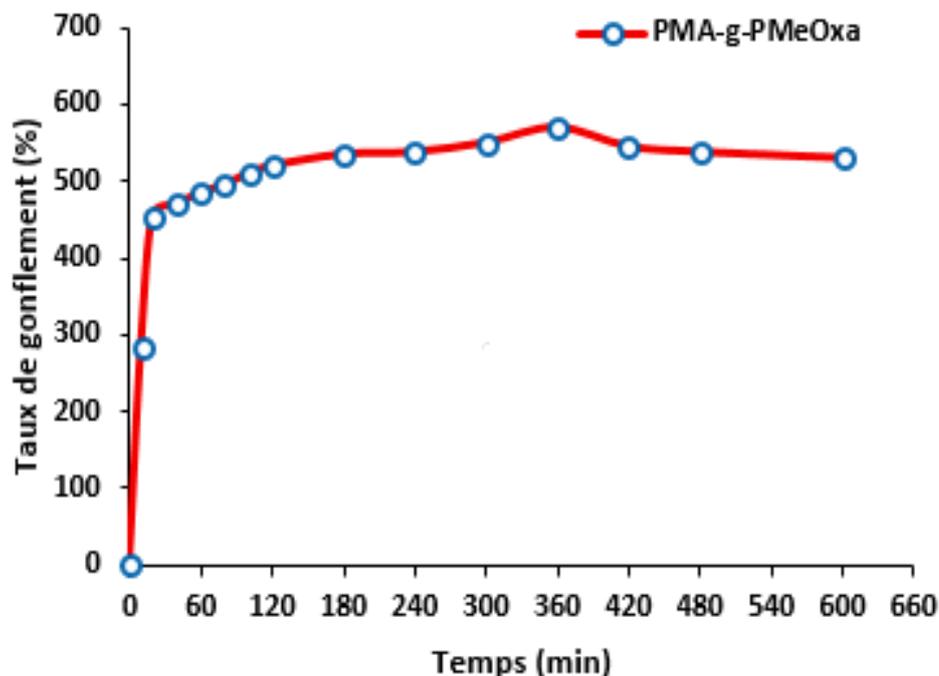


Figure IV. 4. Evolution du taux de gonflement du PMA-g-PMeOxa hydrogel à 25°C.

7) ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

Le comportement de stabilité thermique de l'hydrogel PMA-g- PMeOxa a été étudié par l'analyse thermogravimétrique (TGA), réalisée dans des conditions d'atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10 °C/min et de la température ambiante jusqu'à 800 °C. La **figure IV.5** représente les tracés de la courbe de perte de poids d'hydrogel en fonction de la température.

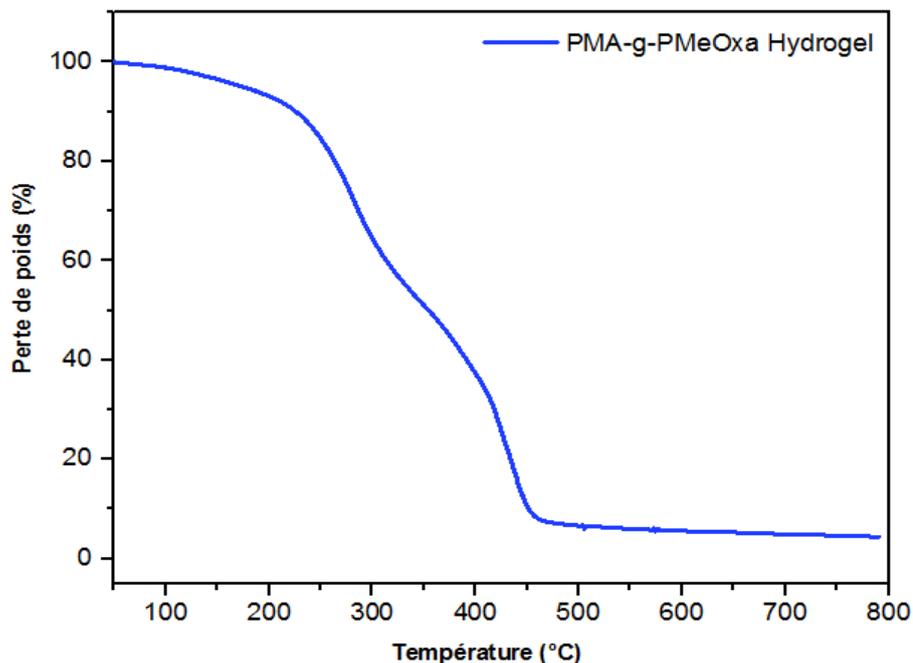


Figure IV. 5. Courbes thermogravimétriques de PMA-g-PMeOxa hydrogel.

Les résultats de l'ATG ont montré que l'échantillon de PMA-g-PMeOxa se dégrade en deux étapes principales dans la plage de température de 50 à 800 °C (**figure IV.5**). Nous utilisons les sommets de ces graphiques pour caractériser les différentes étapes du processus de dégradation. En se focalisant sur la composition de l'hydrogel, nous attribuons la première étape de décomposition observée entre 51,31°C et 302°C avec une perte de poids de 36 % à la déshydratation due à l'évaporation d'eau piégé à l'intérieur du réseau, à la décarboxylation des segments du PMA et à la dégradation du résiduel des macromonomères. Une deuxième étape comprise entre 301,81 et 452,97 °C est due à la dégradation des chaînes PMeOxa avec une perte de masse de 59,49 %.

En outre, la température de décomposition désignées à PMA-g- PMeOxa hydrogel a été significativement décalée à une température plus élevée que celle du PMeOxa pure

rapportés par la littérature [22], [23], [24]. On peut donc en déduire que l'incorporation du MA dans la structure du polymère améliore la stabilité thermique de l'hydrogel.

8) BIODEGRADATION DU PMA-g- PMeOxa HYDROGEL PAR *BACILLUS SUBTILIS*

8.1) En milieu solide (sels minéraux)

Les données obtenues dans la **figure IV.6** montrent la biodégradabilité du PMA-g-PMeOxa hydrogel sur milieu pauvre en source de carbone. Il y a une faible croissance du *Bacillus subtilis* à la périphérie du PMA-g-PMeOxa hydrogel et sur la surface de la gélose à partir de 7^{ème} jour, et qui augmente très faiblement au 15^{ème} jours d'incubation à 37 c° comparativement au témoin où aucune croissance n'a été observée. Cette hausse tardive est expliquée par la complexité de la structure du polymère étudié, précisément le poly ester amide.

Ces résultats nous confirment la bio-assimilation du *Bacillus Subtilis* au PMA-g-PMeOxa hydrogel et son utilisation comme seule source de carbone.

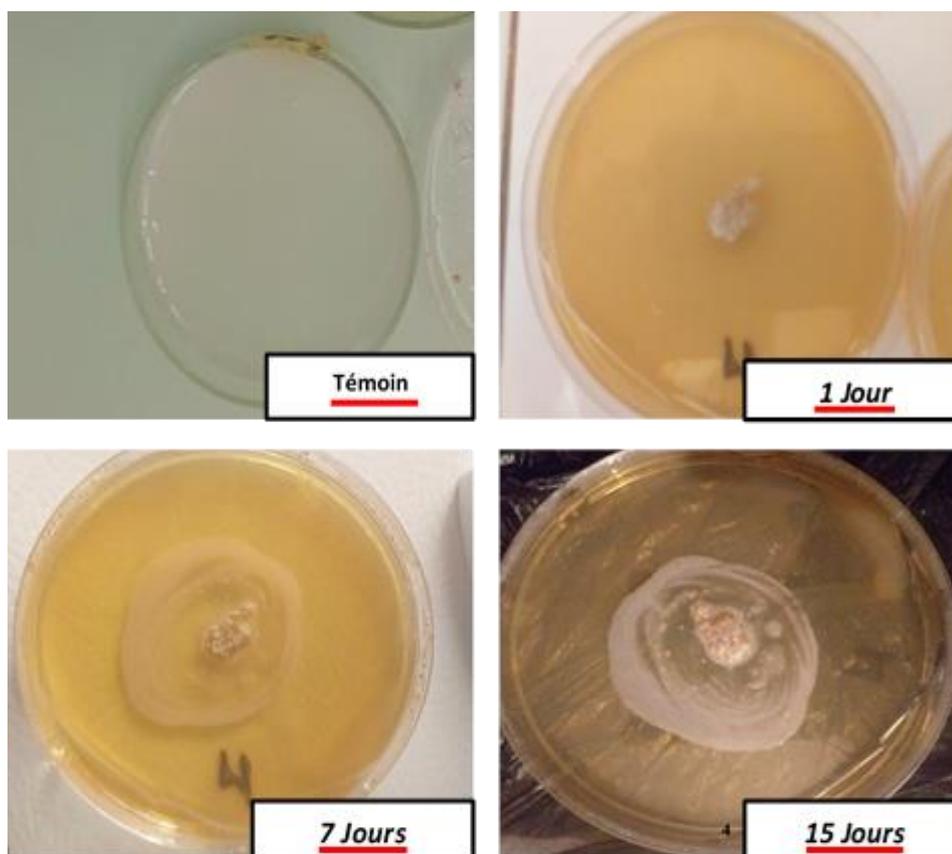


Figure IV. 6. Images de biodégradation des échantillons d'hydrogel (PMA-g-PMeOxa) par les bactéries *Bacillus subtilis* pendant 15 jours.

8.2) En milieu liquide

L'observation de trouble dans les erlens incubés révèle un développement cellulaire de la bactérie *Bacillus subtilis*. Ce trouble est néant dans la culture du témoin (absence de source carbonée).

Les résultats de la biomasse obtenue en présence du PMA-g-PMeOxa hydrogel durant la première semaine affichent un taux de croissance faible égale à $1.23 \cdot 10^8$ UFC/ml qui est relative à la préparation de la bactérie aux nouvelles conditions de vie (**figure IV.7**). Ce taux augmente exponentiellement à $1.6 \cdot 10^8$ UFC/ml après 15 jours d'incubation et il atteint un maximum de $1.63 \cdot 10^8$ UFC/ml au 21^{-ème} jour, ceci est due à la dégradation du PMA-g-PMeOxa hydrogel par le *Bacillus subtilis* et son utilisation comme source d'énergie nécessaire à son métabolisme.

A partir du 21^{-ème} jour jusqu'à la fin du mois, nous avons constaté une croissance cellulaire nettement élevée égale $1.67 \cdot 10^8$ UFC/ml. Cela est expliqué par la dépolymérisation continue du polymère étudié par la bactérie.

Quant au suivi de la cinétique bactérienne du témoin (en absence du polymère), on remarque que la bactérie se développe très faiblement durant 2 jours, et par la suite on note une phase stable due aux conditions environnementales difficiles et défavorables. Le *Bacillus subtilis* n'a pas trouvé une source de carbone utile à son développement, et rentrera dans une phase de sporulation (en dormance) prolongée.

Ces résultats nous éclaire sur la particularité de la biodégradation du PMA-g-PMeOxa hydrogel vis-à-vis le *Bacillus subtilis* où le processus de la dépolymérisation a été lent et s'est accéléré qu'après 21 jours d'incubation. En effet l'étude de Pramanik et al [25] a révélé que la dégradation d'un poly (ester amide) par la souche *BS* est très lente et faible de par la complexité de la structure du polymère d'une part. Et d'autre part le *B. subtilis* est une bactérie à gram positif qui agit comme une barrière active supposée contrôler la dégradation du substrat poly (ester amide).

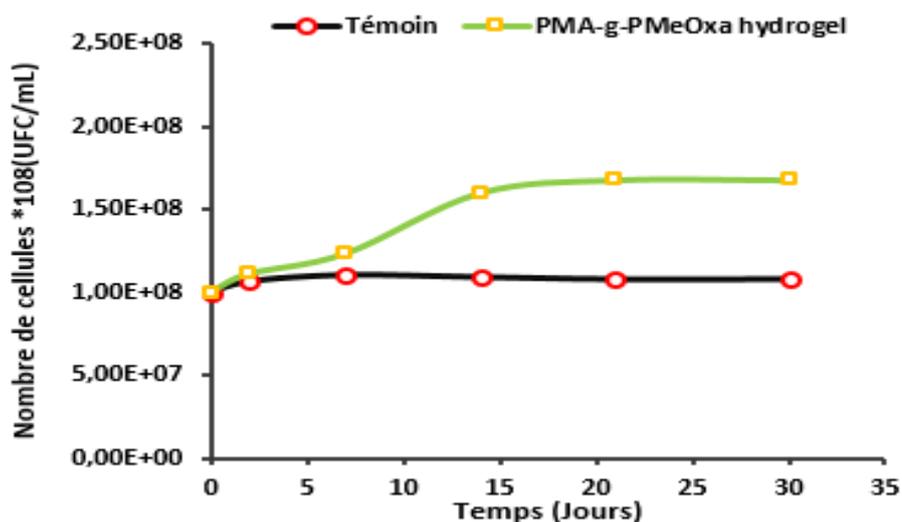


Figure IV. 7. Évaluation de la croissance bactérienne de *Bacillus subtilis* seul et en présence de l'hydrogel PMA-g-PMeOxa pendant 30 jours.

9) CONCLUSION

En conclusion, l'hydrogel biodégradable (PMA-g-PMeOxa) a été synthétisé avec succès par la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de 2-méthyle-2-Oxaxoline avec de l'anhydride méthacrylique, suivie par la polymérisation radicalaire thermique des bisinsaturé PMeOxa macromonomères obtenus. Ce travail a porté sur la valorisation de l'argile Maghnite algérienne protonée comme catalyseur écologique vert dans la synthèse des polyester-amides aliphatiques Bis-macromonomères.

La structure chimique de ces macromonomères PMeOxa insaturés a été parfaitement confirmée par les analyses FTIR et la spectroscopie UV-Visible.

Les propriétés de gonflement de l'hydrogel (PMA-g-PMeOxa) ont mis en évidence la structure tridimensionnelle du réseau polymérique et le caractère d'absorption du gel formé. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a révélé la stabilité thermique de l'hydrogel (PMA-g-PMeOxa).

Les résultats de la biodégradation selon l'examen visuel (zone claire) et l'évaluation de la croissance bactérienne, affirment la particularité de la biodégradation du PMA-g-PMeOxa hydrogel par *Bacillus subtilis* de par la complexité de la structure du polymère.

10) REFERENCES

- [1] B. Verbraeken, B. D. Monnery, K. Lava, and R. Hoogenboom, "The chemistry of poly(2-oxazoline)s," *Eur. Polym. J.*, vol. 88, no. November, pp. 451–469, 2017.
- [2] R. Konradi, B. Pidhatika, A. Mu, and M. Textor, "Poly-2-methyl-2-oxazoline : A Peptide-like Polymer for Protein-Repellent Surfaces," vol. 23, no. 8, pp. 613–616, 2008.
- [3] R. Hoogenboom, "Poly(2-oxazoline)s: A polymer class with numerous potential applications," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 43, pp. 7978–7994, 2009.
- [4] A. Anghelache, V. V. Jerca, F. Adriana, D. M. Vuluga, and M. Teodorescu, "SYNTHESIS OF A NOVEL α , ω -DIEPOXY-POLY (2-ETHYL-2-OXAZOLINE) OLIGOMER," vol. 78, 2016.
- [5] C. Weber, C. R. Becer, R. Hoogenboom, and U. S. Schubert, "Lower critical solution temperature behavior of comb and graft shaped poly[oligo(2-ethyl-2-oxazoline)methacrylate]s," *Macromolecules*, vol. 42, no. 8, pp. 2965–2971, 2009.
- [6] S. Kobayashi, H. Uyama, S. W. Lee, and Y. Matsumoto, "Preparation of micron-size monodisperse polymer particles by dispersion copolymerization of styrene with poly(2-oxazoline) macromonomer," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 31, no. 12, pp. 3133–3139, 1993.
- [7] J. C. Rueda, H. Komber, J. C. Cedrón, B. Voit, and G. Shevtsova, "Synthesis of new hydrogels by copolymerization of poly(2-methyl-2-oxazoline) bis(macromonomers) and N-vinylpyrrolidone," *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 204, no. 7, pp. 947–953, 2003.
- [8] S. Kobayashi, "Synthesis and polymerization of poly (2-oxazoline) macromonomers having a glycol group," *Die Makromol. ...*, vol. 14, pp. 11–14, 1990.
- [9] C. R. Becer *et al.*, "Synthesis of poly(2-ethyl-2-oxazoline)-b-poly(styrene) copolymers via a dual initiator route combining cationic ring-opening

- polymerization and atom transfer radical polymerization,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 14, pp. 5210–5215, 2008.
- [10] C. H. Wang and G. H. Hsiue, “New amphiphilic poly(2-ethyl-2-oxazoline)/poly(L-lactide) triblock copolymers,” *Biomacromolecules*, vol. 4, no. 6, pp. 1487–1490, 2003.
- [11] R. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, G. Kickelbick, and U. S. Schubert, “Synthesis and crystal structures of multifunctional tosylates as basis for star-shaped poly(2-ethyl-2-oxazoline)s,” *Beilstein J. Org. Chem.*, vol. 6, no. di, pp. 773–783, 2010.
- [12] S. Huber, N. Hutter, and R. Jordan, “Effect of end group polarity upon the lower critical solution temperature of poly(2-isopropyl-2-oxazoline),” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 286, no. 14–15, pp. 1653–1661, 2008.
- [13] M. Miyamoto, K. Naka, M. Tokumizu, and T. Saegusa, “End Capping of Growing Species of Poly(2-oxazoline) with Carboxylic Acid: A Novel and Convenient Route To Prepare Vinyl- and Carboxy-Terminated Macromonomers,” *Macromolecules*, vol. 22, no. 4, pp. 1604–1607, 1989.
- [14] C. Weber, C. Remzi Becer, W. Guenther, R. Hoogenboom, and U. S. Schubert, “Dual responsive methacrylic acid and oligo(2-ethyl-2-oxazoline) containing graft copolymers,” *Macromolecules*, vol. 43, no. 1, pp. 160–167, 2010.
- [15] D. Pizzi *et al.*, “Poly(2-oxazoline) macromonomers as building blocks for functional and biocompatible polymer architectures,” *Eur. Polym. J.*, vol. 121, p. 109258, 2019.
- [16] M. Hartlieb, K. Kempe, and U. S. Schubert, “Covalently cross-linked poly(2-oxazoline) materials for biomedical applications-from hydrogels to self-assembled and templated structures,” *J. Mater. Chem. B*, vol. 3, no. 4, pp. 526–538, 2015.
- [17] M. M. Lübtow *et al.*, “Temperature-Dependent Rheological and Viscoelastic Investigation of a Poly(2-methyl-2-oxazoline)-b-poly(2-iso-butyl-2-oxazoline)-b-poly(2-methyl-2-oxazoline)-Based Thermogelling Hydrogel,” *J. Funct. Biomater.*, vol. 10, no. 3, 2019.

- [18] F. Hennaoui and M. Belbachir, “A Green One-pot Synthesis of PDMS Bis-Macromonomers Using an Ecologic Catalyst (Maghnite-H+),” *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 52, no. 12, pp. 992–1001, 2015.
- [19] J. C. Rueda, F. Santillán, H. Komber, and B. Voit, “Synthesis and characterization of stiff, self-crosslinked thermoresponsive DMAA hydrogels,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 6, 2020.
- [20] J. C. Rueda, E. Campos, H. Komber, S. Zschoche, L. Häussler, and B. Voit, “Synthesis and characterization of new pH- and thermo-responsive hydrogels based on N-isopropylacrylamide and 2-oxazolines,” *Des. Monomers Polym.*, vol. 17, no. 3, pp. 208–216, 2014.
- [21] D. Christova, R. Velichkova, E. J. Goethals, and F. E. Du Prez, “Amphiphilic segmented polymer networks based on poly (2-alkyl-2-oxazoline) and poly(methyl methacrylate),” *Polymer (Guildf)*, vol. 43, no. 17, pp. 4585–4590, 2002.
- [22] P. D. T. I. and D. N. Schulz, “Synthesis and Properties of Poly (Vinyl Chloride-g- 2-Methyl-2-Oxazoline),” *Polym. Bull.*, vol. 50, pp. 43–50, 1980.
- [23] G. Le Fer, C. Le Cœur, J. M. Guigner, C. Amiel, and G. Volet, “Amphiphilic diblock and triblock copolymers based on poly(2-methyl-2-oxazoline) and poly(D,L-lactide): Synthesis, physicochemical characterizations and self-assembly properties,” *Polymer (Guildf)*, vol. 171, no. February, pp. 149–160, 2019.
- [24] P. J. M. Bouten, K. Lava, J. C. M. Van Hest, and R. Hoogenboom, “Thermal properties of methyl ester-containing poly(2-oxazoline)s,” *Polymers (Basel)*, vol. 7, no. 10, pp. 1998–2008, 2015.
- [25] S. Pramanik, K. Sagar, B. K. Konwar, and N. Karak, “Synthesis, characterization and properties of a castor oil modified biodegradable poly(ester amide) resin,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 75, no. 4, pp. 569–578, 2012.

CHAPITRE V.

***SYNTHESE ET CARACTERISATION DE
PMA-g-(PCL-PMeOxa) HYDROGEL***

1) INTRODUCTION

A la lumière des résultats obtenus dans les deux chapitres précédents, Cette étude présente en premier lieu la synthèse du gel PMA-g-(PCL-PMeOxa) puis l'étude de son comportement de gonflement pour obtenir un hydrogel.

En effet, la polyoxazoline (POx) a été choisi comme étant un polymères bio-inspirés, hydrophile, biocompatible, non toxique [1]. Et la PCL en tant que polymère hydrophobe, non toxique, biocompatible et biodégradable. Le but de la combinaison de ces deux homopolymères biocompatibles est de synthétiser un hydrogel à base des copolymères amphiphile greffé.

La première partie de ce chapitre décrit la méthode de synthèse du macromonomère bifonctionnel PCL-PMeOxa employée, et également le procédé d'élaboration du réseau polymérique PMA-g-(PCL-PMeOxa) gel.

Dans la 2ème partie du chapitre, nous avons examiné la structure du macromonomère par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie UV. Ensuite la structure du gel PMA-g-(PCL-PMeOxa) formé a été caractérisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Et en dernière partie, les propriétés de gonflement, les propriétés thermiques et le comportement de biodégradation de l'hydrogel PMA-g-(PCL-PMeOxa) ont été abordés en détail.

2) SYNTHESE Du α,ω -BISINSATURE PCL-PMEOXA MACROMONOMERE

Les macromonomères α,ω -bisinsaturé PCL-PMeOxa ont été préparés par la polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP) de l' ϵ -caprolactone et du 2-méthyle-2-Oxaxoline, conformément au schéma V.1 La méthode de synthèse est expliquée en détail dans la partie expérimentale.

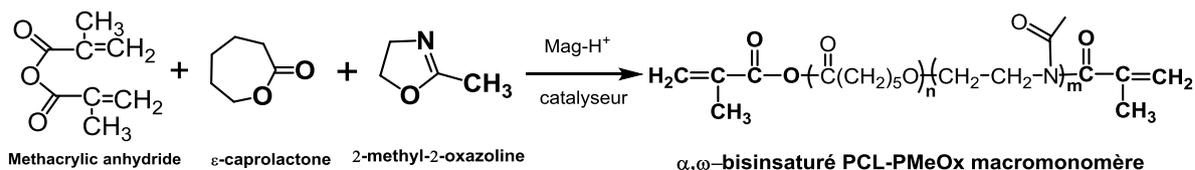


Schéma V. 1. Synthèse de α,ω -bisinsaturé PCL-PMeOxa macromonomère.

2.1) SYNTHESE DU PMA-g-(PCL-PMeOxa) HYDROGEL

L'hydrogel PMA-g-(PCL-PMeOxa) a été préparé par la polymérisation radicalaire à haute température en solution, suivant le diagramme V.1.

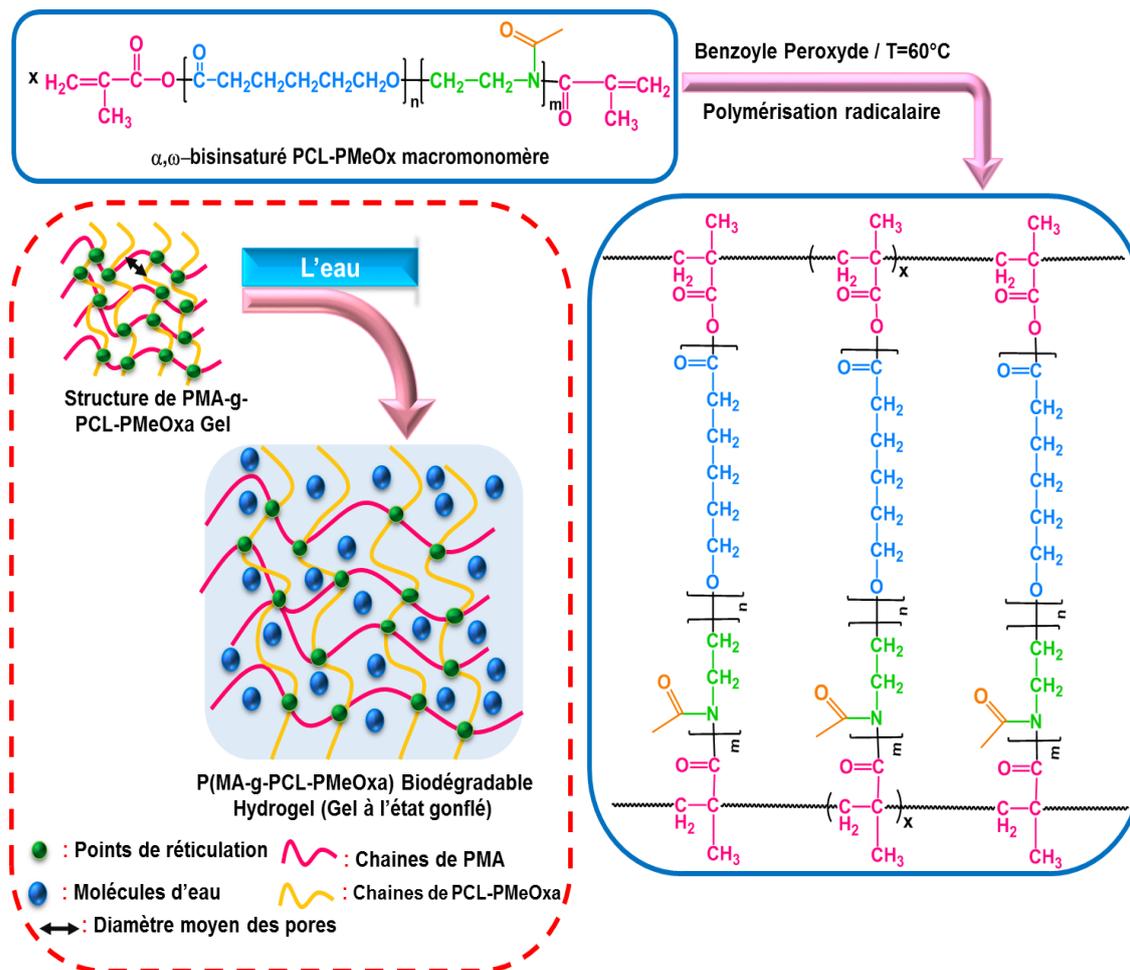


Diagramme V. 1. Préparation du PMA-g-(PCL-PMeOxa) hydrogel.

3) CARACTERISATION DU PCL-PMEOxa MACROMONOMERE ET PMA-g-(PCL-PMEOxa) HYDROGEL

3.1) Caractérisation structurale

3.1.1) Analyse par spectroscopie infrarouge IR-TF

Le spectre FT-IR (**figure V.1**) nous révèle une concordance entre les principales bandes caractéristiques du α,ω - bisinsaturé PCL-PMEOxa macromonomère et du gel PMA-g-(PCL-PMEOxa).

D'une part, les pics d'absorption situés à $2862,07\text{cm}^{-1}$ et $2937,62\text{cm}^{-1}$ jusqu'à $3087,97\text{cm}^{-1}$ correspondent à la vibration d'étirement C-H (groupes méthylène et méthyle) du segment PCL, PMEOxa et du méthacrylique en extrémité de chaîne du polymère. Une autre bande est observé à $1421,92\text{cm}^{-1}$ serait donc caractéristique à les liaisons C-C.

D'une autre part, deux bandes très intenses sont observées à $1722,62\text{cm}^{-1}$ et à $1622,64\text{cm}^{-1}$ sont associées à la vibration C=O du groupe carbonyle qui se traduisent par la présence de la fonction ester et amide et aux vibrations C=C représentant l'insaturation des bouts de chaîne du groupe méthacrylique, respectivement. Par conséquent, les bandes qui se trouve à $1240,27\text{cm}^{-1}$ et $1165,48\text{cm}^{-1}$ sont caractéristiques des liaisons C-O et C-O-C, respectivement.

Par ailleurs, la bande de faible intensité détectée à $1040,32\text{cm}^{-1}$ est assignée à les liaisons C-N relatif au groupement amide du segment PMEOxa, suite à sa réaction avec l'une des extrémités de l'anhydride méthacrylique.

De surcroît, la bande de large intensité qui se trouve à $3332,20\text{cm}^{-1}$ correspond probablement au groupe hydroxyle (OH) provenant du résidu de la réaction nucléophile entre l'oxygène d'anhydride méthacrylique et le proton H^+ de la Maghnite.

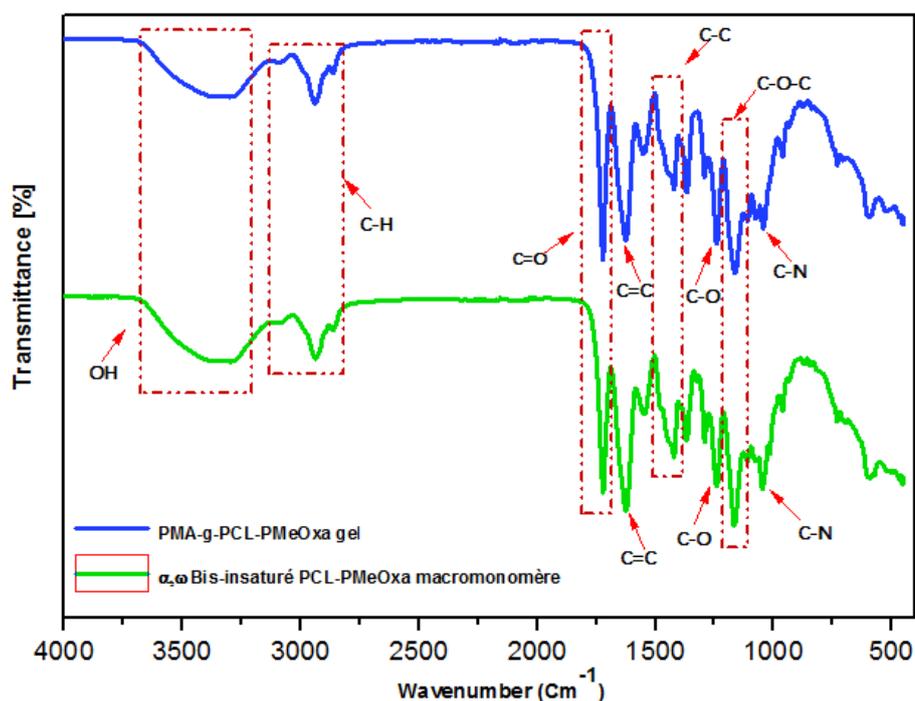


Figure V. 1. Spectres FT-IR de PCL-PMeOxa macromonomères et PMA-g-(PCL-PMeOxa) gel.

3.1.2) Analyse par la spectroscopie UV

En regard du spectre UV du macromonomère PCL-PMeOxa (en prenant le méthanol comme solvant) (Figure V.2), l'absorbance relative à l'insaturation des bouts de chaîne du groupe méthacrylique est observée à $\lambda=219$ nm, ce qui est une valeur voisine de l'absorbance obtenue à partir du spectre de l'anhydride méthacrylique ($\lambda = 223$ nm) [2]. Ceci a conforté les résultats de l'analyse FTIR et RMN.

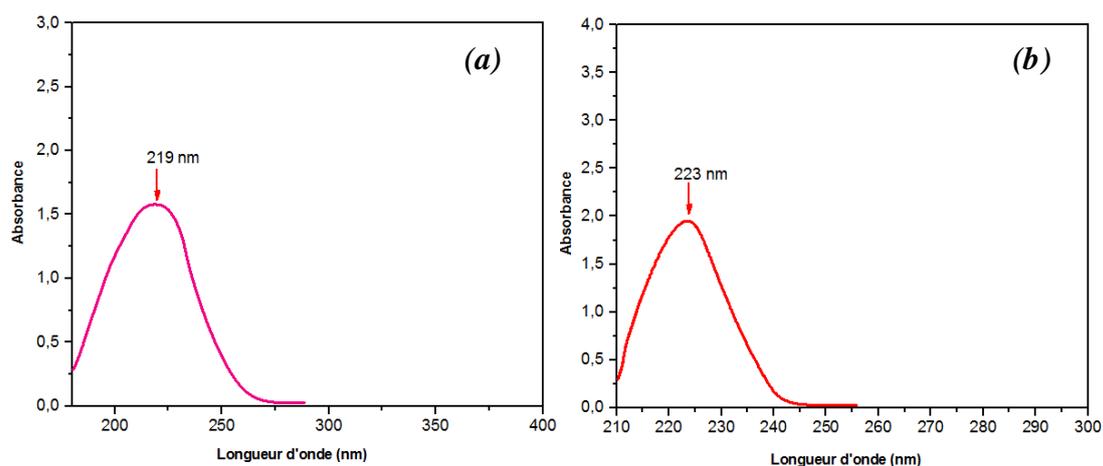


Figure V. 2. Spectre UV-Vis du α, ω -bisinsaturé PCL-PMeOxa macromonomère obtenu (a) et du monomère anhydride méthacrylique (b).

4) MECANISME DE POLYMERISATION DU α,ω - BISINSATURE PCL-PMeOxa MACROMONOMERE

En nous appuyant sur les résultats préliminaires et la discussion des analyses des macromonomères PCL-PMeOxa obtenus, le mécanisme de polymérisation par ouverture de cycle cationique (CROP) du ϵ -caprolactone et de la 2-méthyle-2-Oxazoline est suggéré dans la **figure V.3**.

En premier lieu l'étape d'initiation de la polymérisation se fait en trois étapes. La première est provoquée par la réaction entre l'anhydride méthacrylique et Mag-H^+ . Puis, l'anhydride méthacrylique protoné obtenu interagit avec le monomère ϵ -caprolactone par une polymérisation par ouverture de cycle pour générer un ion oxonium secondaire. Et La troisième étape se fait par la protonation du 2-méthyle-2-Oxazoline par la Mag-H^+ .

Ensuite, l'étape de propagation se produit en deux étapes. La première se déroule via une attaque nucléophile successive de chaque oxygène du monomère ϵ -caprolactone sur le carbonyle de l'ion oxonium. Ce qui conduit à la croissance de la chaîne du macro-cation PCL. La seconde s'agit d'une attaque nucléophile successive de l'azote du monomère 2-méthyle-2-Oxazoline, sur le carbone situé en position alpha de l'oxygène de l'ion oxonium. Cela aboutit à la progression de la chaîne de macro-cation PMeOxa. Ce dernier va réagir par la suite avec le premier macro-cation PCL pour former le copolymère PCL- PMeOxa fonctionnalisé par une seule extrémité.

Et comme une dernière étape, la terminaison est provoquée par une substitution du proton du groupe carboxylique provenant de l'acide méthacrylique présent dans le mélange du milieu réactionnel. Afin de créer un copolymère téléchélique désigné sous le nom α,ω - bisinsaturé PCL-PMeOxa macromonomère.

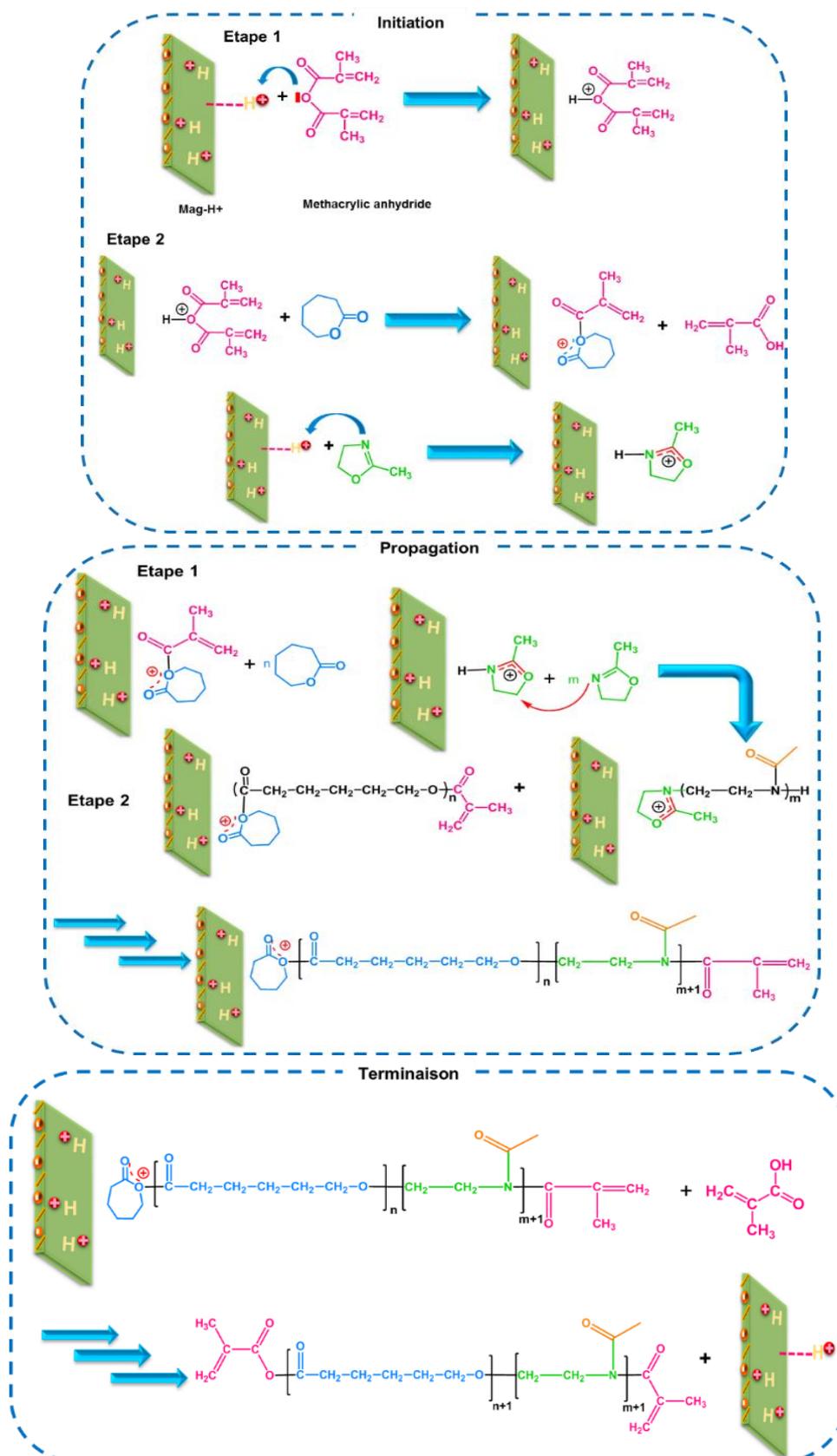


Figure V. 3. Mécanisme de synthèse du α, ω - bisinsaturé PCL-PMeOxa macromonomère.

5) PROPRIETES DE GONFLEMENT DE L'HYDROGEL PMA-g-(PCL-PMeOxa)

L'évaluation des variations de gonflement du gel PMA-g-(PCL-PMeOxa) obtenu est illustrée dans la **figure V.4**. L'étude du gonflement du gel a été réalisé dans l'eau distillée à 25°C en fonction du temps et le taux de gonflement en poids a été déterminé selon l'équation suivante :

$$Q = M_t / M_0$$

Où, Q est le taux de gonflement,

M_0 est la masse initiale du gel à l'état sec et M_t est la masse de l'hydrogel à l'état gonflé au temps t, respectivement.

En observant la courbe représentée sur la **figure V.4**, On distingue que le taux de gonflement de l'hydrogel croît progressivement pendant la première heure jusqu'à accéder à un gonflement maximal de 394% à 80 min. Ce qui correspond probablement à la pénétration des molécules d'eau à différentes vitesses dans la matrice polymérique du gel qui provoque son extension. Après cette phase le gonflement du gel atteint un état d'équilibre, qui se traduit par la saturation du réseau polymérique et ce qui prévient la diffusion d'eau supplémentaire au sein des pores d'hydrogel. Ce résultat est conciliable avec les études menées précédemment [3]–[8].

Et en comparant le taux de gonflement de PMA-g-(PCL-PMeOxa) hydrogel avec celui de l'hydrogels PMA-g-PCL obtenu dans le chapitre 3, on remarque que le gel à base du copolymère (PCL-PMeOxa) a atteint un taux de gonflement de 394% au bout de 80 min, par rapport à celui du PMA-g-PCL dont sa valeur maximale de gonflement atteignait 277% pendant 180 min.

Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation du caractère hydrophile du réseau grâce à la présence du fragment PMeOxa dans la matrice polymérique du gel. Et qui a eu un effet significatif sur le comportement de gonflement de l'hydrogel. Et cela nous permet de constater que la capacité de gonflement est susceptible d'être améliorée en augmentant le caractère hydrophile de la structure d'hydrogel, ce qui est conforme à la littérature [3]–[5].

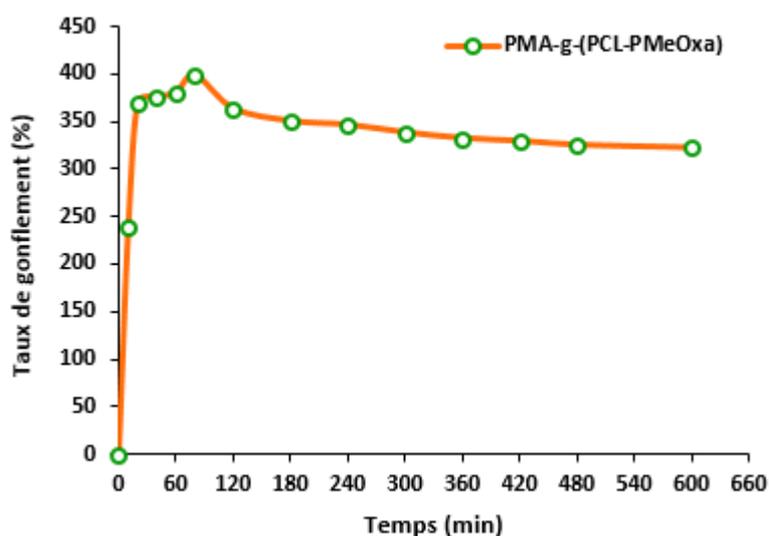


Figure V. 4. Evolution du taux de gonflement du PMA-g-(PCL-PMeOxa) hydrogel à 25°C.

6) ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)

Le comportement de stabilité thermique de l'hydrogel PMA-g-(PCL-PMeOxa) PMeOxa a été étudié par l'analyse thermogravimétrique (TGA), réalisée dans des conditions d'atmosphère d'azote à une vitesse de chauffage de 10 °C/min et de la température ambiante jusqu'à 800 °C. La **figure V.5** représente les tracés de la courbe de perte de poids d'hydrogel en fonction de la température.

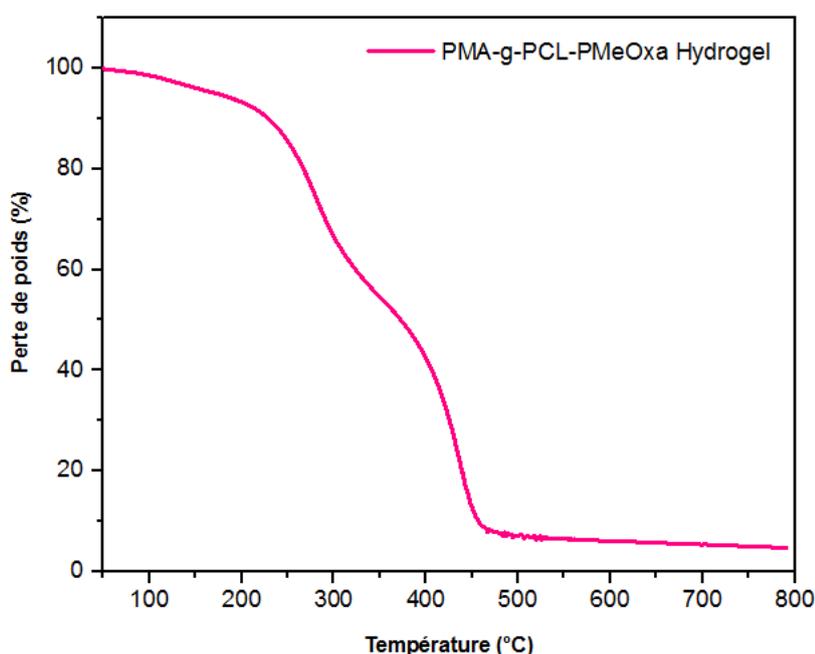


Figure V. 5. Courbes thermogravimétriques de PMA-g-(PCL-PMeOxa) hydrogel.

Les résultats de l'ATG ont montré que l'échantillon de PMA-g-(PCL-PMeOxa) se dégrade en deux phases principales dans la plage de température de 50 à 800 °C (**figure V.5**). Nous utilisons les sommets de ces graphiques pour caractériser les différentes étapes du processus de dégradation. En se focalisant sur la composition de l'hydrogel, nous attribuons la première étape de décomposition observée entre 55,50°C et 302,44°C avec une perte de poids de 33,97 % à la déshydratation due à l'évaporation d'eau piégé à l'intérieur du réseau, à la décarboxylation des segments du PMA et à la dégradation du résiduel des macromonomères. Une deuxième étape située entre 302,03 e 453,95 °C est due à la dégradation des fragments PCL et PMeOxa avec une perte de masse de 61,26 %.

De surcroît, la température de décomposition désignées à PMA-g-PCL-PMeOxa hydrogel a été considérablement décalée à une température plus élevée que celle de PCL pure [9], [10] et du PMeOxa pure [11]–[13] rapportés par la littérature. On peut donc en déduire que l'incorporation du MA dans la structure du polymère améliore la stabilité thermique de l'hydrogel.

7) BIODEGRADATION DU PMA-g-(PCL-PMeOxa) HYDROGEL PAR *BACILLUS SUBTILIS*

7.1) En milieu solide (sels minéraux)

Après observation des résultats montrées dans la **figure V.6** représentant la culture du *Bacillus subtilis* dans un milieu dépourvu de source de carbone et en présence du PMA-g-(PCL-PMeOxa) hydrogel, on constate après une semaine d'incubation l'apparition d'un halo central autour du copolymère et qui représente la croissance cellulaire de la bactérie, et après 21 jours de l'expérience le développement bactérien est nettement plus remarquable où toute la surface de la gélose est recouverte par le *Bacillus subtilis*. Ceci est due à la dégradation du polymère par les enzymes synthétisées par la bactérie afin de puiser un substrat d'énergie nécessaire à son métabolisme. En parallèle, la culture témoin de la bactérie en absence du polymère n'a pas donné de résultat.

Par conséquent, cet examen nous confirme la grande capacité de l'espèce *Bacillus subtilis* a assimilé le copolymère PMA-g-(PCL-PMeOxa) hydrogel comme source de carbone.

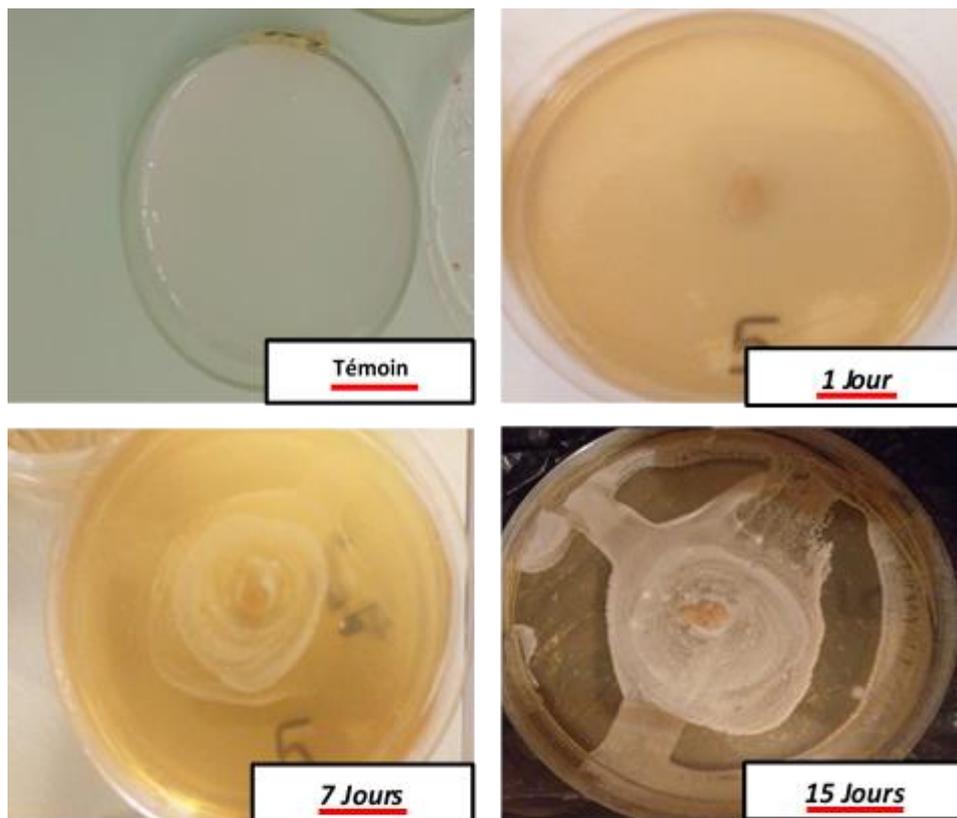


Figure V. 6. Images de biodégradation des échantillons d'hydrogel PMA-g-(PCL-PMeOxa) par les bactéries *Bacillus subtilis* pendant 15 jours.

7.2) En milieu liquide

Le résultat du suivi de la cinétique de la croissance cellulaire du *Bacillus subtilis* en présence du PMA-g-(PCL-PMeOxa) hydrogel est représenté sur la **figure V.7**.

Dès le début de l'ensemencement de la bactérie à 10^8 UFC/ml dans le milieu de culture préparé (sels minéraux) et additionné par le copolymère, le taux de biomasse est en augmentation remarquable et accélérée, allant de $1.18.10^8$ UFC/ml à $2.67.10^8$ UFC/ml expliquée par le développement bactérien et aussi par l'affinité de la souche à ce substrat. Le copolymère a été décomposée par les enzymes bactériens afin de libérer la source de carbone nécessaire à la survie du microorganisme. Un taux stable important et non négligeable de $2.67.10^8$ UFC/ml affiché à partir du 21^{ème} jour jusqu'à la fin du mois, est relative à la fin de la division cellulaire et le maintien de la survie bactérienne en puisant les éléments énergétiques par la biodégradation du copolymère étudié.

Comparativement à la cinétique du témoin les taux de biomasse sont très faibles et atteignent une phase de déclin très rapidement qui est due à la mort cellulaire, par faute d'éléments énergétiques.

A partir de ces données, on déduit que la combinaison entre deux polymères différents, l'un ester et l'autre amide, est rapidement biodégradable avec des taux hautement significatifs, et que le *Bacillus.S* assimile très facilement ce type de polymère.

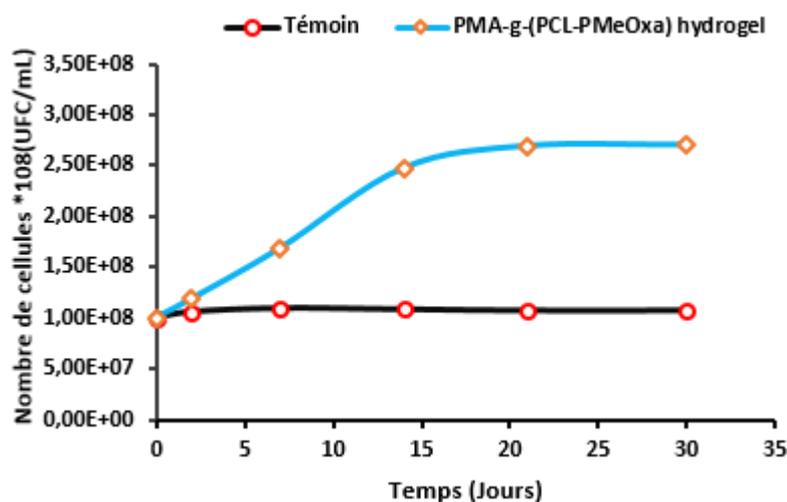


Figure V. 7. Évaluation de la croissance bactérienne de *Bacillus subtilis* seul et en présence de l'hydrogel PMA-g-(PCL-PMeOxa) pendant 30 jours.

8) CONCLUSION

En conclusion, l'hydrogel biodégradable PMA-g-(PCL-PMeOxa) a été synthétisé avec succès par la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de l' ϵ -caprolactone et 2-méthyle-2-Oxaxoline avec de l'anhydride méthacrylique, suivie par la polymérisation radicalaire thermique des bisinsaturé PCL-co-PMeOxa macromonomères obtenus. Ce travail a porté sur la valorisation de l'argile Maghnite algérienne protonée utilisée comme catalyseur écologique vert dans la synthèse des polyester-amides aliphatiques bis-macromonomères.

La structure chimique de ces macromonomères PCL-co-PMeOxa insaturés a été parfaitement confirmée par les analyses FTIR et la spectroscopie UV- Visible.

Les propriétés de gonflement de l'hydrogel PMA-g-(PCL-PMeOxa) ont mis en évidence la structure tridimensionnelle du réseau polymérique et la capacité d'absorption du gel formé. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a démontré la stabilité thermique de l'hydrogel PMA-g- (PCL-PMeOxa).

Les résultats de la biodégradation selon l'examen visuel (zone claire) et l'évaluation de la croissance bactérienne, affirment l'affinité et la bio-assimilation facile de l'hydrogel PMA-g-(PCL-PMeOxa) par *Bacillus subtilis* en utilisant les substrats de dégradation comme une seule source d'énergie. Dans l'ensemble, les hydrogels préparés étaient exceptionnellement bien biodégradables et pourraient avoir des applications intéressantes dans les secteurs environnemental et biomédical.

9) REFERENCES

- [1] B. Guillerm, V. Darcos, V. Lapinte, S. Monge, J. Coudane, and J. J. Robin, “Synthesis and evaluation of triazole-linked poly(ϵ -caprolactone)- graft-poly(2-methyl-2-oxazoline) copolymers as potential drug carriers,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 23, pp. 2879–2881, 2012.
- [2] F. Hennaoui and M. Belbachir, “A Green One-pot Synthesis of PDMS Bis-Macromonomers Using an Ecologic Catalyst (Maghnite-H⁺),” *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 52, no. 12, pp. 992–1001, 2015.
- [3] T. C. Guo *et al.*, “Synthesis, characterization, and hydrolytic degradation behavior of a novel biodegradable pH-sensitive hydrogel based on polycaprolactone, methacrylic acid, and poly(ethylene glycol),” *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 85, no. 1, pp. 36–46, 2008.
- [4] K. Wang *et al.*, “Synthesis and characterization of biodegradable pH-sensitive hydrogels based on poly(ϵ -caprolactone), methacrylic acid, and poly(ethylene glycol),” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 4, pp. 730–737, 2009.
- [5] F. Bettahar *et al.*, “Tough hydrogels based on maleic anhydride, bulk properties study and microfiber formation by electrospinning,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 6, 2021.
- [6] J. C. Rueda, F. Santillán, H. Komber, and B. Voit, “Synthesis and characterization of stiff, self-crosslinked thermoresponsive DMAA hydrogels,” *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 6, 2020.
- [7] J. C. Rueda, E. Campos, H. Komber, S. Zschoche, L. Häussler, and B. Voit, “Synthesis and characterization of new pH- and thermo-responsive hydrogels based on N-isopropylacrylamide and 2-oxazolines,” *Des. Monomers Polym.*, vol. 17, no. 3, pp. 208–216, 2014.
- [8] D. Christova, R. Velichkova, E. J. Goethals, and F. E. Du Prez, “Amphiphilic segmented polymer networks based on poly (2-alkyl-2-oxazoline) and poly(methyl methacrylate),” *Polymer (Guildf)*, vol. 43, no. 17, pp. 4585–4590, 2002.

- [9] T. T. Su, H. Jiang, and H. Gong, “Thermal stabilities and the thermal degradation kinetics of poly(ϵ -caprolactone),” *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 47, no. 4, pp. 398–403, 2008.
- [10] O. Persenaire, M. Alexandre, P. Degée, and P. Dubois, “Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly(ϵ -caprolactone),” *Biomacromolecules*, vol. 2, no. 1, pp. 288–294, 2001.
- [11] P. D. T. I. and D. N. Schulz, “Synthesis and Properties of Poly (Vinyl Chloride-g- 2-Methyl-2-Oxazoline),” *Polym. Bull.*, vol. 50, pp. 43–50, 1980.
- [12] G. Le Fer, C. Le Cœur, J. M. Guigner, C. Amiel, and G. Volet, “Amphiphilic diblock and triblock copolymers based on poly(2-methyl-2-oxazoline) and poly(D,L-lactide): Synthesis, physicochemical characterizations and self-assembly properties,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 171, no. February, pp. 149–160, 2019.
- [13] P. J. M. Bouten, K. Lava, J. C. M. Van Hest, and R. Hoogenboom, “Thermal properties of methyl ester-containing poly(2-oxazoline)s,” *Polymers (Basel)*, vol. 7, no. 10, pp. 1998–2008, 2015.

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail de thèse, une gamme de nouveaux matériaux de biocomposites et d'hydrogels, biocompatibles et biodégradables ont été développée, par polymérisation cationique par ouverture de cycle (ROP) des monomères hétérocycliques. En mettant en valeur le potentiel de l'argile algérienne écologique nommée « Maghnite », utilisée comme une nanocharge dans la préparation des nano-biocomposites et entant que catalyseur vert dans la synthèse des macromonomères bifonctionnels. Donc ce travail a établi deux parties principales :

Dans la première partie, une série de nano-biocomposites PCL / Mag, PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag et PCL-PMeOxa / Mag à différentes charges d'argile ont été synthétisés via des polymérisations cationiques in situ de caprolactones et catalysées par l'Octanoate d'étain. Dans cette optique, la Mag-Na⁺ a été modifié par une réaction d'échange d'ions avec un cation ammonium quaternaire (Ctab) afin d'augmenter la distance intercalaire et de favoriser l'intercalation ou l'exfoliation des chaînes polymères.

La nanostructure, la morphologie et la biodégradation des nano-biocomposites ont été bien confirmés par des caractérisations physico-chimiques (FTIR, XRD, RMN-H¹, GPC, MEB, et ATG) et microbiologiques (sous l'action des micro-organismes).

Dans la deuxième partie, une nouvelle série des hydrogels biodégradables PMA-g-PCL, PMA-g-PMeOxa et PMA-g-PCL-co-PMeOxa a été élaborée par la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de monomères hétérocycliques avec de l'anhydride méthacrylique et catalysé par la Maghnite protonée (Mag-H⁺), suivie par la polymérisation radicalaire thermique des macromonomères bifonctionnels obtenus.

Les analyses FTIR ont prouvé que l'argile utilisée est un silicate de type montmorillonite, et la mesure DRX a assuré le succès de l'activation acide de la Maghnite. L'identification de la structure chimique des macromonomères bifonctionnels, considérés entant que des précurseurs à la préparation des gels a été parfaitement confirmée par FTIR, RMN-H⁺, RMN-C¹³, et la spectroscopie UV-Visible.

La caractérisation des hydrogels par l'étude de leurs propriétés de gonflement dans l'eau distillée a été fortement influencé par la teneur en MA, les valeurs de pH du milieu et a affirmé la structure tridimensionnelle du réseau polymérique et le caractère

d'absorption des gels formés. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que les hydrogels PMA-g-PCL, PMA-g-PMeOxa et PMA-g-PCL-co-PMeOxa sont thermiquement stables.

Les résultats d'évaluation de la dégradation des hydrogels (PMA-g-PCL, PMA-g-PMeOxa et PMA-g-PCL-co-PMeOxa) sous l'action bactérienne confirme leur affinité, leur bio-assimilation et leur exceptionnelle biodégradation par *Bacillus subtilis*. Dans l'ensemble, les hydrogels préparés pourraient avoir un grand potentiel d'application dans les secteurs environnementaux et biomédicaux.

Et en perspective, nous envisageons vivement que cette étude se poursuivra, où les différentes propriétés viscoélastiques, thermomécaniques, barrières et rhéologiques de ces matériaux biodégradables seront exploités, afin de comprendre en profondeur leur fonctionnement et d'élargir également leur éventail d'applications. Par conséquent, les domaines visés pour les nano-biocomposites peuvent concerner la technologie biomédicale (des nano-vecteurs pour la délivrance de molécules thérapeutiques) et les matériaux dentaires (des composites de remplissage pour les soins dentaires). Quant aux hydrogels, nous ciblons de réaliser leurs applications dans le domaine biomédicale (des pansements pour le soin des plaies et les brûlures) et en agriculture (des vecteurs de libération de principe actif des fertilisants).

PARTIE EXPERIMENTALE

Dans cette partie, nous évoquons en premier temps les produits, les matériaux et les méthodes de traitement des argiles que nous avons utilisés dans le cadre de cette étude. Puis nous discutons en profondeur les protocoles expérimentaux des différentes synthèses effectuées. Une brève illustration des techniques d'analyse adoptées pour la caractérisation des produits obtenus est ensuite exposée. Enfin, les mesures du taux de gonflement des hydrogels et l'étude de la biodégradation bactérienne sont décrites en détail.

1) PRODUITS UTILISES

1.1) Réactifs

L' ϵ -caprolactone (CL, 97%), γ -Phenyl- ϵ -caprolactone (γ -Ph-Cl, Aldrich, 99%), 2-Methyl-2-Oxazoline (MeOxa, 98%), Benzyl alcohol (BA, 99.8%), anhydride méthacrylique (MA, Aldrich, 94%) et Stannous octoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$, 92.5%-100%) ont été fournis par Sigma Aldrich.

1.2) Maghnite brute

Argile de nature algérienne de type montmorillonite et d'une capacité d'échange cationique de 90 mequiv/100 g a été achetée auprès de ENOF (société algérienne) située à Maghnia, qui est une ville du nord-ouest de l'Algérie, ses principales compositions élémentaires chimiques sont les suivants : SiO_2 (69.39 Wt.%), Al_2O_3 (14.67 Wt.%), Fe_2O_3 (1.16 Wt.%), CaO (0.30 Wt.%), MgO (1.07Wt.%), Na_2O (0.50Wt.%), K_2O (0.79Wt.%), TiO_2 (0.16Wt.%), SO_3 (0.91Wt.%).

1.3) Purification des produits chimiques

- ❖ L' ϵ -caprolactone a été séché et distillé sous vide en utilisant de l'hydrure de calcium (CaH_2 , Aldrich) avant d'être utilisé.
- ❖ Le 2-méthyl-2-oxazoline, Stannous octoate, l'alcool benzylique et les solvants organiques, tétrahydrofurane (THF) et méthanol (CH_3OH) ont été purifiés selon les procédures conventionnelles de séchage et de distillation.
- ❖ γ -Phenyl- ϵ -caprolactone (γ -Ph-Cl, Aldrich, 99%), anhydride méthacrylique (MA, Aldrich, 94%), Diphenyliodonium hexafluorophosphate ($\text{DPI}^+\text{PF}_6^-$, Alfa Aesar 98%), Hexa decyl trimethyl ammonium bromide (Ctab : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$, Aldrich, 98%), le chlorure de sodium (NaCl , Aldrich, 99%), le dichlorométhane

(CH₂Cl₂), l'acétonitrile CH₃CN et le diéthyl éther ((C₂H₅)₂O) ont été utilisés comme reçu sans purification supplémentaire.

2) METHODES DE PREPARATION DE LA MAGHNITE

2.1) Préparation de la maghnite-Na⁺

Pour augmenter l'espace intercalaire de la maghnite, 20 g de Maghnite brute purifiée a été mélangée avec une solution de NaCl (1M) pour échanger les ions présents dans l'argile par les cations Na⁺. Puis elle a été mise sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Après cela, la Mag-Na⁺ a été filtrée et lavée à plusieurs reprises avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès de Cl⁻. La disparition de ces ions résiduels a été vérifiée par un simple test en ajoutant quelques gouttes de solution de AgNO₃ dans le filtrat. Ensuite, l'argile (Maghnite-Na⁺) a été récupérée par centrifugation à 4000 rpm pendant 5 min et séchée dans une étuve à vide à 110°C pendant 12 h. À la fin, l'argile a été broyée avec un mortier et un pilon en une poudre fine. La maghnite sodique a été désignée sous le nom de Mag-Na⁺.

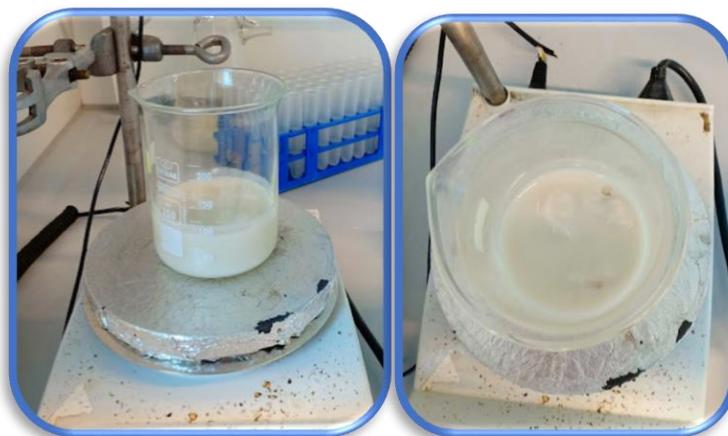


Figure VI. 1. Photo de la préparation de la Mag-Na⁺.

2.2) Préparation de la maghnite-Ctab

La maghnite organo-modifiée a été préparée par une réaction d'échange d'ions avec les cations d'hexa décyl triméthyl ammonium, suivant la méthode rapportée par Bakre et al [1]. Les détails des étapes de la procédure de modification sont décrits ci-dessous.

20g de Mag-Na⁺ préparé précédemment a été dispersée dans 200 ml d'eau distillée et agitée jusqu'à obtenir une dispersion homogène. Une quantité de 6,58 g de Ctab a été dissoute dans 200 ml d'eau distillée chaude et ajoutée lentement à la suspension de Mag-Na⁺. La solution a été mélangée sous une agitation magnétique vigoureuse pendant 3 h

à 70 °C, puis le mélange a été laissé remuer à température ambiante pendant 24 h pour assurer l'échange des cations. Après cela, l'argile organophile a été filtrée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les ions brome jusqu'à ce qu'aucun précipité n'apparaisse dans le filtrat, qui a été examiné par une solution de AgNO_3 . Finalement, l'argile Ctab récupérée a été séchée dans une étuve sous vide à 110 °C pendant 12 heures et broyée à l'aide d'un mortier et d'un pilon pour obtenir une poudre fine et mis dans des flacons scellés à l'abri de toute trace d'humidité ou d'impureté pour qu'elle soit bien conservée. L'argile organophile a été nommée Mag-Ctab.

Cette modification organique permet aux cations alkyl ammonium de se fixer à la surface de la maghnite comme indiqué sur le **Diagramme II.1** (chapitre II). Et le caractère organophile obtenu favorise une augmentation de la distance intercalaire de la Mag-Ctab qui est observée par la DRX.



Figure VI. 2. Photo de la préparation de la Mag-Ctab.

2.3) Préparation de la maghnite- H^+

La maghnite- H^+ a été préparée selon le processus rapporté dans les études précédentes [2], [3].

Dans un ballon de 500 ml, 30g de Maghnite ont été dispersés dans 235ml d'eau distillée et agités pendant deux heures pour favoriser l'homogénéité de la solution. Ensuite, pour activer la Maghnite une solution d'acide sulfurique 0,5M (200 ml) a été ajoutée ; le mélange entier a été maintenu sous agitation jusqu'à saturation pendant deux jours à température ambiante. L'argile protonée obtenue a été filtrée et ensuite lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition complète des traces d'ions sulfate dans le filtrat. Ce dernier a été examiné par réaction avec une solution de nitrate de baryum.

Après cette étape, la Maghnite activée a été séchée dans un four à 105 °C pendant une nuit puis a été broyée, tamisée et mis dans des flacons scellés à l'abri de toute trace d'humidité ou d'impureté pour être sûr que notre catalyseur soit bien conservé. Avant chaque utilisation, la maghnite activée doit être séchée au four à 105 °C pendant une nuit afin d'éliminer le maximum d'eau. L'argile activée a été nommée Mag-H⁺



Figure VI. 3. Photo de la préparation de la Mag-H⁺.

3) METHODES DE SYNTHESSES

3.1) Synthèses des nano-biocomposites

3.1.1) Synthèse de PCL / Mag-Ctab nano-biocomposites

Dans un tube de Schlenk séché de 50 ml, muni d'un agitateur magnétique et conditionné sous atmosphère d'azote, il a été placé ϵ -Caprolactone (9,02 mmol) avec la Mag-Ctab et polymérisé par la polymérisation par ouverture du cycle (ROP) en présence de l'octanoate d'étain comme catalyseur et de l'alcool benzylique comme initiateur. La réaction du mélange résultant a été effectuée dans un bain d'huile à 110 °C pendant 42 h. Après refroidissement à température ambiante, le résidu solide obtenu a été dissous dans du THF, et la solution visqueuse a été précipitée goutte à goutte dans une quantité excessive de méthanol froid. Le nano-biocomposite sous forme de précipité a été filtré et séché dans une étuve sous vide à température ambiante pendant une nuit. Enfin, le rendement du nano-biocomposite solide blanc obtenu a été déterminée par gravimétrie.

3.1.2) Synthèse de PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab nano-biocomposites

ϵ -Caprolactone (10 mmol) et γ -Ph-CL (1,22 mmol) ont été polymérisés selon les mêmes étapes décrites précédemment dans la synthèse des nano-biocomposites PCL / Mag-Ctab par la polymérisation par ouverture du cycle (ROP) en utilisant l'octanoate d'étain Sn (Oct)₂ comme catalyseur et l'alcool benzylique comme initiateur.

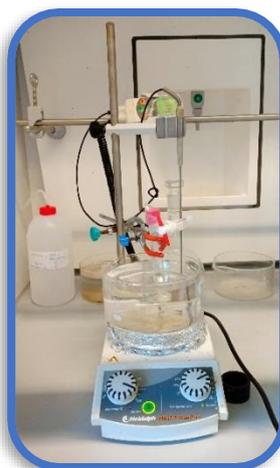


Figure VI. 4. Photo du montage expérimental de la synthèse du PCL / Mag-Ctab PCL-P(γ -Ph-CL) / Mag-Ctab nano-biocomposites.

3.1.3) Synthèse de PCL-PMeOxa / Mag-Ctab nano-biocomposites

Dans un tube Pyrex séché de 50 ml équipé d'un agitateur magnétique et conditionné sous atmosphère d'azote, Des quantités équimolaires de l' ϵ -Caprolactone (4,4 mmol) et de 2-méthyl-2-oxazoline, avec le photo-initiateur hexafluorophosphate de diphenyliodonium ($\text{DPI}^+\text{PF}_6^-$) ont été soigneusement injectée dans la Mag-Ctab. La solution obtenue a ensuite été mélangée doucement et irradiée à température ambiante pendant 24h, en introduisant le tube à l'intérieur d'un réacteur de type « Merry-go-round » équipé de 16 lampes Philips 8W/06 émettant nominalement de la lumière à 300 nm et d'un système de refroidissement. Ensuite, le résidu visqueux obtenu a été dissous dans du THF, précipité dans de l'éther diéthylique froid, filtré, séché sous vide à température ambiante pendant une nuit et pesé.



Figure VI. 5. Photo du montage expérimental de la synthèse du PCL-PMeOxa / Mag-Ctab nano-biocomposites.

3.1.4) Synthèse de α,ω - bisinsaturé PCL macromonomère

Dans un ballon séché de 50 ml muni d'un agitateur magnétique, on a mis de l' ϵ -Caprolactone (43,8 mmol) avec une quantité d'anhydride méthacrylique (0,6 g, 3,65 mmol), et on a ajouté une quantité de Maghnite-H⁺ (5% en poids) comme catalyseur hétérogène au mélange agité. Toutes les opérations ont été effectuées en masse et dans un bain d'huile à 75 °C pendant 24 h. à la fin de polymérisation et après une courte période de refroidissement à température ambiante, le produit obtenu a été dissous dans le dichlorométhane (CH₂Cl₂) et filtré pour éliminer la Mag-H⁺. La purification du filtrat récupéré a été attribuée par précipitation dans un excès de méthanol froid (CH₃OH). Enfin, le précipité du macromonomère bisinsaturé a été filtré et séché à température ambiante dans un dessiccateur pendant une nuit. Le rendement du solide blanc obtenu (environ 22,18 %) a été déterminée par gravimétrie.



Figure VI. 6. Photo du montage expérimental de la synthèse du α,ω - bisinsaturé PCL macromonomère.

3.1.5) Synthèse du PMA-g-PCL hydrogel

Pour créer le réseau d'hydrogel, le peroxyde de benzoyle (2% en poids) a été utilisé comme initiateur et ajouté au macromonomère PCL fonctionnalisé qui a été préparé précédemment. Ensuite, le mélange a été dissous dans le dichlorométhane. La réaction a été agitée à 60 °C et maintenue pendant 24 h. Ensuite, le gel de P(MA-g-PCL) collecté a été rincé par le méthanol (CH₃OH) et filtré. Enfin, le gel sec a été immergé dans l'eau distillée pour produire PMA-g-PCL hydrogel et étudier le comportement de son gonflement.

3.1.6) Synthèse de α,ω - bisinsaturé PMeOxa macromonomère

Dans un ballon séché de 50 ml muni d'un agitateur magnétique, on a introduit le 2-méthyl-2-oxazoline (23,5 mmol) et une quantité de Mag-H⁺ (10% en poids) utilisée comme catalyseur hétérogène. Après homogénéisation du mélange, le milieu réactionnel a été maintenu sous agitation magnétique pendant 24 heures en masse et dans un bain d'huile à une température de 75°C. Ensuite nous avons ajouté une quantité de l'anhydride méthacrylique (2,35 mmol) et on a laissé le mélange réagir à la même température pendant une autre 24 heures. A la fin de la réaction et après une courte période de refroidissement à température ambiante, le macromonomère obtenu a été dilué dans le méthanol (CH₃OH) et filtré pour éliminer la Mag-H⁺. Le filtrat résultant a été purifié par précipitation dans un excès de diéthyl éther ((C₂H₅)₂O) à froid. Enfin, le précipité du macromonomère PMeOxa bisinsaturé a été filtré et laissé dans un dessiccateur à température ambiante pendant une nuitée pour sécher. Le rendement du macromonomère visqueux de couleur miel obtenu (environ 23,47%) a été déterminée par gravimétrie.

3.1.7) Synthèse du PMA-g-PMeOxa hydrogel

Pour constituer le réseau d'hydrogel, on a mis une quantité de α,ω - bisinsaturé PMeOxa macromonomère obtenu précédemment dans un ballon de 50ml avec une quantité de peroxyde de benzoyle (2% en poids) utilisé comme initiateur radicalaire et on a ajouté le solvant acétonitrile (CH₃CN). Après homogénéisation du mélange, le milieu réactionnel a été maintenu sous agitation magnétique pendant 24h heures à 60°C. Après la fin de la réaction le gel obtenu a été rincé par le diéthyl éther ((C₂H₅)₂O) et filtré. Ensuite il a été laissé pour sécher à température ambiante. En dernière étape, le gel sec a été immergé dans l'eau distillée pour produire PMA-g-PMeOxa hydrogel et étudier le comportement de son gonflement.

3.1.8) Synthèse de α,ω - bisinsaturé PCL-PMeOxa macromonomère

Dans un ballon séché de 50 ml équipé d'un agitateur magnétique, on a mis des quantités équimolaires d' ϵ -Caprolactone (30,7 mmol) et du 2-méthyl-2-oxazoline avec une quantité d'anhydride méthacrylique (6,2 mmol), et on a ajouté une quantité de Mag-H⁺ (15% en poids) comme catalyseur hétérogène au mélange agité. Le milieu réactionnel a été maintenu sous agitation magnétique pendant 24 heures en masse et dans un bain

d'huile à une température de 75°C. A la fin de la réaction et après une courte période de refroidissement à température ambiante, le macromonomère obtenu a été dilué dans le méthanol (CH₃OH) et filtré pour éliminer la Mag-H⁺. Le filtrat résultant a été purifié par précipitation dans un excès de diéthyl éther ((C₂H₅)₂O) à froid. Enfin, le précipité du macromonomère PCL-PMeOxa bisinsaturé a été filtré et laissé dans un dessiccateur à température ambiante pendant une nuitée pour sécher. Le rendement du macromonomère visqueux de couleur miel obtenu (environ 20,32 %) a été déterminée par gravimétrie.

3.1.9) Synthèse du PMA-g- (PCL-PMeOxa) hydrogel

Pour former le réseau d'hydrogel, on a mis une quantité de α,ω - bisinsaturé PCL-PMeOxa macromonomère obtenu précédemment dans un ballon de 50ml avec une certaine quantité de peroxyde de benzoyle (2% en poids) utilisé comme initiateur radicalaire et on a ajouté le solvant acétonitrile (CH₃CN). Après homogénéisation du mélange, le milieu réactionnel a été maintenu sous agitation magnétique pendant 24h heures à 60°C. Après la fin de la réaction le gel obtenu a été rincé par le diéthyl éther ((C₂H₅)₂O) et filtré. Ensuite il a été laissé pour sécher à température ambiante. Dans la dernière étape, le gel sec a été immergé dans de l'eau distillée pour préparer l'hydrogel PMA-g-(PCL-PMeOxa) et son comportement de gonflement a été étudié.

4) INSTRUMENTATION ASSOCIES AUX TECHNIQUES D'ANALYSES

4.1) Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres de RMN ¹H et ¹³C ont été enregistrés à l'aide des instrument Bruker AC 300P (300 MHz) et Bruker AC250 (500 MHz), à une température ambiante et réalisés dans le solvant deutéré CDCl₃. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au signal du tétraméthylsilane (TMS, Si (CH₃)₄) pris comme référence interne.

4.2) Spectroscopie infrarouge a transformée de fourier (IRTF)

Les spectres FTIR ont été enregistrés sur un spectromètre FTIR Spectrum One-B de Perkin-Elmer. La gamme de longueur d'onde étudiée est de 500-4000 cm⁻¹.

4.3) Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis)

Les spectres de mesures UV-VIS ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Analytique de type Hitachi U-3000.

4.4) Chromatographie par perméation de gel (GPC)

Les poids moléculaires ont été déterminés par chromatographie par perméation de gel (CPG) à l'aide d'un instrument composé d'un passeur d'échantillons Viscotek GPCmax, d'une pompe et de trois colonnes ViscoGEL GPC (G2000HHR, G3000HHR et G4000HHR).

4.5) Diffraction des rayons X (DRX)

Les mesures de diffraction des rayons X (XRD) des échantillons de poudre pressée ont été réalisées sur un équipement CCD-Apex de Bruker avec un générateur de rayons X (Cu Ka et filtre Ni) fonctionnant à 40kV et 40mA ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

4.6) Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les images MEB ont été réalisées sur le microscope JSM-6610 (LA) (JEOL, Tokyo, Japon), à une tension d'accélération de 20 kV. L'analyse MEB a été étudiée pour définir les surfaces morphologiques des différents nano-biocomposites.

4.7) Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée sur Perkin–Elmer Diamond TA/TGA. Les échantillons placés dans une nacelle ont été chauffés de la température ambiante jusqu'à 800 °C, à une vitesse de fusion de 10 °C / min sous une atmosphère d'azote.

5) MESURES DU TAUX DE GONFLEMENT DES HYDROGELS

L'étude du gonflement de tous les échantillons d'hydrogel a été étudiée par un processus de mesure, comme ci-dessous.

Les échantillons de PMA-g-PCL, PMA-g-PMEOxa et PMA-g-(PCL-PMEOxa) gels préalablement séchés (30 mg) ont été immergés dans des flacons contenant les solutions aqueuses souhaitées (eau distillée ou milieu acide). Ensuite, les flacons ont été placés dans un bain marie à une température contrôlée à 25°C pendant différentes périodes. Après un temps spécifique (t), chaque échantillon a été retiré précautionneusement des solutions d'immersion et pesé en essuyant l'excès de la solution superficielle délicatement à l'aide d'un papier filtre. Le taux de gonflement Q_t a été déterminé par gravimétrie, et calculé en utilisant l'équation suivante :

Taux de gonflement (Q) = M_t / M_0

Où, M_0 est la masse initiale du gel sec et M_t est la masse de l'hydrogel à l'état gonflé au temps t , respectivement.

6) ETUDE DE LA BIODEGRADATION

La finalité de cette partie d'étude est de tester la biodégradabilité de nos nano-biocomposites et hydrogels synthétisés vis-à-vis les microorganismes.

Nous avons procédé par deux méthodes [4]:

- 1- Test de la zone claire sur milieu solide (gélosé).
- 2- Le suivi de la croissance bactérienne en milieu liquide.

6.1) Choix du micro-organisme

Afin d'étudier la biodégradation, il était primordial de sélectionner une bactérie représentative des milieux naturels (sol, compost, mer, eaux usées, ...), et non pathogène pour l'homme.

Il s'agit de l'espèce microbienne :

- *Lactobacillus subtilis*.

Cette dernière nous a été fournie par le Laboratoire d'Ecologie Microbienne de l'université de Ghardaïa, via une banque de collecte des souches internationale, après avoir été isolée, purifiée, et identifiée par les critères morphologiques, biochimiques et moléculaires. Et préalablement conservée au congélateur.

6.2) Milieu de culture

Nous avons préparé un milieu nutritif synthétique constitué de sels minéraux et exempte de source de carbone, ce milieu est dit sel minimal moyen (**MSM**) chimiquement défini est proposé par ASTM G22-76 [7]. Les proportions sont mentionnées dans le tableau ci-dessous.

Tableau VI. 1. Proportions de sels minéraux.

| Élément | Quantité (g) |
|--|--------------|
| NH ₄ NO ₃ | 1,0 |
| KH ₂ PO ₄ | 0,7 |
| K ₂ HPO ₄ | 0,7 |
| MgSO ₄ , 7 H ₂ O | 0,7 |
| NaCl | 0,7 |
| FeSO ₄ , 7 H ₂ O | 0,002 |
| ZnSO ₄ , 7H ₂ O | 0,002 |
| MnSO ₄ , 7 H ₂ O | 0,001 |

Le pH de la solution est ajusté à 7 avec une solution de NaOH 0.01 mol/L. Chaque masse est pesée soigneusement puis dissoute sous agitation magnétique dans l'eau distillée.

Le milieu de culture a été séparé en deux parties égales, à l'une on a ajouté 7g d'Agar Agar puis portée à ébullition pour constituer le milieu solide. L'autre moitié formera le milieu liquide. Le milieu solide et le milieu liquide ont été autoclaves pendant 20mn à 120 C° sous 2 bars.

6.3) Préparation des suspensions microbiennes

La souche identifiée et conservée préalablement, est ensemencée dans un bouillon nutritif pendant 18 h à 37°C afin d'obtenir une culture jeune. Le calibrage est effectué à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption à $\lambda=620$ nm, afin d'obtenir une suspension ayant une densité optique comprise entre [0,08-0,1] , ce qui correspond à la densité cellulaire approximative de la solution standard de McFarland N ° 0.5 (10⁸ UFC / ml) [8]. Cette opération permet de limiter le temps d'adaptation lié à la phase de latence bactérienne.

6.4) Evaluation de la biodégradation des polymères

Le polymère a été broyé finement et stérilisé en autoclave à 120 C° pendant 10 min, par la suite l'échantillon est conservé pour l'étude ultérieure.

6.4.1) Milieu solide

La technique utilisée est une modification de la méthode de Hayes et Markovic. La suspension bactérienne de densité équivalente au standard 0,5 de Mac Farland (10^8 unités formant colonie par millilitre (UFC/ml)) est préparée. 20 ml de milieu solide sont coulés sur boîte de Pétri. 02 ml d'inoculum sont déposés sur chaque boîte. A la surface de chaque boîte, la poudre du polymère stérile est déposée sur la surface. Un témoin négatif sans polymère est réalisé. Les boîtes sont laissées 1 heure à température ambiante puis retournées et incubées à 37 °C pendant 4 semaines.

Après l'incubation on va comparer visuellement entre les résultats obtenus avec la poudre du polymère exposé à l'attaque biologique et le témoin conservé dans des conditions identiques et prendre des photographies en couleurs pour conserver une trace de l'examen visuel [5].

6.4.2) Milieu liquide

Les erlenmeyers à capacité de 500ml, contenant un volume de 100 ml du milieu MSM stérilisé, sont inoculés par 1 ml de suspension bactérienne (*Bacillus subtilis*) et 2 mg de l'échantillon polymère, puis ont été incubés à 37°C sous agitation fixée à 120 tours/min (RPM). Les erlens stériles sont fermés par du coton cardé, doublés de papier aluminium et resserrés après chaque prélèvement afin d'éviter toute contamination extérieure (**figure VI.7**).

Afin de déterminer le taux de biomasse, des prélèvements ont été établis aseptiquement tous les 1j,7j,14j,21j,30 jours.



Figure VI. 7. Photo de la biodégradation en erlenmeyer par le *Bacillus subtilis*.

6.4.2.1) Suivi de la croissance cellulaire

Le suivi de la biomasse a été effectué tout au long de l'expérimentation par la méthode de turbidimétrie. Un volume de 1ml est prélevé aseptiquement de chaque culture durant 4 semaines, ensuite est lu au spectrophotomètre d'absorption moléculaire de marque de (TECAN Spectral mini API) à $\lambda=620$ nm. La densité optique (DO) mesurée traduit le pourcentage de lumière non transmise par la suspension bactérienne. L'absorbance est proportionnelle à la quantité de biomasse présente dans l'échantillon [6]. Les résultats sont présentés sous forme de courbes de croissance cellulaire.

On va exprimer les résultats de biodégradation des polymères synthétisés en fonction du nombre de bactéries (nombre exprimé en unité formant colonie par millilitre UFC/ml) sachant que la relation entre la densité optique et le nombre de bactéries est : Suspension de bactéries présentant une densité optique (DO) de 0.08 à 620 nm (mesuré par un spectrophotomètre UV-vis), ce qui correspond à la densité cellulaire approximative de la solution standard de McFarland N ° 0.5 (10^8 UFC / ml).

7) REFERENCES

- [1] L. G. Bakre, J. I. Sarvaiya, and Y. K. Agrawal, "Synthesis, Characterization, and Study of Drug Release Properties of Curcumin from Polycaprolactone /Organomodified Montmorillonite Nanocomposite," *J. Pharm. Innov.*, vol. 11, no. 4, pp. 300–307, 2016.
- [2] M. B. Ahmed Yahiaoui, Aïcha Hachemaoui, "Synthesis of Hydrosoluble Polymers of Oxazoline Using Maghnite-H as Catalyst," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 21, no. 7, pp. 449–456, 2006.
- [3] Sarra Benguella, A. Hachemaoui, A. Yahiaoui, and A. Dehbi, "Synthesis of Grafted Biodegradable Poly(ϵ -caprolactone) as Antibacterial and Antifungal Agent," *Polym. Sci. - Ser. B*, vol. 62, no. 6, pp. 697–705, 2020.
- [4] K. Yasmina, B. Lahcene, M. Benali, and B. Mamiya, "Synthesis, characterization and antibacterial property of poly (ester-amide)," *Res. J. Chem. Environ.*, vol. 22, no. 5, pp. 42–52, 2018.
- [5] M. Itävaara, S. Karjomaa, and J. F. Selin, "Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions," *Chemosphere*, vol. 46, no. 6, pp. 879–885, 2002.
- [6] C. Brandam, C. Castro-Martínez, M. L. Délia, F. Ramón-Portugal, and P. Strehaiano, "Effect of temperature on *Brettanomyces bruxellensis*: Metabolic and kinetic aspects," *Can. J. Microbiol.*, vol. 54, no. 1, pp. 11–18, 2008.
- [7] G03 Committee, Practice for Determining Resistance of Plastics to Bacteria, ASTM International, 1996.
- [8] National Committee for Clinical Laboratory Standards, Performance standards for antimicrobial susceptibility testing; 11th informational supplement, M100-S11, vol. 12, p. 01-53, 2002.

ملخص

في هذه الدراسة، يتم الحصول على مركبات نانو حيوية مختلفة قابلة للتحلل الحيوي PCL/طين عن طريق البلمرة الكاتيونية والبلمرة الضوئية للمونومرات الحلقية في موقع الفراغ المقسم للطين المعدل عضوياً (الماغنيت) "Mag-CTAB" بواسطة سينتيل تراي ميثيل بروميد الأمونيوم. يتم تحليل المركبات النانوية الناتجة عن طريق التحليل الطيفي (FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ و GPC و DRX) والحرارية (TGA) والمجهرية (SEM) والميكروبيولوجية (تحت تأثير الكائنات الحية الدقيقة).

يتم تصنيع مجموعة متنوعة من الهلاميات المائية الجديدة القابلة للتحلل الحيوي عن طريق بلمرة فتحة الحلقة (ROP) لمونومرات حلقية مع أنهيدريد الميثاكريليك ويتم تحفيزها بواسطة الطين البروتوني (Mag-H^+)، متبوعاً بلمرة الراديكالية حرارية للمكرومونومرات ثنائية الوظيفة التي تم الحصول عليها.

وتأكدت بنية النهايات الميثاكريلية للمكرومونوميرات التي تم الحصول عليها وإضفاء الطابع الوظيفي عليها بواسطة مطياف فورييه للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، والرنين المغناطيسي النووي للبروتون ($^1\text{H-NMR}$)، والرنين المغناطيسي النووي للكربوني ($^{13}\text{C-NMR}$) والتحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية (UV). بالإضافة إلى ذلك، تمت مناقشة آليات البلمرة. بعد ذلك، تمت دراسة سلوك التورم والخصائص الحرارية لهلاميات المائية بالتفصيل. تمت دراسة كفاءة التحلل البيولوجي للهلاميات المائية المنتجة ضد البكتيريا موجبة الجرام (*Bacillus subtilis*) باستخدام طريقة المنطقة الواضحة (الوسط الصلب) والحركية البكتيرية (الوسط السائل).

الكلمات الرئيسية

البوليمرات القابلة للتحلل الحيوي، البوليمرات الحيوية النانوية، الماغنيت المعدلة عضوياً، البوليمرات ذات الفتحة الحلقية، PCL، PMeOxa، الماغنيت البروتونية، ماكرومونيرات، الهلاميات المائية.

Résumé

Dans cette étude, Différents nano-biocomposites biodégradables PCL / argile sont obtenus par la polymérisation et photopolymérisation cationique par ouverture du cycle in situ des monomères hétérocycliques dans les galeries d'une argile (Maghnite) organiquement modifiée « Mag-CTAB » par le bromure de cétyle trimethyl ammonium. Les nanocomposites résultants sont caractérisés par des analyses spectroscopiques (FT-IR, RMN- H^1 , GPC, DRX), thermiques (TGA), microscopiques (SEM) et microbiologique (sous l'action de micro-organismes).

Une variété de nouveaux hydrogels biodégradables sont élaborés par la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de monomères hétérocycliques avec de l'anhydride méthacrylique et catalysé par la Maghnite protonée (Mag-H^+), suivie par la polymérisation radicalaire thermique des macromonomères bifonctionnels obtenus.

La structure et la fonctionnalisation des extrémités méthacryliques des macromonomères obtenus ont été confirmées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), résonance magnétique nucléaire du proton (RMN- H^1), résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN- C^{13}) et spectroscopie UV. En outre, Les mécanismes de polymérisation ont été discutés. Ensuite, le comportement de gonflement et les propriétés thermiques des hydrogels PMA-g-PCL, PMA-g-PMeOxa et PMA-g-PCL-co-PMeOxa a été étudié en détail. L'efficacité de la biodégradabilité des hydrogels produits a été étudiée vis-à-vis des bactéries à Gram positif (*Bacillus subtilis*) en utilisant les méthodes de la zone claire (milieu solide) et de la cinétique bactérienne (milieu liquide).

Mots clés

Polymères biodégradables, Nano-biocomposites, Maghnite organo-modifiée, polymérisation par ouverture de cycle (ROP), PCL, PMeOxa, Maghnite protonée, macromonomères, hydrogels.

Abstract

In this study, different biodegradable PCL/clay nano-biocomposites are obtained by in situ ring-opening cationic polymerization and photo-polymerization of heterocyclic monomers in the galleries of a clay (Maghnite) organically modified "Mag-CTAB" with cetyl trimethyl ammonium bromide. The obtained nanocomposites are characterized by spectroscopic (FT-IR, H^1 -NMR, GPC, XRD), thermal (TGA), microscopic (SEM), and microbiological (via the action of micro-organisms) analyses.

A novel variety of biodegradable hydrogels are developed by ring-opening polymerization (ROP) of heterocyclic monomers with methacrylic anhydride and catalyzed by protonated Maghnite ($Mag-H^+$), followed by thermal radical polymerization of the resulting bifunctional macromonomers.

The structure and functionalization of the methacrylic ends of the obtained macromonomers were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), proton nuclear magnetic resonance (H^1 -NMR), carbon nuclear magnetic resonance (C^{13} -NMR), and UV spectroscopy. In addition, the polymerization mechanisms were discussed. Then, the swelling behavior and thermal properties of PMA-g-PCL, PMA-

g-PMeOxa, and PMA-g-PCL-co-PMeOxa hydrogels were studied in detail. The biodegradability efficiency of the produced hydrogels was investigated against Gram-positive bacteria (*Bacillus subtilis*) using the clear zone (solid medium) and bacterial kinetic (liquid medium) methods.

Keywords

Biodegradable polymers, Nano-biocomposites, organo-modified Maghnite, ring-opening polymerization (ROP), PCL, PMeOxa, protonated Maghnite, macromonomers, hydrogels.