

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Thèse de Doctorat en Chimie

Présentée par :

Mme DAIKHI SIHEM épouse KARS

Thème

Synthèse, caractérisation et développement de nouveaux nanocomposites à base de polymère/renfort

Devant le jury composé de :

O. BOURAS	Professeur, U. de Blida 1	Président
O. BENKORTBI	Professeur, U de Médéa	Examineur
F. OULED DAOUD	Professeur, USTHB	Examinatrice
A. BOUDJEMAA	Directrice de recherche habilité, CRAPC	Examinatrice
A. OURADI	MCA, U. de Blida 1	Examineur
S. HAMMANI	Professeur, U. de Blida 1	Directeur de thèse

Blida 2025

RÉSUMÉ

L'intégration de nanoparticules de WO_3 dans une matrice de PLA a permis d'améliorer de manière notable les propriétés structurales, thermiques, optiques et rhéologiques du matériau. L'incorporation de ces nanoparticules jusqu'à 7% en poids a favorisé la formation d'une structure en nid d'abeille, augmentant la cristallinité du PLA de 40% à 50% et renforçant ses capacités de blocage des rayons UV. Par ailleurs, l'ajout de WO_3 a également amélioré la stabilité thermique des nanocomposites, particulièrement à faible concentration (1-5%), grâce à une meilleure dissipation thermique et une réduction de la dégradation thermique. Les tests rhéologiques ont révélé une augmentation marquée des propriétés viscoélastiques, avec un module de stockage multiplié par 30, indiquant la formation d'un réseau polymère renforcé. Les essais antimicrobiens ont mis en évidence une activité antifongique efficace contre *Candida albicans*, tandis qu'aucun effet antibactérien significatif n'a été observé contre *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus*. La modification des nanoparticules de WO_3 par l'acide oléique a permis d'améliorer significativement la compatibilité entre la matrice hydrophobe du PLA et les charges inorganiques par rapport aux nanocomposites non modifiés, réduisant ainsi l'agglomération des nanoparticules et favorisant leur dispersion homogène au sein de la matrice polymère. Cette modification a non seulement conduit à une amélioration de la cristallinité du PLA, mais a également renforcé ses capacités de blocage UV, ce qui est particulièrement avantageux pour des applications nécessitant une protection contre les rayonnements UV. En outre, la stabilité thermique des nanocomposites a été considérablement améliorée, avec des températures de dégradation plus élevées, en raison de l'effet barrière et stabilisant des nanoparticules modifiées uniformément dispersées dans la matrice polymère. Les propriétés rhéologiques des nanocomposites ont également été optimisées, avec une augmentation notable des modules viscoélastiques et une réduction du facteur d'amortissement ($\tan \delta$), indiquant une meilleure rigidité et élasticité des matériaux. Cette amélioration des propriétés viscoélastiques suggère une meilleure stabilité mécanique et un comportement élastique renforcé. Cependant, l'échantillon contenant 7 % de charge a montré un effet plastifiant, ce qui a diminué les performances mécaniques, probablement en raison de la saturation de la matrice polymère, ce qui a altéré les propriétés viscoélastiques et réduit l'efficacité de la fonctionnalisation à haute concentration de nanoparticules.

Abstract

The integration of WO_3 nanoparticles into a PLA matrix significantly improved the structural, thermal, optical, and rheological properties of the material. The addition of these nanoparticles, up to 7 wt%, promoted the formation of a honeycomb-like structure, increasing the crystallinity of PLA from 40% to 50% and enhancing its UV-blocking capabilities. The incorporation of WO_3 nanoparticles also significantly improved the thermal stability of PLA-based nanocomposites, particularly at low concentrations (1-5%). Rheological tests revealed a substantial enhancement in viscoelastic properties, with a 30-fold increase in storage modulus, indicating a much stronger gel formation. Antimicrobial tests demonstrated effective antifungal activity against *Candida albicans*, but no significant antibacterial effect against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. The modification of WO_3 nanoparticles with oleic acid further improved the compatibility between the hydrophobic PLA matrix and the inorganic fillers compared to unmodified nanocomposites, reducing nanoparticle agglomeration and promoting their homogeneous dispersion within the polymer matrix. This modification not only enhanced the crystallinity of PLA but also improved its UV-blocking capabilities, which is particularly advantageous for applications requiring UV protection. Additionally, the thermal stability of the nanocomposites was significantly enhanced, with higher degradation temperatures,

attributed to the barrier and stabilizing effects of the uniformly dispersed modified nanoparticles within the polymer matrix. The rheological properties of the nanocomposites were also optimized, with a notable increase in viscoelastic moduli and a reduction in the damping factor ($\tan \delta$), indicating greater stiffness and elasticity. This improvement in viscoelastic properties suggests better mechanical stability and a more resilient elastic behavior. However, the sample containing 7 wt% of nanoparticles exhibited a plasticizing effect, which reduced mechanical performance, likely due to matrix saturation, thus diminishing the effectiveness of functionalization at high nanoparticle concentrations.

ملخص

دمج جزيئات WO_3 النانوية في مصفوفة PLA أدى إلى تحسين ملحوظ في الخصائص الهيكلية والحرارية والبصرية والريولوجية للمادة. أدى إدخال هذه الجزيئات النانوية بنسبة تصل إلى 7% بالوزن إلى تكوين بنية على شكل خلية نحل، مما زاد من درجة تبلور PLA من 40% إلى 50% وعزز قدراته على حجب الأشعة فوق البنفسجية. بالإضافة إلى ذلك، ساهمت إضافة WO_3 في تحسين الاستقرار الحراري للنانومركبات، خاصة عند تركيزات منخفضة (1-5%)، بفضل تحسين تبديد الحرارة وتقليل التحلل الحراري. أظهرت الاختبارات الريولوجية زيادة كبيرة في الخصائص المرنة-اللزوجة، حيث زاد معامل التخزين بمقدار 30 ضعفًا، مما يشير إلى تكوين شبكة بوليمر معززة. كشفت الاختبارات المضادة للميكروبات عن نشاط قوي مضاد للفطريات ضد *Candida albicans*، في حين لم يظهر أي تأثير مضاد للبكتيريا ضد *Escherichia coli* و *Staphylococcus aureus*. أدت تعديل جزيئات WO_3 باستخدام حمض الأوليك إلى تحسين كبير في التوافق بين مصفوفة PLA الكارهة للماء والجسيمات غير العضوية مقارنة بالنانومركبات غير المعدلة، مما قلل من تكتل الجزيئات النانوية وساهم في توزيعها المتجانس داخل مصفوفة البوليمر. لم تقتصر هذه التعديلات على تحسين درجة تبلور PLA فحسب، بل عززت أيضًا قدراته على حجب الأشعة فوق البنفسجية، وهو أمر مهم بشكل خاص للتطبيقات التي تتطلب حماية من الإشعاعات فوق البنفسجية. علاوة على ذلك، تم تحسين الاستقرار الحراري للنانومركبات بشكل كبير، حيث زادت درجات حرارة التحلل نتيجة تأثير الحاجز والاستقرار الذي توفره الجزيئات النانوية المعدلة والموزعة بشكل متجانس داخل مصفوفة البوليمر. كما شهدت الخصائص الريولوجية للنانومركبات تحسينات كبيرة، مع زيادة ملحوظة في معاملات المرونة واللزوجة وانخفاض في معامل التخميد ($\tan \delta$)، مما يشير إلى صلابة ومرونة أعلى للمواد. ومع ذلك، أظهر العينة التي تحتوي على 7% من الجزيئات النانوية تأثيرًا مليئًا، مما أدى إلى انخفاض في الأداء الميكانيكي، ويرجع ذلك على الأرجح إلى تشبع مصفوفة البوليمر، مما أثر سلبًا على الخصائص المرنة-اللزوجة وقلل من فعالية التعديل السطحي عند تركيزات عالية من الجزيئات النانوية.

Remerciements

Avant tout, Je tiens à remercier particulièrement mon directeur de thèse, Monsieur HAMMANI SALIM, Professeur à l'université de Blida 1, pour son encadrement scientifique rigoureux, ses conseils précieux, sa disponibilité et sa confiance tout au long de ces années. Son expertise et son soutien ont été déterminants pour mener à bien ce travail de recherche.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur O. Bouras, professeur à l'Université de Blida, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Monsieur O. Benkortbi, professeur à l'Université de Médéa, Madame F. Ouled Daoud, professeur à l'USTHB, Madame A. Boudjemaa, directrice de recherche habilitée au centre CRAPC, et Monsieur A. Ouradi, maître de conférences A à l'Université de Blida 1, pour avoir généreusement accepté de participer à l'évaluation de ce travail de thèse.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à l'ensemble de l'équipe du laboratoire de recherche de Chimie Physique Moléculaire et Macromoléculaire (LCPMM), en particulier Mme N. Salhi, directrice du laboratoire et Mr R. Bellal, pour leur accueil chaleureux, leur bonne humeur, leur assistance technique et les échanges scientifiques enrichissants.

Je suis extrêmement reconnaissante à Monsieur A. Barhoum, du groupe de recherche Nano Structure, Département de chimie, Faculté des sciences de l'Université Helwan, Le Caire, (Égypte), et Monsieur M. Bechelany, membre de l'Institut Européen des Membranes, de l'Université de Montpellier, ENSCM, CNRS, pour leur précieuse collaboration et leur soutien dans la réalisation de certaines analyses expérimentales essentielles à ce travail (DSC, ATG et MEB).

Un grand merci à Monsieur D. Teffahi membre du laboratoire d'hygiène de Blida, pour son appui lors de la réalisation des analyses antimicrobiennes.

Je remercie également Monsieur T. Saci membre du laboratoire de chimie physique des interfaces des matériaux appliqués à l'environnement pour son aide précieuse dans la réalisation des analyses DRX.

Je remercie particulièrement Mme T. BENKACEM et Melle S. Guerziz pour leur soutien moral, leur amitié et les nombreux moments de convivialité qui ont rendu cette expérience plus humaine et mémorable.

J'exprime toute ma reconnaissance à Mme M. Ould Rebai, qui a fait preuve d'une disponibilité sans faille et n'a ménagé aucun effort pour m'accompagner dans les caractérisations de mes échantillons.

Je dédie cette thèse à ma famille, ma belle-famille et à mes proches, pour leur amour, leur patience et leur soutien indéfectible tout au long de ces années.

Au terme de ce travail de thèse, je tiens à exprimer ma sincère gratitude à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à son aboutissement, tant sur le plan scientifique que personnel.

Dédicaces

À mes parents, *NEDJMA* et *MOHAND*

Pour leur amour inconditionnel, leurs sacrifices et leur soutien indéfectible, qui ont été ma plus grande source de motivation et d'inspiration tout au long de ce parcours académique.

À mon mari, *Mohammed*

Pour sa patience, son soutien infaillible et sa confiance, qui m'ont donné la force de persévérer même dans les moments les plus difficiles.

À mes enfants, *Lyna, Safaa et Khalil*

Pour leur amour pur, leur joie contagieuse et leur capacité à me rappeler chaque jour l'importance de poursuivre mes rêves.

À mes sœurs, *Lamia, Amina et Lilia*

Pour leur affection, leur encouragement et leur présence réconfortante.

À mes amis,

Pour leur soutien moral, leurs conseils précieux et les moments de complicité.

À tous ceux qui, de près ou de loin, ont cru en moi et m'ont poussée à aller toujours plus loin.

Symboles et abréviations

Aa	Aire sous la phase amorphe
Ac	Aire totale sous les pics cristallins
Ag NWs	Nanofils d'argent
AIBN	Azobisisobutyronitrile
ALD	Déposition par couches atomiques
AO	Acide Oléique
APTES	3-aminopropyltriéthoxysilane
ATCC	American Type Culture Collection
ATG	L'analyse thermogravimétrique
ATR	Réflexion totale atténuée
BHIB	Bouillon Brain Heart Infusion
CFU	Unité Formant Colonie
CNCs	Nanocristaux de cellulose
CVD	Déposition chimique en phase vapeur
D	La taille moyenne des cristallites
DMF	Diméthylformamide
DRX	Diffraction des rayons X
DSC	La calorimétrie différentielle à balayage
DTG	Analyse Thermogravimétrique Dérivée
EDA	Ethylènediamine
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique

EDX	Spectroscopie à Dispersion d'Énergie des Rayons X
E_g	L'énergie du gap
EPA	Agence de protection de l'environnement
FDA	Food and Drug Administration
FTIR	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
G'	Module de stockage
G''	Module de perte
G*	Le module complexe
GRAS	Généralement reconnus comme sûrs
GTMAC	Glycidyl Trimethyl Ammonium Chloride
<i>h</i>	La constante de Planck
HA	Hydroxyapatite
HDL	High-Density Lipoprotein
HNTs	Nanotubes de halloysite
K	Le facteur de forme
LDL	Low-Density Lipoprotein
LVR	La région viscoélastique linéaire
MEB	La microscopie électronique à balayage
MMA	Méthacrylate de méthyle
N-CQDs	Amino-functionalized carbon quantum dots
NHA	Nanoparticules d'hydroxyapatite
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health

NPs	Nanoparticules
PBAT	Poly butylene adipate-co-terephthalate
PDLA	Acide D-lactique
PDLLA	Acide méso-lactique
PEG	Poly éthylène glycol
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
PLA	Acide poly lactique
PLLA	Acide L-lactique
PMMA	Poly méthacrylate de méthyle
PS	Polystyrène
PVP	Polyvinylpyrrolidone
ROP	Ring opening polymerization
ROS	Espèces réactives de l'oxygène
Tan δ	Le facteur d'amortissement
T_c	Températures de cristallisation
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
W_{tr}	La fraction massique
α	Le coefficient d'absorption de l'énergie h ν .
β	La largeur du pic de diffraction à mi-hauteur (en radians)

η^*	Viscosité complexe
λ	La longueur d'onde
ν	La fréquence du photon
χ_c	Le taux de cristallinité
ΔH_c	Enthalpie de cristallisation
ΔH_f	Enthalpie de fusion
ΔH°_f	Enthalpie de fusion théorique d'un polymère 100 % cristallin

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
REFERENCES	4

CHAPITRE 1

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Introduction	7
1.2. L'acide poly lactique (PLA).....	8
1.2.1. Domaines d'utilisation de l'Acide poly lactique	9
1.2.2. Caractéristiques physico-chimiques du PLA.....	11
1.2.3 Synthèse du PLA	11
1.3. Les nanocomposites à base de PLA	13
1.4. Utilisation de WO₃ comme renfort dans les matrices polymériques	14
1.4.1. Le trioxyde de tungstène	14
1.4.2. Structure cristallographique du trioxyde de tungstène	15
1.4.3. Domaines d'utilisation du trioxyde de tungstène	16
1.5. Réglementation liée à l'utilisation de nanoparticules inorganiques dans les emballages alimentaires.....	16
1.6. Techniques de préparation des nanocomposites renforcés avec des nanoparticules inorganiques.....	17
1.6.1. Polymérisation In Situ	17
1.6.2. Coulage en Solution (solution casting)	18
1.6.3. Mélangeage par extrusion en fusion	19
1.7. Modification de surface des nanoparticules avec l'acide oléique	19
1.7.1. Description et Structure de l'acide oléique	19
1.7.2. Utilisation de l'acide oléique comme modificateur de surface	20
1.8. Caractérisation des nanocomposites à base de PLA renforcés par des nanoparticules inorganiques.....	22
1.8.1. L'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)	22
1.8.2. L'analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR).....	23
1.8.3. L'analyse par spectroscopie UV-Visible	24
1.8.4. Propriétés thermiques des nanocomposites à base de PLA	27
1.8.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	27

1.8.4.2. L'analyse thermogravimétrique (ATG).....	29
1.8.5. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	30
1.8.6. Propriétés rhéologiques des nanocomposites à base de PLA	32
1.8.7. Propriétés anti microbiennes des nanocomposites à base de PLA.....	34
REFERENCES	37

CHAPITRE 2

MATÉRIELS ET MÉTHODES DE PRÉPARATION ET DE CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS PLA/WO₃

2.1. Introduction	
2.2. Produits chimiques et réactifs utilisés	49
2.3. Préparation des nanocomposites.....	49
2.3.1. Préparation des nanocomposites PLA/WO ₃	49
2.3.2. Préparation des nanocomposites PLA/WO ₃ modifiés par l'acide oléique	51
2.4. Méthodes de caractérisation des nanocomposites	53
2.4.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	53
2.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	54
2.4.3. Analyse spectroscopique UV-visible.....	54
2.4.3.1. Principe de calcul de l'énergie de band gap.....	55
2.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	56
2.4.5. Mesures Rhéologiques.....	56
2.4.5.1. Module de stockage (G')	56
2.4.5.2. Module de perte (G'')	56
2.4.5.3. Viscosité complexe (η^*)	57
2.4.6. Analyse Thermique.....	58
2.4.6.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	58
2.4.6.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	58
2.4.7. Activité antimicrobienne	59
REFERENCES	61

CHAPITRE 3

Etude des nanocomposites à base de PLA renforcés par des nanoparticules d'oxyde de tungstène (PLA/WO₃)

3.1. Introduction.....	63
3.2. Caractérisation des nanoparticules WO ₃	63

3.2.1. Diffraction des rayons X	63
3.2.2 Spectroscopie infrarouges à transformée de Fourier (FTIR).....	64
3.2.3 Microscopie électronique à balayage des nanocharges WO ₃	65
3.3. Caractérisation des nanocomposites PLA/WO ₃	67
3.3.1 Diffraction des rayons X des nanocomposites	67
3.3.2 Evolution de la morphologie des nanocomposite PLA/WO ₃	68
3.3.3 Spectroscopie infrarouges à transformée de Fourier (FTIR).....	73
3.3.4 Spectroscopie UV-visible des nanocomposites PLA/WO ₃	74
3.3.5. Analyse thermique des nanocomposites PLA/WO ₃	78
3.3.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	78
3.3.5.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	80
3.3.6. Mesures rhéologiques	82
3.3.6.1. Balayage en déformation	82
3.3.6.2. Balayage en fréquence	83
3.3.6.3. Balayage en température	86
3.3.6.4. Stabilité dans le temps des nanocomposites	88
3.3.7 Activité antimicrobienne	89
REFERENCES	91

CHAPITRE 4

Etude des nanocomposites à base de PLA renforcés par WO₃ modifié par l'acide oléique

4.1. Introduction	
4.2. Caractérisation des nanoparticules WO ₃ modifiées par l'acide oléique (WAO)	97
4.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	97
4.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	98
4.3. Caractérisation des nanocomposites PLA/WO ₃ fonctionnalisés par l'acide oléique	101
4.3.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	101
4.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	102
4.3.3. Spectroscopie UV-Visible	104
4.3.3.1. Absorbance et transmittance des nanocomposites PLA/WAO.....	104
4.3.3.2. Energie de band gap des nanocomposites PLA/WAO.....	106
4.3.4. Evolution de la morphologie PLA/WAO	108
4.3.5. Analyse Thermique des nanocomposites PLA/WAO	113

4.3.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	113
4.3.5.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	116
4.3.6. Propriétés rhéologiques des nanocomposites PLA/WAO	118
REFERENCES	123
Conclusion générale.....	127

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Schéma du recyclage de l'acide poly lactique.....	9
Figure 1.2: Domaines d'application de l'acide lactique	10
Figure 1.3: Représentation des deux énantiomères de l'acide lactique	12
Figure 1.4: Structure chimique de l'acide poly lactique	12
Figure 1.5: Représentation cristalline de la structure de WO_3	16
Figure 1.6: Structure chimique de l'acide oléique	20
Figure 1.7: Spectre FTIR des échantillons PLA, PLA/ WO_3 et PLA/ WO_3 /N-CQDs [40]	24
Figure 1.8: Spectre UV-VIS des échantillons PLA, PLA/ WO_3 et PLA/ WO_3 /N-CQDs [40]...	26
Figure 1.9: Mécanisme de l'activité antibactérienne	35
Figure 2.1 : Protocole d'élaboration des nanocomposites PLA/ WO_3	51
Figure 2.2: Protocole de modification de surface des nanoparticules de WO_3	52
Figure 3.1: Spectre DRX des nanoprticules de WO_3	64
Figure 3.2: Spectre FTIR des nanoparticules de WO_3	65
Figure 3.3: Micrographes MEB des particules de WO_3 à différents agrandissements (x 30000 et x 200000).....	66
Figure 3.4: Spectre EDX des nanoparticules de WO_3	67
Figure 3.5: Spectre DRX du PLA pur et des nanocomposites PLA/ WO_3 (1, 3, 5 et 7% en poids de WO_3).....	68
Figure 3.6: Micrographes MEB des nanocomposites PL/ WO_3 en fonction de la concentration de WO_3 (1, 3, 5, et 7%). Coupe transversale (a, c, e, et g), distribution des tailles des pores (b, d, f, et h)	70
Figure 3.7: Images MEB de coupe transversale illustrant la morphologie de PLA pur (a, b) et PLA/ WO_3 avec une charge de 3% en poids (c, d) à différents agrandissements	71
Figure 3.8: Images MEB des films PLA/ WO_3 : (a) 1PLA, (b) 3PLA, (c) 5PLA, (d) 7PLA ...	72
Figure 3.9: Spectre FTIR du PLA pur et des nanocomposites PLA/ WO_3	74
Figure 3.10: Spectres UV-Vis du PLA pur et des nanocomposites PLA/ WO_3	76
Figure 3.11: Energie de gap optique du PLA pur et des nanocomposites PLA/ WO_3 à des teneurs de (1, 3, 5, et 7% en poids).....	77
Figure 3.12: Les courbes ATG (a) et DTG (b) du PLA pur et des nanocomposites PLA/ WO_3 à des concentrations de (0, 1, 3, 5, et 7% en poids)	80
Figure 3.13: Courbes DSC du PLA pur et des nanocomposites PLA/ WO_3 à dse concentrations de (0, 1, 3 et 5%)	81
Figure 3.14: Balayage en déformation du PLA pur et PLA/ WO_3 à des concentrations de (1, 3, 5 et 7% en poids en WO_3)	83
Figure 3.15: Variation du module de stockage (a), du module de perte (b), du facteur d'amortissement (c) et de la viscosité complexe (d) en fonction de la fréquence, du PLA pur et des nanocomposites PLA/ WO_3	85
Figure 3.16: Variation du module de stockage et du module de perte en fonction de la température pour le PLA pur et les nanocomposites PLA/ WO_3 (1, 3, 5 et 7% en poids).....	87
Figure 3.17: Variation du module de stockage et du module de perte en fonction du temps pour le PLA pur et les nanocomposites PLA/ WO_3 (1, 3, 5 et 7% en poids)	88
Figure 3.18: Activité antimicrobienne des nanoparticules de WO_3 du PLA pur et des nanocomposites PLA/ WO_3	89

Figure 4.1.: spectres DRX des nanoparticules de WO ₃ et de WO ₃ modifiées par l'acide oléique (WOA).....	98
Figure 4.2: Spectre FTIR des nanoparticules de WO ₃ et WO ₃ modifiées par l'acide oléique (WAO)	99
Figure 4.3: Spectre DRX du PLA et des nanocomposites PLA/WAO	102
Figure 4.4: Spectre FTIR des nanocomposites du PLA pur et PLA/WAO	103
Figure 4.5: Spectres UV-Vis du PLA pur et des nanocomposites modifiés par l'acide oléique PLA/WAO à des teneurs de (1, 3, 5 et 7% en poids). (a) Absorbance, (b) Transmittance.....	105
Figure 4.6: Energie de band gap optique des nanocomposites modifiés par l'acide oléique PLA/WAO à des teneurs de (1, 3, 5 et 7% en poids)	108
Figure 4.7: Images MEB des films PLA/WO ₃ (a, c, e, g) et PLA/WAO (b, d, f, h) en fonction de la teneur (1, 3, 5 et 7% en poids).....	111
Figure 4.8: Images MEB des coupes transversales des nanocomposites 7PLA/WO ₃ et 7PLA/WAO	113
Figure 4.9: Les courbes ATG (a) et DTG (b) du PLA pur et des nanocomposites modifiés par l'acide oléique PLA/WAO à des concentrations de (0, 1, 3, 5 et 7% en poids).....	114
Figure 4.10: Courbes DSC du PLA pur et des nanocomposites PLA/WAO à des concentrations de (0, 1, 3, 5 et 7% en poids).....	117
Figure 4.11: Variation du module de stockage (a) et du module de perte (b), en fonction de la fréquence, des nanocomposites PLA/WAO	120
Figure 4.12: Variation du facteur d'amortissement (tan δ) en fonction de la fréquence, des nanocomposites PLA/WAO	121
Figure 4.13: Variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence des nanocomposites PLA/WAO	122

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1: Effets des nanoparticules inorganiques sur les propriétés thermiques des nanocomposites à base de PLA	28
Tableau 2.1 : Composition des échantillons de nanocomposites PLA/WO ₃ , en pourcentage massique	50
Tableau 2.2: Composition des échantillons de nanocomposites PLA/WO ₃ modifiés par l'acide oléique, en pourcentage massique	52
Tableau 3.1 : Résultats du traitement des micrographes du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO ₃ par logiciel Image j	70
Tableau 3.2 : Transmittance, pic d'absorbance et blocage des UV (%) par les échantillons PLA/WO ₃ avec des teneurs en WO ₃ de (0, 1, 3, 5 et 7% en poids)	75
Tableau 3.3 : Stabilité thermique du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO ₃ caractérisée par les températures T _{5%} , T _{50%} , T _{95%} et T _{max}	79
Tableau 3.4 : Résultats DSC du polymère PLA pur et des nanocomposites PLA/WO ₃	82
Tableau 3.5 : Les paramètres rhéologiques du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO ₃ à une fréquence de 0.1 Hz.....	86
Tableau 4.1 : Tableau récapitulatif des valeurs de transmittance, pic d'absorbance, blocage des UV (%), par les échantillons PLA/WO ₃ et PLA/WAO avec des teneurs en WO ₃ de (0, 1, 3, 5 et 7%).....	106
Tableau 4.2 : Valeurs de l'énergie de gap optique des échantillons PLA pur, PLA/WO ₃ et PLA/WAO à des teneurs de (0, 1, 3, 5 et 7%).....	108
Tableau 4.3 : Stabilité thermique du PLA pur, des nanocomposites PLA/WO ₃ et PLA/WAO, caractérisée par les températures T _{5%} , T _{50%} , T _{95%} et T _{max}	115
Tableau 4.4 : Résultats DSC du PLA pur, des nanocomposites PLA/WO ₃ et PLA/WAO	118

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les progrès technologiques ont conduit à une demande croissante de matériaux innovants possédant des propriétés optimisées pour des applications spécifiques. Parmi les domaines les plus dynamiques et prometteurs de la science des matériaux, les nanocomposites polymères, constitués de matrices polymères renforcées par des nanoparticules [1, 2]. Ces systèmes offrent de nombreux avantages, notamment un faible coût, une faible densité et des performances fonctionnelles remarquables, une résistance chimique et mécanique exceptionnelle, ainsi qu'une conductivité électrique améliorée [3]. Leur synthèse repose sur l'incorporation de particules nanométriques, organiques ou inorganiques, dans une matrice polymère. Cette approche permet d'améliorer les propriétés du matériau en raison de l'augmentation de la surface spécifique et de la dispersion homogène des nanoparticules dans la matrice [4-6]. La qualité de cette dispersion est déterminante, car elle favorise des interactions renforcées entre la matrice et les nanoparticules, contribuant ainsi à des performances globales optimisées [5, 6]. Le domaine des nanocomposites connaît une expansion rapide, les recherches actuelles s'orientant vers des méthodes innovantes pour améliorer les propriétés des matériaux en vue d'applications diversifiées, notamment dans les secteurs de l'emballage, de l'électronique et des dispositifs biomédicaux.

Dans un contexte mondial marqué par la transition vers des matériaux durables et respectueux de l'environnement, le polylactide (PLA) s'impose comme l'un des polymères biodégradables les plus prometteurs. Issu de ressources renouvelables telles que l'amidon, le maïs ou la canne à sucre, il offre des avantages considérables, notamment une faible empreinte carbone, une biodégradabilité accrue et de bonnes propriétés mécaniques. Son utilisation connaît un essor croissant dans divers secteurs industriels, notamment l'emballage alimentaire, grâce à son statut *Generally Recognized As Safe* (GRAS), attribué par la Food and Drug Administration (FDA) des États-Unis [7-9]. Sa biodégradabilité, combinée à une facilité de mise en œuvre, en fait une alternative intéressante aux plastiques traditionnels d'origine fossile. Toutefois, certaines limitations, telles qu'une faible résistance thermique, une fragilité relative et une dégradation parfois lente dans des conditions naturelles, entravent son utilisation dans des applications plus exigeantes [10].

Pour surmonter ces limitations, l'incorporation de nanomatériaux dans la matrice de PLA offre une voie prometteuse pour améliorer ses performances. Parmi ces nanomatériaux, l'oxyde de tungstène (WO_3) se distingue par ses propriétés exceptionnelles, notamment sa densité élevée, sa grande stabilité chimique et ses excellentes caractéristiques optiques. Ces

Introduction générale

attributs le rendent particulièrement adapté à des applications variées, tel que dans les capteurs, les dispositifs optiques, la protection mécanique et contre les rayons X, ainsi que dans le blocage des UV [11, 12]. De plus, la capacité du WO_3 à générer des espèces réactives de l'oxygène (ROS) sous l'exposition à la lumière UV ou visible ouvre des perspectives pour des applications antibactériennes, notamment dans les dispositifs médicaux et les implants.

Cependant, l'intégration de WO_3 dans le PLA est un défi majeur, notamment en raison de la faible compatibilité entre les nanoparticules inorganiques et la matrice organique, ainsi que de la tendance des nanoparticules à s'agglomérer en raison des forces de Van der Waals. Une solution efficace à ces problèmes réside dans la modification de surface des nanoparticules de WO_3 . Parmi les nombreux agents de modification, l'acide oléique, un acide gras insaturé à longue chaîne, a démontré son efficacité pour améliorer la compatibilité des nanoparticules avec des matrices polymères hydrophobes comme le PLA [13, 14]. L'acide oléique se lie à la surface des nanoparticules de WO_3 par adsorption chimique ou physique, formant une couche hydrophobe qui réduit les interactions et favorise une dispersion homogène dans le PLA. Cette fonctionnalisation offre également une interface plus réactive entre le WO_3 et la matrice polymère, ce qui permet d'améliorer leur compatibilité et optimiser les propriétés finales du nanocomposite.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à une étude bibliographique qui s'attache à examiner en détail les travaux de recherche consacrés aux nanocomposites à base de PLA, en mettant un accent particulier sur l'effet de l'ajout des nanoparticules sur les propriétés thermiques, optiques, rhéologiques et antimicrobiennes des nanocomposites résultants.

Le deuxième chapitre présente les matériaux utilisés ainsi que les méthodes d'élaboration des nanocomposites PLA/ WO_3 . Il décrit en détail le processus de modification de surface des nanoparticules, leur incorporation dans la matrice polymère et les procédés de mise en forme. Par la suite, les techniques de caractérisation employées sont exposées, englobant l'analyse structurale (DRX, FTIR), l'étude de la morphologie (MEB), ainsi que l'évaluation des propriétés thermiques (DSC, ATG), Optiques (UV-vis) et antimicrobiennes.

Le troisième chapitre regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations. Dans ce chapitre, les résultats obtenus pour les nanocomposites PLA/ WO_3 sont présentés et analysés. L'étude commence par une analyse structurale et chimique permettant de

Introduction générale

vérifier la présence et l'interaction des nanoparticules dans la matrice polymère à l'aide des analyses DRX et FTIR. Ensuite, la morphologie des nanocomposites est examinée à l'aide de la microscopie électronique à balayage, afin d'évaluer la dispersion des nanoparticules et d'identifier d'éventuels phénomènes d'agglomération. L'influence de l'ajout de WO_3 sur les propriétés thermiques du PLA est analysée en mettant en évidence les changements dans les températures de transition et la stabilité thermique du matériau. Les résultats des essais rhéologiques, qui permettent d'évaluer l'impact de l'incorporation de WO_3 sur le comportement viscoélastique du PLA, sont présentés. Enfin, l'activité antimicrobienne des nanocomposites est mise en œuvre afin d'évaluer leur efficacité contre les micro-organismes et leur potentiel pour des applications dans des domaines tels que l'emballage alimentaire et le biomédical.

Le quatrième chapitre se focalise sur l'étude des nanocomposites PLA/ WO_3 après modification de surface des nanoparticules de WO_3 par l'acide oléique. Dans un premier temps, l'efficacité de cette modification est vérifiée par des analyses chimiques et structurales, notamment par FTIR et DRX. Ensuite, la morphologie des nanocomposites est comparée à celle des matériaux non modifiés afin d'évaluer l'impact de l'acide oléique sur la dispersion des nanoparticules. L'analyse thermique (DSC et ATG) permet de déterminer si cette modification améliore la stabilité thermique du PLA ou influence les transitions thermiques du matériau. L'étude rhéologique des nanocomposites modifiés par l'acide oléique permet d'évaluer l'amélioration de la dispersion des nanoparticules, l'évolution de la viscosité et la facilité de mise en forme du matériau. Elle fournit également des informations sur les interactions viscoélastiques entre le WO_3 et le PLA, influençant les propriétés mécaniques et thermiques. Une discussion approfondie est menée afin de comparer ces résultats avec ceux obtenus dans le chapitre précédent et d'évaluer les bénéfices réels de la modification du WO_3 par l'acide oléique.

La conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et met en évidence les contributions scientifiques de cette étude en soulignant les améliorations des propriétés du PLA induite par l'incorporation et la modification du WO_3 . Elle souligne également les perspectives de recherche envisageables pour approfondir et optimiser les performances de ces nanocomposites.

REFERENCES

- [1] Ates, B., Koytepe, S., Ulu, A., Gurses, C and Thakur, V. K. "Chemistry, structures, and advanced applications of nanocomposites from biorenewable resources". Chemical Reviews, v. 120, n°17, (2020), 9304-9362.
- [2] Khan, I., Khan, I., Saeed, K., Ali, N., Zada, N., Khan, A., Ali, F ; Bilal, M. and Akhter, M. S. "Polymer nanocomposites: An overview". Smart Polymer Nanocomposites, (2023), 167-184.
- [3] Barhoum, A., Van Lokeren, L., Rahier, H., Dufresne, A and Van Assche, G. "Roles of in situ surface modification in controlling the growth and crystallization of CaCO_3 nanoparticles, and their dispersion in polymeric materials". Journal of materials science, v. 50, (2015), 7908–7918.
- [4] Mishra, R and Militky, J. "Nanotechnology in textiles: theory and application". Woodhead Publishing, (2018), 387.
- [5] Hammani, S., Barhoum, A., Nagarajan, S and Bechelany, M. "Toner waste powder (twp) as a filler for polymer blends (ldpe/hips) for enhanced electrical conductivity". Materials, v. 12, n°19, (2019), 3062.
- [6] Obeid, A., Balaa, H. E., Samad, O. E., Awad, R and Badawi, M. S. "Attenuation parameters of HDPE filled with different nano-size and bulk WO_3 for X-ray shielding applications". The European Physical Journal Plus, v. 137,n°11, (2022), 1229.
- [7] Issa, S.A.; Alrowaily, A.W.; Abulyazied, D.; Ali, E and Zakaly, H.M." Effects of WO_3 reinforcement on the properties of poly (lactic acid) composites for radiation shielding". Radiation Physics and Chemistry, v. 212, (2023), 111121.
- [8] Nugraha, M.W.;Wirzal, M. D. H.; Ali, F.; Roza, L and Sambudi, N.S. "Electrospun polylactic acid/tungsten oxide/amino-functionalized carbon quantum dots (PLA/ WO_3 /N-CQDs) fibers for oil/water separation and photocatalytic decolorization". Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 9, n°5, (2021), 106033.
- [9] Liew, W.C.; Muhamad, I.I.; Chew, J.W and Abd Karim, K.J. "Synergistic effect of graphene oxide/zinc oxide nanocomposites on polylactic acid-based active packaging film: Properties, release kinetics and antimicrobial efficiency". International journal of biological macromolecules, v.253, (2023), 127288.
- [10] Drzal, L.T. "Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites"; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, (2005).

- [11] Yang, B.; Tran, T.-T.; Milam-Guerrero, J.; To, D.T.; Stahovich, T and Myung, N.V. "Enhancing gas sensing performance of tungsten trioxide (WO_3) nanofibers through diameter and crystallinity control". *Sensors and Actuators Reports*, v.7, (2024), 100182.
- [12] Sharmila, B and Dwivedi, P. "Optical sensing and computing memory devices using nanostructured WO_3 ". *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 173, (2024), 108106.
- [13] Sepúlveda, F. A., Rivera, F., Loyo, C., Canales, D., Moreno-Serna, V., Benavente, R., Rivas L. M., Ulloa, M. T., Gil Castell, O., Ribes-Greus, A., Ortiz, J. A and Zapata, P. A. "Poly (lactic acid)/D-limonene/ZnO bio-nanocomposites with antimicrobial properties". *Journal of Applied Polymer Science*, v.139, n°4, (2022), 51542.
- [14] Loyo, C., Moreno-Serna, V., Fuentes, J., Amigo, N., Sepúlveda, F. A., Ortiz, J. A., Rivas L. M, Ulloa, M. T, Benavente, R and Zapata, P. A. "PLA/CaO nanocomposites with antimicrobial and photodegradation properties". *Polymer Degradation and Stability*, v. 197, (2022), 109865.

CHAPITRE 1

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Introduction

Les nanocomposites (NCs) représentent un progrès important dans le secteur des matériaux contemporains. Leur particularité réside dans leur structure hybride, qui comprend une matrice, généralement polymérique, céramique ou métallique, et une phase dispersée sous forme de nanocharges dont au moins une dimension est à l'échelle nanométrique (1-100 nm). Les caractéristiques particulières des nanomatériaux (forte résistance mécanique, conductivité thermique ou électrique élevée, propriétés optiques spécifiques, etc.) peuvent être combinées avec celles de la matrice afin de produire un matériau final qui présente des performances globales bien supérieures à celles des matériaux conventionnels.

Avec l'ajout de nanoparticules (NPs) tels que les argiles nanométriques, les nanotubes de carbone, le graphène ou les NPs métalliques, les polymères développent des caractéristiques exceptionnelles. Leur résistance mécanique, leur stabilité thermique, leur conductivité électrique et leurs performances barrière sont considérablement améliorées grâce à ces nanomatériaux [1]. En outre, la composition nanométrique de ces charges permet d'accroître considérablement la surface d'interaction entre la matrice polymérique et le renfort, ce qui entraîne des effets synergiques significatifs [2].

Cependant, il est essentiel de garantir une dispersion homogène des nanocharges dans la matrice polymère et de contrôler les interactions interfaciales pour obtenir des nanocomposites performants [3]. Une bonne dispersion est nécessaire pour exploiter pleinement les propriétés des NPs et des interactions interfaciales fortes assurent une transmission optimale des propriétés des charges nanométriques à la matrice polymérique [4].

Les applications des nanocomposites polymères sont multiples, telles que dans l'emballage alimentaire pour améliorer les propriétés barrières, dans l'industrie automobile pour la conception de pièces plus légères et solides, et dans l'électronique pour le développement de dispositifs conducteurs flexibles [5]. Ils ont également un impact sur des domaines émergents comme la biomédecine, où ils sont utilisés dans des applications innovantes comme les implants et les dispositifs de libération contrôlée, démontrant ainsi leur polyvalence et leur potentiel prometteur.

Cette thèse s'inscrit dans cette dynamique visant à développer des matériaux innovants et durables, en se focalisant sur la préparation de nanocomposites à base de polylactide (PLA), un polymère biodégradable, renforcé par l'incorporation de nanoparticules d'oxyde de tungstène (WO_3). Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique, qui vise à

explorer les principaux travaux menés sur les NCs à base de PLA. Cette étude souligne les différentes méthodes de préparation, les propriétés structurales et fonctionnelles obtenues, et les défis scientifiques et technologiques à relever, notamment en ce qui concerne la maîtrise des interactions à l'échelle nanométrique, l'uniformité de dispersion et les performances globales du matériau.

1.2. L'acide poly lactique (PLA)

Les polymères biodégradables ont suscité un intérêt croissant durant ces dernières années, car ils peuvent se décomposer naturellement dans des conditions environnementales naturelles. Ces polymères subissent une dégradation par des micro-organismes, ce qui les transforme en dioxyde de carbone, en eau et/ou en méthane (CH_4), et éventuellement en une nouvelle biomasse et en des résidus non toxiques pour l'homme et l'environnement [6]. La décomposition de ces polymères dépend de la structure chimique des macromolécules, de leur masse moléculaire ainsi que de facteurs internes et externes, tels que la présence de groupes fonctionnels, de défauts structuraux, de radiations UV, de la chaleur, de l'oxygène, de l'eau ou d'impuretés et de catalyseurs actifs.

Les polymères appelés « verts » proviennent de matières premières végétales. L'acide poly lactique en est un exemple remarquable. Ce matériau est un polyester aliphatique, thermoplastique (avec une rigidité similaire au polystyrène (PS) ou au poly (téréphtalate d'éthylène) (PET) [8], biodégradable, non toxique, recyclable et transparent. Le principal atout de ce produit réside dans sa fabrication à partir de ressources renouvelables à 100 %, telles que le maïs, la betterave ou la pomme de terre, qui sont riches en amidon. Il est largement employé en médecine, en pharmacie et dans le domaine de l'emballage depuis plusieurs décennies en raison de sa compatibilité et de sa biodégradabilité face aux organismes mammifères [9].

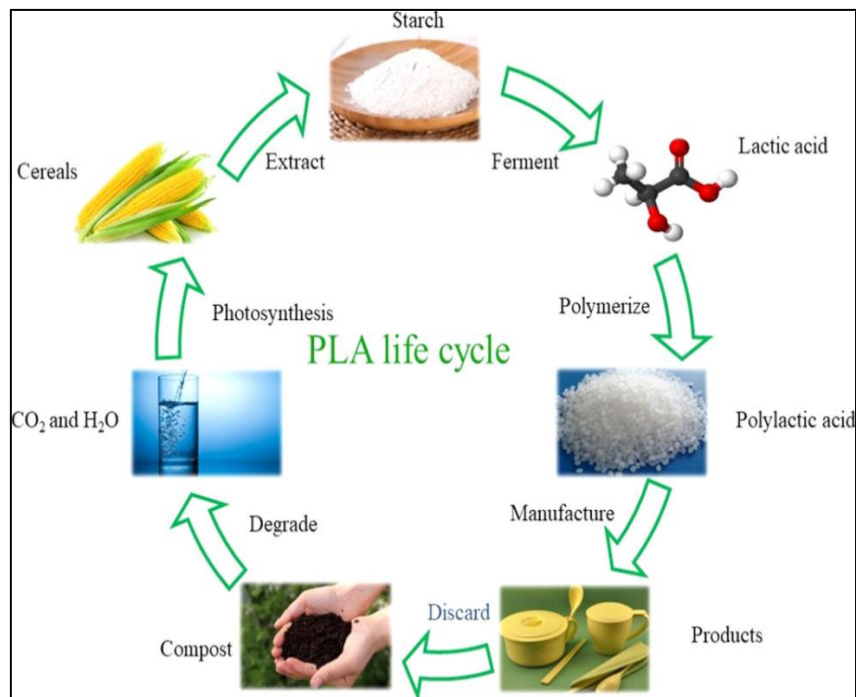


Figure 1.1 : Schéma du recyclage de l'acide poly lactique [7].

Le PLA est considéré comme une solution prometteuse pour remplacer les polymères issus du pétrole, sa synthèse a commencé dès les années 1800, en raison de sa nature renouvelable, et de ses propriétés mécaniques remarquables. Cependant, son coût de production, sa disponibilité limitée et son poids moléculaire restreint [9] ont historiquement réduit son utilisation dans le domaine médical. Depuis les années 1990, des progrès importants dans les techniques de polymérisation ont permis la production industrielle économique du PLA à haut poids moléculaire, pouvant être utilisé dans les secteurs de l'emballage et du textile et raisonnablement remplacer les polymères conventionnels [10].

1.2.1. Domaines d'utilisation de l'Acide poly lactique

En 2010, le PLA était le deuxième bioplastique le plus utilisé au niveau mondial en termes de volume [11]. Il est devenu de plus en plus utilisé avec la révolution de l'impression 3D, où il sert à fabriquer divers objets, tels que des modèles et des échafaudages pour la chirurgie. Sa biorésorbabilité et sa biocompatibilité dans le corps humain ont conduit à son utilisation dans le domaine des sutures résorbables et des appareils prostatiques [12]. Depuis quelques années, ce polymère est également utilisé dans le domaine de l'emballage, avec pour objectif principal le développement de matériaux d'emballage alimentaire bioactifs capables de prolonger la durée de conservation des aliments. Aujourd'hui, le PLA est largement répandu

Chapitre 1 : Etude bibliographique

dans l'industrie de l'emballage plastique, notamment dans les secteurs de l'alimentation, des boissons et des produits cosmétiques. Dans le secteur agricole, il est employé pour la fabrication de films de paillage biodégradables, qui éliminent la nécessité d'enlever les plastiques après récolte, ainsi que pour la production de pots de culture et de godets biodégradables. Ces applications contribuent à réduire significativement les déchets plastiques dans les sols agricoles. Le PLA est également exploré dans le domaine de l'électronique, notamment pour la conception de boîtiers biodégradables d'appareils électroniques et de composants imprimés en 3D utilisés dans le cadre de prototypes électroniques. Par ailleurs, il constitue une alternative écologique dans certains composants automobiles, comme les panneaux, les housses de siège ou encore les matériaux d'isolation acoustique, souvent sous forme de composites renforcés [13-15].

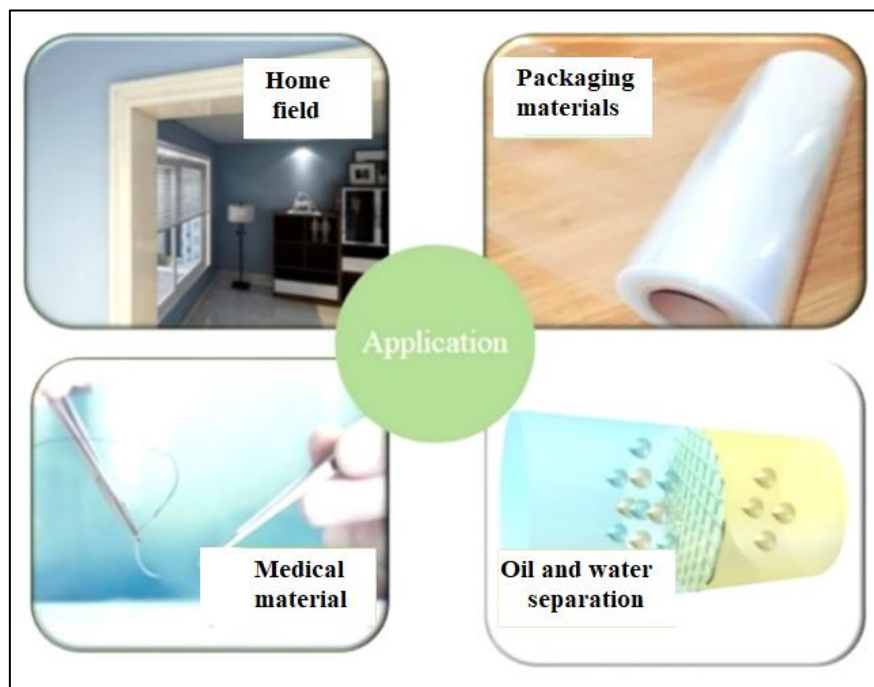


Figure 1.2: Domaines d'application de l'acide lactique [7]

L'acide poly lactique est aussi utilisé dans le secteur textile et fibres pour produire des fibres biodégradables pour vêtements, tapis ou géotextiles. Ces textiles en PLA offrent des propriétés intéressantes telles qu'une bonne respirabilité et une résistance aux UV [16]. Cette vaste gamme d'applications illustre le potentiel du PLA en tant que matériau polyvalent et écologique, approprié pour diverses utilisations tout en répondant aux défis environnementaux actuels.

1.2.2. Caractéristiques physico-chimiques du PLA

Le PLA présente de nombreuses propriétés applicatives remarquables, notamment :

- D'excellentes propriétés optiques, se traduisant par une transparence élevée et une brillance accrue.
- Une perméabilité intermédiaire à la vapeur d'eau ainsi qu'une capacité modérée de barrière aux gaz tels que l'oxygène (O₂) et le dioxyde de carbone (CO₂).
- Une tension superficielle adaptée, facilitant les procédés d'impression.
- Des caractéristiques environnementales et biologiques incluant la biodégradabilité, la biocompatibilité [17], et la bio-résorbabilité.
- Il peut être traité de différentes manières : extrusion, thermoformage, injection, soufflage, filage et étirage [18], afin de fabriquer des pièces moulées, des films ou des fibres.

Bien que le PLA soit un matériau prometteur, il présente certaines limites qui nécessitent parfois des ajustements.

Ces limitations incluent :

- Fragilité : Sa rigidité et sa tendance à se fissurer limitent certaines utilisations sans modifications.
- Compostabilité limitée : Bien que biodégradable, sa dégradation nécessite des conditions spécifiques (température élevée, humidité, micro-organismes).
- Coût : Le PLA est encore plus cher que certains plastiques pétrochimiques courants, bien que cette différence diminue avec l'augmentation de la demande et de la production.

1.2.3 Synthèse du PLA

Le PLA appelé aussi polylactide est une chaîne linéaire longue constituée d'unités monomères répétées d'acide lactique. L'acide lactique est fabriqué à l'échelle industrielle à partir de sous-produits agricoles riches en sucre (amidon, canne à sucre, riz, blé, maïs).

L'acide lactique présente deux formes énantiomères : l'isomère optique L et l'isomère optique D (Figure 1.3). La majorité des procédés de fermentation produisent essentiellement l'isomère L. Par conséquent, l'acide lactique est principalement de type L. Cependant, dans certaines conditions réactionnelles, l'acide L-lactique peut subir une racémisation, se transformant en isomère D-lactique. La présence de quantités égales d'acide L-lactique et D-lactique conduit à la formation de l'acide méso-lactique [19]. Le PLA à base d'acide L-lactique ou d'acide D-lactique est connu sous les noms de PLLA ou PDLA, tandis que le PLA constitué

Chapitre 1 : Etude bibliographique

d'acide méso-lactique est désigné par PDLA ou méso-PLA. En général, le PLA commercial est composé d'un mélange de PLLA et de PDLA [20].

Le PLA peut être produit sous différentes configurations en fonction de la proportion de L-lactide et de D-lactide. Il est cristallin lorsqu'il contient principalement de l'isomère L-lactide (ou PLLA), amorphe lorsqu'il contient un mélange de L-lactide et de D-lactide, et racémique lorsqu'il contient un mélange équilibré des deux isomères, ce qui lui confère des propriétés intermédiaires. La stéréocomposition influence fortement les propriétés mécaniques, thermiques et la cristallinité du PLA

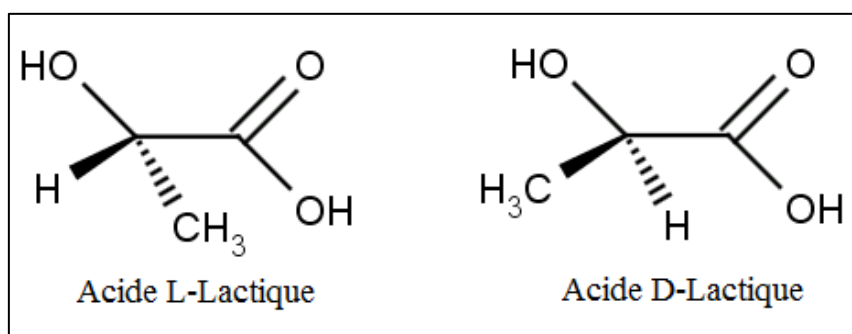


Figure 1.3: Représentation des deux énantiomères de l'acide lactique

La synthèse du PLA $(C_3H_4O_2)_n$ se déroule en plusieurs étapes, allant de la production de l'acide lactique (acide 2-hydroxypropanoïque) de formule $C_3H_6O_3$ jusqu'à sa polymérisation [21-24]. La formation du lactide (dimère cyclique constitué de deux unités identiques d'acide lactique) est une étape intermédiaire.

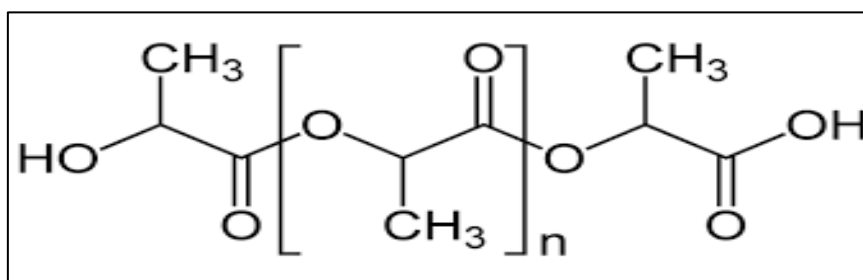
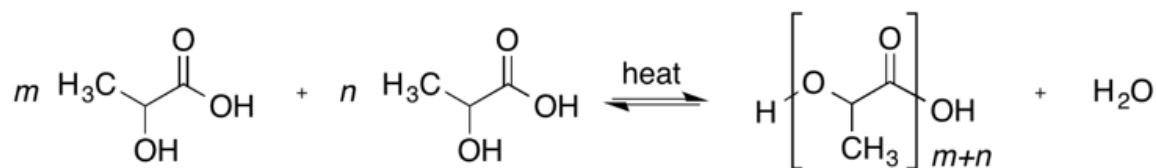


Figure 1.4: Structure chimique de l'acide poly lactique

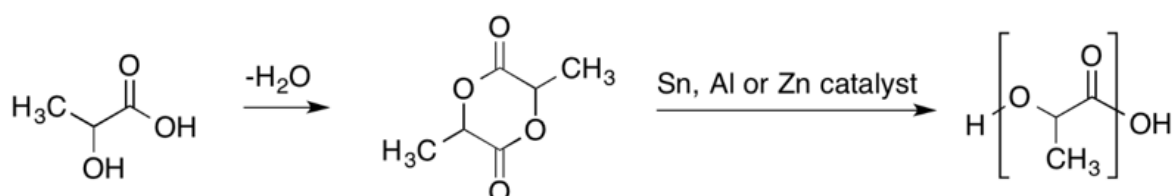
Deux principales méthodes de synthèse sont utilisées pour synthétiser le PLA :

Chapitre 1 : Etude bibliographique

a) La polycondensation directe de l'acide lactique : la formation d'oligomères par auto-estérification de l'acide lactique. La réaction se déroule comme suit :



b) Polymérisation par ouverture du cycle (ROP : ring opening polymerization) du lactide en présence d'un catalyseur adapté (sel d'étain) [25]. La réaction se déroule comme suit :



La polymérisation directe entraîne la formation d'un polymère fragile de faible poids moléculaire, qui est inexploitable, sauf si des agents de couplage externes sont utilisés pour augmenter sa longueur de chaîne [26]. Par conséquent, la polymérisation par ouverture de cycle est la méthode la plus utilisée [27].

1.3. Les nanocomposites à base de PLA

Dans sa forme initiale, le PLA présente des désavantages tels que la cassabilité, une faible résistance aux chocs et une grande fragilité intrinsèque, ce qui constitue un obstacle majeur à son développement [12]. De plus, le PLA présente une capacité limitée et un degré de cristallisation faible, ce qui limite considérablement son potentiel d'utilisation industrielle dans différentes applications, en particulier dans les domaines durables tels que l'automobile et l'électronique [28]. Ces dernières années, une solution fréquemment explorée a consisté à incorporer des renforts de taille nanométrique au sein de la matrice polymère, conduisant à la production de matériaux dits nanocomposites [2, 29]. Ce renforcement repose principalement sur une grande surface spécifique et un rapport surface-volume élevé des nanoparticules, permettant d'accroître la surface interfaciale et favoriser une synergie renforcée entre les chaînes

polymériques et les nanoparticules. L'intensification de cette interaction améliore les propriétés des nanocomposites (NCs) [30].

L'utilisation de nanoparticules organiques provenant de protéines, de peptides, de lipides, de polysaccharides, d'amidon, de chitosane, etc a été largement étudiée. Cependant, les nanocomposites obtenus présentent des propriétés antimicrobiennes faibles par rapport à leurs homologues inorganiques [31]. Les nanoparticules inorganiques, comme les métaux, les oxydes métalliques et les minéraux (Ag : argent, MgO : oxyde de magnésium, ZnO : oxyde de zinc, TiO₂ : dioxyde de titane, Ag-Cu : argent-cuivre, HNTs : nanotubes de halloysite, silice, alumine, magnétite, oxyde de zirconium et CaCO₃ : carbonate de calcium), sont connues pour améliorer considérablement les propriétés des films à base de PLA, permettant ainsi à ces NCs de remplacer les polymères d'origine fossile dans diverses applications alimentaires et non alimentaires [30-35].

1.4. Utilisation de WO₃ comme renfort dans les matrices polymériques

L'incorporation de WO₃ dans les matrices polymères a fait l'objet de nombreuses études visant à améliorer leurs performances [36-40]. Plusieurs études ont rapporté l'intégration du WO₃ dans différentes matrices polymériques tels que la poly(aniline) [37, 38], le poly(3,4-éthylènedioxythiophène) [36] et l'acide poly lactique (PLA) [39, 40]. Les résultats de ces recherches montrent que le WO₃ contribue non seulement à l'amélioration des propriétés mécaniques de ces polymères, mais confère également de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'élargir leurs champs d'application. Par exemple, l'intégration du WO₃ peut accroître la stabilité thermique et la résistance aux UV des polymères hôtes, augmentant ainsi leur durabilité dans des conditions environnementales exigeantes [38, 40]. Par conséquent, les nanocomposites à base de WO₃ représentent un domaine prometteur pour la conception de matériaux avancés répondant aux besoins croissants des applications à haute performance.

En raison de leurs propriétés remarquables, comme leur stabilité thermique, leur résistance mécanique et leur compatibilité potentielle avec la matrice polymère, nous avons opté pour les nanoparticules de WO₃ comme renfort pour la matrice PLA. Ces caractéristiques en font un candidat parfait pour améliorer les performances du composite.

1.4.1. Le trioxyde de tungstène

Le trioxyde de tungstène, également appelé oxyde de tungstène (VI), est un composé chimique de formule WO₃. À température ambiante, il se présente sous forme d'un solide

cristallin d'un jaune-vert très intense, qui devient orange lorsqu'il est chauffé. Il est insoluble dans l'eau et les acides, mais il peut réagir avec l'eau pour former de l'acide tungstique H_2WO_4 , qui est en réalité son monohydrate $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Il est principalement présent dans la nature sous forme d'hydrates, dans des minéraux rares tels que la tungstite $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (monohydrate) et la meymacite $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dihydrate). En contact avec les métaux alcalins et alcalino-terreux, il forme des sels connus sous le nom tungstates.

Le trioxyde de tungstène (WO_3) est un oxyde dans lequel le tungstène adopte un état d'oxydation +6. Cependant, en raison de la forte covalence des liaisons entre les atomes, les ions tungstène (VI) ne peuvent pas être considérés comme totalement chargés à +6. À température ambiante et indépendamment de sa structure cristallographique, le WO_3 agit comme un semi-conducteur avec une bande interdite allant de 2,62 eV [41, 42] à 2,7 eV [43]. Les caractéristiques électriques de ce matériau sont fortement influencées par les défauts présents dans son volume et sur sa surface, principalement des lacunes en oxygène [44, 45]. Ces lacunes servent de sites actifs pour les processus d'adsorption, conférant au WO_3 des propriétés spécifiques pour détecter les gaz [46]. D'un point de vue électronique, un déficit en oxygène accroît la densité d'électrons sur les cations de tungstène, ce qui entraîne la formation d'états donneurs d'électrons, ce qui fait du WO_3 un semi-conducteur de type n.

1.4.2. Structure cristallographique du trioxyde de tungstène

La structure cristalline du trioxyde de tungstène est similaire à celle de l'oxyde de rhénium (ReO_3). Dans cette structure, les atomes de tungstène sont localisés aux sommets d'un cube alors que les atomes d'oxygène sont situés au milieu des arêtes du cube (figure 1.5). Chaque atome métallique est entouré de six atomes d'oxygène. On peut donc définir la structure comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres WO_6 , reliés entre eux par leurs sommets.

La structure cristalline du trioxyde de tungstène varie en fonction de la température : elle est triclinique entre -50 et 17 °C, monoclinique entre 17 et 330 °C, orthorhombique entre 330 et 740 °C, et tétragonale au-delà de 740 °C. Elle se présente principalement sous la forme monoclinique, qui fait partie du groupe d'espace $\text{P}21/\text{n}$ [4].

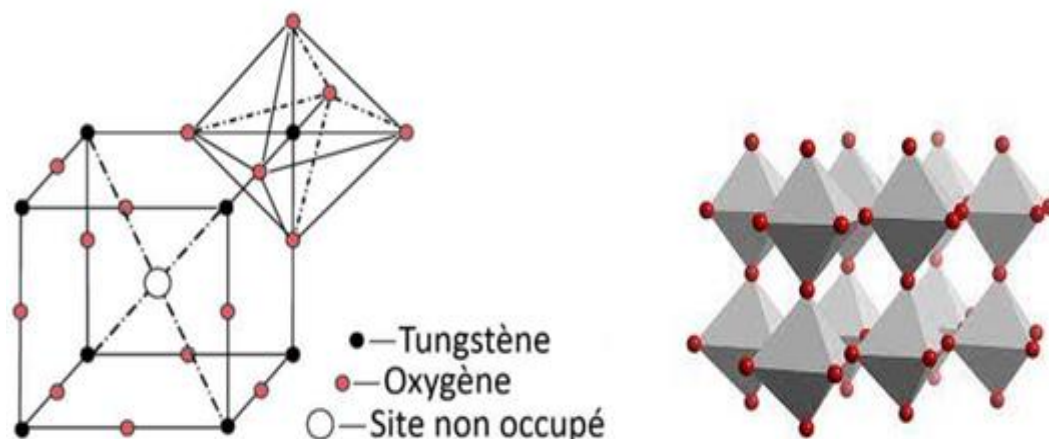


Figure 1.5: Représentation cristalline de la structure de WO_3

1.4.3. Domaines d'utilisation du trioxyde de tungstène

Depuis les années 1960, de nombreuses études ont été menées sur les oxydes de tungstène, qui présentent un intérêt tant technologique que scientifique, notamment avec la découverte de l'effet électrochromique sur les couches de WO_3 [47, 48]. Ces oxydes possèdent des propriétés photochromiques, thermochromiques, gasochromiques et électrochromiques, ainsi que des propriétés semi-conductrices (selon leur état d'oxydation), ce qui ouvre la voie à une multitude d'applications. Parmi celles-ci figurent : la photocatalyse [49, 50], la détection d'humidité et de gaz (comme NO_x , CO , CH_4 , H_2 et NH_3) [51-53], les vitrages électrochromiques (fenêtres intelligentes) [54], le stockage d'énergie [55, 56], et la création de miroirs à réflectance variable [57].

Le WO_3 est aussi utilisé comme catalyseur ou co-catalyseur dans le domaine pétrochimique. Pour cela, on le retrouve plus fréquemment dans les processus de déshydrogénation, d'hydrogénation, d'oxydation, d'isomérisation des hydrocarbures, des réactions d'alkylation et dans les catalyseurs pétroliers et chimiques.

1.5. Réglementation liée à l'utilisation de nanoparticules inorganiques dans les emballages alimentaires :

Depuis quelques années, l'emploi de nanoparticules inorganiques dans les emballages alimentaires biodégradables s'est imposé comme une technologie innovante, offrant à la fois une amélioration de la résistance des matériaux et des propriétés antimicrobiennes. Les nanoparticules de métaux et d'oxydes métalliques ont été largement étudiées pour leurs

applications dans ce domaine. En particulier, les NPs de ZnO et de TiO₂ qui sont fréquemment employées dans les contenants de conservation des aliments et comme additifs alimentaires [58]. Cependant, il y a des disparités entre les pays quant aux réglementations sur l'utilisation de nanoparticules inorganiques dans les matériaux ou matrices destinés au contact alimentaire. Le chlorure de zinc, le gluconate de zinc, l'oxyde de zinc, le stéarate de zinc et le sulfate de zinc sont classés comme matériaux GRAS (généralement reconnus comme sûrs) par la FDA (Food and Drug Administration) (2011) [59].

Dans l'industrie alimentaire, le TiO₂ est principalement utilisé comme additif E171 pour le blanchiment et l'amélioration de la texture. Il est présent dans divers produits alimentaires : fromage, crème, caillé, chewing-gum, bonbons, etc. La FDA a approuvé l'utilisation du TiO₂ comme colorant, avec une utilisation réglementée limitée à 1 % du poids des aliments. Par contre, des inquiétudes ont été exprimées quant à l'emploi de l'additif alimentaire E171, en raison de ses risques potentiels pour la santé humaine et du manque de preuves scientifiques de sa sécurité [60]. Plus récemment, des nanoparticules d'argent (Ag NPs) sont utilisées dans de nombreux contenants alimentaires en plastique, sacs ou boîtes. Toutefois, compte tenu de l'évaluation et des tests insuffisants des contenants alimentaires, l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (US EPA) a interdit la fabrication et la commercialisation de contenants alimentaires contenant des nanoparticules d'argent [61]. Le National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) des États-Unis recommande une limite d'exposition de 0,01 mg/m³ pour toutes les formes d'argent [62].

1.6. Techniques de préparation des nanocomposites renforcés avec des nanoparticules inorganiques

La préparation des nanocomposites à base de PLA renforcé avec des nanoparticules inorganiques comprend trois techniques principales : (1) la polymérisation in situ, (2) le coulage à partir de solvant ou de solution, et (3) le mélange par fusion.

1.6.1. Polymérisation In Situ

La technique de polymérisation in situ consiste à ajouter un initiateur (tel que le peroxyde de benzoyle ou l'azobisisobutyronitrile) sous chaleur ou sous radiation, suivie d'une série d'étapes de polymérisation qui permettent l'incorporation des NPs dans une matrice polymère. Ce processus favorise la formation de liaisons covalentes dans un temps approprié, ce qui nécessite donc moins de nanoparticules pour obtenir de meilleures performances dans

les NCs, notamment en ce qui concerne les propriétés mécaniques, par rapport à la méthode d'extrusion par fusion [63, 64]. De plus, une concentration élevée de nanoparticules dans les NCs peut être atteinte sans exfoliation préalable, à la différence de la méthode de coulage en solution. Ce processus ne se limite pas à la création de NCs par des réactions de condensation et de formation de liaisons covalentes, mais est également utilisé pour fabriquer des composites à liaisons non covalentes [65]. Toutefois, cette méthode comporte des contraintes en raison de l'utilisation excessive de réactifs lors de la polymérisation.

1.6.2. Coulage en Solution (solution casting)

Il s'agit d'une des techniques les plus simples pour élaborer des nanocomposites. Dans le processus de coulage en solution, le choix du solvant est essentiel et ce choix est influencé par la miscibilité entre les nanoparticules et les monomères de PLA. La dispersion des NPs et de l'acide poly lactique se fait séparément en utilisant un solvant approprié, car la dispersibilité des NPs et du PLA diffère en fonction de leur poids moléculaire et de leurs propriétés de surface. Après la dissolution, les solutions contenant les NPs dispersées et les solutions contenant le PLA dissous sont mélangées en utilisant une ultrasonication ou une agitation vigoureuse pendant une période déterminée. Par la suite, cette suspension est répartie dans des moules pour favoriser la formation du composite, puis le solvant est éliminé du système par évaporation à température ambiante, ou dans un environnement contrôlé afin d'accélérer le processus [66, 67].

En tant que polymère, le PLA présente une grande solubilité dans divers solvants organiques comme le benzène, le diméthylformamide (DMF), le tétrahydrofurane (THF), le dioxane et les solvants chlorés. La majorité des nanoparticules inorganiques (métaux, oxydes et semi-conducteurs) sont hydrophobes, ce qui limite leur capacité à se disperser dans des solvants polaires. Différents procédés de traitement ou d'oxydation peuvent transformer les groupes hydrophobes des nanoparticules en groupes hydrophiles, ce qui peut améliorer leur dispersion dans les solvants. De plus, l'ultrasonication peut être utilisée pour obtenir une dispersion métastable et rapide des nanoparticules inorganiques dans des solvants organiques. La sélection optimale du solvant, les conditions comparatives entre le solvant et le polymère, ainsi que les conditions environnementales externes sont des critères essentiels lors du coulage en solution. Par ailleurs, un séchage intégral du solvant est indispensable pour des raisons de sécurité et afin d'assurer une performance optimale des composites nanostructurés [68].

1.6.3. Mélangeage par extrusion en fusion

Dans le processus de mélange en fusion, les nanoparticules et la matrice polymérique sont mélangées sous des conditions de fusion à l'aide d'une extrudeuse à double vis, suivi d'une extrusion à vis unique pour produire des films. La chaleur transmise à l'intérieur de l'extrudeuse mélange la matrice polymérique avec les NPs pour former des nanocomposites. Les NCs ainsi obtenus sont ensuite transformés en films de différentes résistances et propriétés à l'aide d'extrudeuse à vis en utilisant des lignes de soufflage ou de coulée. L'un des principaux avantages de cette méthode par rapport aux autres méthodes évoquées est qu'elle est sûre, respectueuse de l'environnement et rentable. De plus, cette méthode a permis aux fournisseurs commerciaux de fabriquer des films en quantités importantes [68]. Des recherches ont été menées afin de développer des films à base de PLA dopés avec des NPs inorganiques tels que MgO, TiO₂, ZnO, etc., en utilisant cette technique [69-71]. Toutefois, l'utilisation de cette méthode est limitée par certaines contraintes par rapport à la polymérisation in situ et au coulage en solution. Ces contraintes incluent des conditions sévères pouvant endommager les NPs ou la matrice polymérique, ainsi qu'une capacité insuffisante des NPs à obtenir une dispersion adéquate [72].

1.7. Modification de surface des nanoparticules avec l'acide oléique

Dans le but de réduire l'agglomération des nanoparticules et d'augmenter leur surface spécifique, diverses techniques de modification de surface des renforts ont été développées. La modification de surface des nanoparticules d'oxydes à l'aide d'acide oléique (AO) constitue une méthode couramment utilisée pour accroître leur compatibilité avec les matrices polymères. Grâce à cette modification de surface, la dispersion des nanocharges au sein de la matrice est améliorée en réduisant le taux d'agglomération, ce qui permet d'optimiser les caractéristiques mécaniques, optiques ou thermiques des matériaux composites.

1.7.1. Description et Structure de l'acide oléique

L'acide oléique est un acide gras monoinsaturé à 18 atomes de carbone, il possède une double liaison cis entre les carbones 9 et 10, ce qui lui confère une forme un peu courbée. Sa formule chimique est C₁₈H₃₄O₂ [73].

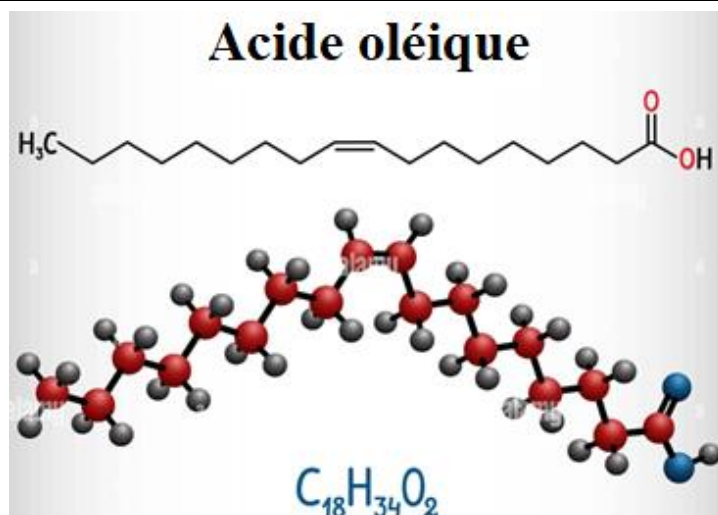


Figure 1.6: Structure chimique de l'acide oléique

L'acide oléique est le principal constituant des huiles végétales telles que l'huile d'olive (55-83 %), l'huile d'arachide, et l'huile de tournesol. Il est également très présent dans le tissu adipeux des mammifères et représente une part importante des lipides plasmatiques [74]. Il présente des propriétés nutritionnelles remarquables car il est bénéfique pour la santé cardiovasculaire. Une consommation accrue de cet acide gras conduit à une diminution des taux de LDL « mauvais cholestérol » tout en préservant ou en augmentant les niveaux de HDL « bon cholestérol » [75]. Il est également utilisé dans la fabrication de savons, de produits cosmétiques et de lubrifiants, et trouve des applications en tant qu'émulsifiant et agent tensioactif dans certains domaines alimentaires et pharmaceutiques [78]. L'AO est un acide gras insaturé, qui possède une chaîne aliphatique hydrophobe (longue chaîne carbonée) et une fonction carboxyle ($-COOH$) hydrophile. Lorsqu'il interagit avec des oxydes métalliques nanométriques (tels que TiO_2 , SiO_2 , ou ZnO), il forme une liaison covalente compacte grâce à la création de groupes hydroxyles ($-OH$) sur leurs surfaces [76]. Ce processus réduit l'énergie de surface des oxydes et favorise leur compatibilité avec des environnements hydrophobes ou organiques, tout en limitant leur agglomération.

1.7.2. Utilisation de l'acide oléique comme modificateur de surface

Des nanocristaux de ZnO modifiés en surface avec de l'acide oléique ont été élaborés [77] pour des applications en tant que nanopigments refroidissants. Les nanocristaux ont été préparés par décomposition thermique, et le traitement avec un rapport AO: ZnO de 1 : 1 a modifié leurs propriétés structurales et optiques. Cette modification de surface avec l'AO a entraîné un

élargissement des pics DRX et une diminution de la taille des cristallites, passant de 31,5 nm à 17,4 nm. Ces changements ont été attribués au bon enrobage des nanoparticules de ZnO par l'AO, ce qui a amélioré leur dispersion. Des nanocomposites à base de poly (méthacrylate de méthyle) et d'oxyde de zinc (PMMA/ZnO) ont été synthétisés par copolymérisation radicalaire en solution du méthacrylate de méthyle (MMA) et des nanoparticules de ZnO modifiées par de l'acide oléique (AO-ZnO), en utilisant l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme initiateur dans le toluène [78]. Les analyses UV-Vis ont révélé que les NCs présentent une forte absorption dans la région ultraviolette et une faible absorption dans la région visible. Cette absorption dans la gamme UV dépend du taux de nanoparticules de ZnO dans les composites, suggérant leur potentiel d'application en tant que filtres UV dans les matériaux optiques.

Les études menées par Hanafy et al. [79] visaient à préparer et caractériser des films nanocomposites pour améliorer la guérison des plaies cutanées en les utilisant comme pansements. Le chitosane a été modifié avec des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) et de l'AO à différentes concentrations. Des films nanocomposites minces ont été préparés par la méthode de coulage en solution et ont été analysés pour leur absorption d'eau, leur dégradation biologique et leurs propriétés antimicrobiennes. Les films ont montré une bonne activité antimicrobienne contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives. Des tests sur des modèles animaux ont révélé que les films NCs favorisaient la fermeture des plaies et accéléraient le temps de guérison.

Une autre étude a examiné les propriétés de films nanocomposites à base de PLA incorporant des NPs de TiO_2 , modifiées par de l'AO (OT-PLA) ou non modifiées (T-PLA). Les films ont été préparés par la méthode de coulage en solution et ont été caractérisés en termes de morphologie, résistance mécanique, transparence, perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau, ainsi que de capacité à bloquer les rayons UV. Les résultats ont révélé que la modification des nanoparticules de TiO_2 par l'acide oléique améliorait leur dispersion dans le PLA, entraînait une réduction de la perméabilité et améliorait la flexibilité et la transparence des films. De plus, les films OT-PLA offraient une meilleure protection contre les rayonnements UV que le PLA pur. Ces films modifiés sont donc prometteurs pour des applications écologiques, notamment dans le domaine de l'emballage alimentaire [80].

1.8. Caractérisation des nanocomposites à base de PLA renforcés par des nanoparticules inorganiques

1.8.1. L'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse DRX est une méthode utilisée pour étudier les propriétés de diffraction de la matrice par rapport à sa structure cristalline et à son degré de cristallisation. Tous les composites contenant du PLA ont présenté une large bande de forte intensité à $2\theta \sim 16,5^\circ$, qui confère le caractère amorphe au PLA [71]. Pour les composites PLA/MgO, une structure amorphe a été observée à $2\theta \sim 16,5^\circ$, tandis que la structure cristalline du MgO a connu des pics à 2θ de $36,78^\circ$, $42,76^\circ$ et $62,16^\circ$. Ces pics ont montré une intensité accrue à des concentrations de charge plus élevées, sans déplacement de position, ce qui indique l'homogénéité du mélange des nanoparticules dans la matrice PLA [69]. De même, l'intensité de diffraction des composites PLA/ZnO:Cu/Ag a augmenté avec l'augmentation de la concentration des NPs ZnO:Cu/Ag [81]. Par ailleurs, un pic caractéristique de cristallisation du PLA à $2\theta \sim 16,5^\circ$ a été observé uniquement dans le PLA pur et dans les nanocomposites contenant de faibles concentrations en ZnO (0,5 %). Des pics à 2θ de $31,6^\circ$ et à $36,2^\circ$ ont également été observés, correspondant respectivement aux plans de diffraction (100) et (101) de la structure cristalline du ZnO [82].

Les composites PLA/ZnO ont révélé des pics de diffraction à des angles 2θ de $\sim 32^\circ$, 34° , 36° , 48° et 58° , associés aux plans cristallins (100), (002), (101) et (102) du PLA, ainsi qu'au plan (110) correspondant à la structure cristalline du ZnO. L'intensité de ces pics augmente avec l'augmentation de la concentration des nanoparticules, alors que leur position reste constante, ce qui suggère une dispersion homogène des NPs sans formation de couches distinctes dans la matrice [83]. Shankar et al. [84] ont également constaté que les films composites PLA/ZnO présentent des pics de diffraction nets dans l'intervalle de 30 à 40° . Par contre, le traitement de surface du ZnO avec du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane n'a pas provoqué de modifications significatives dans la position des pics pour le PLA et le ZnO, ce qui suggère que la structure cristalline des NCs est bien préservée [85]. L'ajout de nanoparticules d'argent (Ag) à la matrice PLA a affiché cinq pics supplémentaires aux environs de $38,18^\circ$, $44,3^\circ$, $64,55^\circ$, $77,54^\circ$ et $81,71^\circ$, en plus du pic large du PLA. Ces pics correspondent aux plans cristallographiques (111), (200), (220), (311) et (222) des cristaux d'argent de structure cubique à faces centrées. L'intensité de ces pics a montré une relation linéaire avec la concentration en nanoparticules d'Ag, ce qui suggère une intégration systématique des nanoparticules d'Ag dans la matrice PLA [86].

1.8.2. L'analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse FTIR permet d'identifier les modifications structurales et chimiques dans un polymère induites par l'ajout de nanoparticules. Ces modifications sont mises en évidence par l'étude des décalages ou des variations d'intensité des bandes infrarouges caractéristiques, qui illustrent les interactions entre les nanoparticules et la matrice polymère.

Des rapports récents ont révélé des variations non significatives dans les bandes caractéristiques de PLA par rapport à celles des oxydes métalliques (MgO, ZnO et TiO₂) et du PLA renforcé avec l'alliage Ag-Cu. Cela pourrait être due à la faible quantité de nanocharges utilisée pour produire les films composites ne montrant que des interactions superficielles entre la matrice et les NPs, plutôt que des interactions chimiques [69, 87, 88].

Des études antérieures sur le renforcement de la matrice PLA par le ZnO ont révélé une augmentation de l'intensité de toutes les bandes observées par rapport à la matrice PLA pure. Cette augmentation indique une interaction efficace entre les nanoparticules et la matrice polymère, une bonne dispersion des particules, et une réorganisation des chaînes polymères [83]. Par ailleurs, le renforcement du PLA par des NPs d'Ag a montré un élargissement de la bande à 3493 cm⁻¹, ce qui a été attribué aux interactions de van der Waals entre les groupes fonctionnels hydroxyles des matrices et le potentiel électrique élevé des NPs d'Ag [86]. Les recherches de Shankar et al. [84], ont montré que l'ajout de nanoparticules de TiO₂ à 0,5 % en poids fonctionnalisées avec de l'acide propanoïque provoque l'augmentation de l'intensité de la bande à 3654 cm⁻¹ correspondant aux vibrations des groupes -OH en raison de la formation d'une faible liaison secondaire entre la matrice et les NPs et l'apparition d'une nouvelle bande à 2926 cm⁻¹ attribuée à l'étirement asymétrique des liaisons CH₂ de l'acide propanoïque. Ces interactions jouent un rôle clé dans la compatibilité des nanoparticules avec la matrice, contribuant ainsi à améliorer les propriétés globales du nanocomposite.

Dans les composites PLA/HA intégrant un hydroxyapatite (HA) modifié, un déplacement du pic de 3466 cm⁻¹ vers une position plus basse, à 3455 cm⁻¹, a été observé, ce qui laisse supposer la formation de liaisons hydrogène entre les groupes C=O du PLA et les groupes -OH de l'HA modifié. De plus, un déplacement de la bande à 1750 cm⁻¹ vers une fréquence plus basse a été constaté dans les composites renforcés par de l'HA, qu'il soit modifié ou non. La présence d'un groupe -OH supplémentaire, permettant la formation de liaisons hydrogène, ainsi que la possibilité d'une réaction d'estérification entre ces groupes -OH et les groupes -COOH terminaux du PLA, pourraient expliquer ces déplacements spectroscopiques [89].

Selon Nugraha et al. [40], l'incorporation de WO_3 dans le PLA pur ne montre aucun changement apparent de la bande d'étirement de WO_3 (Figure 1.7), en raison de la faible quantité ajoutée. De même, les groupes $-\text{NH}_2$ ne sont pas détectés dans le composite $\text{WO}_3/\text{N-CQDs}$ (amino-functionalized carbon quantum dots), à cause de faibles interactions moléculaires avec le PLA. Cependant, l'ajout de N-CQDs au WO_3 pur provoque une légère augmentation du pic à 1500 cm^{-1} , correspondant aux groupes NH_2 , avec une intensité plus élevée pour les N-CQDs fonctionnalisés à l'EDA en raison d'une plus grande quantité ajoutée.

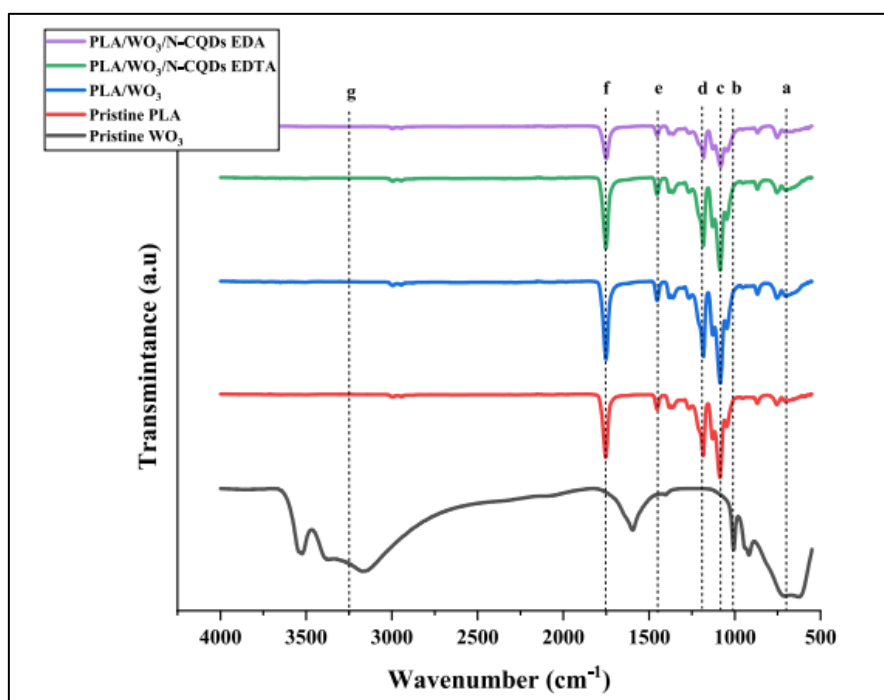


Figure 1.7: Spectre FTIR des échantillons PLA, PLA/WO_3 et $\text{PLA}/\text{WO}_3/\text{N-CQDs}$ [40]

1.8.3. L'analyse par spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie UV-Visible est une technique analytique largement utilisée pour étudier l'absorption de la lumière par des échantillons dans les domaines ultraviolets (200-400 nm) et visible (400-700 nm) du spectre électromagnétique. Elle repose sur l'interaction entre la lumière et la matière, où certaines longueurs d'onde spécifiques sont absorbées en fonction des caractéristiques chimiques et électroniques de l'échantillon. Les composites à base de PLA renforcés avec des oxydes montrent des propriétés optiques remarquables. Chanklom et al [90] ont examiné l'impact du renfort TiO_2 sur les propriétés optiques du polymère PLA. Le film PLA pur a montré une faible absorption dans la gamme 200-800 nm, tandis que les films contenant

5 à 10 % en poids de TiO_2 -anatase absorbent efficacement les UV, principalement à des longueurs d'onde inférieures à 350 nm. Le gap énergétique (E_g) du TiO_2 dans la matrice PLA, varie entre 3,14 et 3,22 eV, confirmant la présence de la phase anatase. Ces résultats soulignent le potentiel des composites PLA/ TiO_2 pour des applications de protection contre les UV, telles que les matériaux d'emballage. Les propriétés optiques des fibres de PLA ont été améliorées par l'ajout de WO_3 et de $\text{WO}_3/\text{N-CQDs}$ (carbon quantum dots) [40]. Alors que le PLA pur montre une faible absorption entre 250 et 700 nm, l'ajout de WO_3 pur et de $\text{WO}_3/\text{N-CQDs}$ (avec EDTA ou EDA) étend l'absorption dans les régions UV (200–400 nm) et légèrement dans le visible (400–470 nm) (Figure 1.8). Cette absorption est attribuée à la réduction du gap énergétique du WO_3 (de 3,2 eV à 2,4 eV) et à l'effet des N-CQDs, qui augmentent l'absorption lumineuse grâce à leur photoluminescence. Les énergies de gap diminuent progressivement, allant de 4,88 eV pour le PLA pur à 4,27 eV pour PLA/ $\text{WO}_3/\text{N-CQDs}$ avec EDA.

Ahmed et al. [91] ont étudié la transmission de la lumière UV et visible à des longueurs d'onde de 280 nm et 660 nm des films en PLA pur, PLA/PEG et PLA/PEG incorporant des nanoparticules de ZnO et l'alliage Ag–Cu. Le film en PLA pur était transparent avec une valeur de transmittance élevée à 660 nm (74,3 %), tandis qu'il présentait une propriété de barrière UV inférieure (60,2%) à 280 nm. Les films à base de PLA pur sont généralement connus pour avoir de faibles propriétés de barrière UV [92]. Le pourcentage de transmittance (%T) des films dans les gammes UV et visible a diminué de manière linéaire à mesure que la concentration de PEG augmentait de 5 à 20 %. Avec l'incorporation de nanoparticules dans le mélange PLA/PEG (80/20), le %T a diminué de manière significative à la fois à 280 et 660 nm. Ce résultat indique que les nanoparticules jouent un rôle important dans le blocage de la lumière UV à travers les films, en raison de leur absorption de la lumière UV.

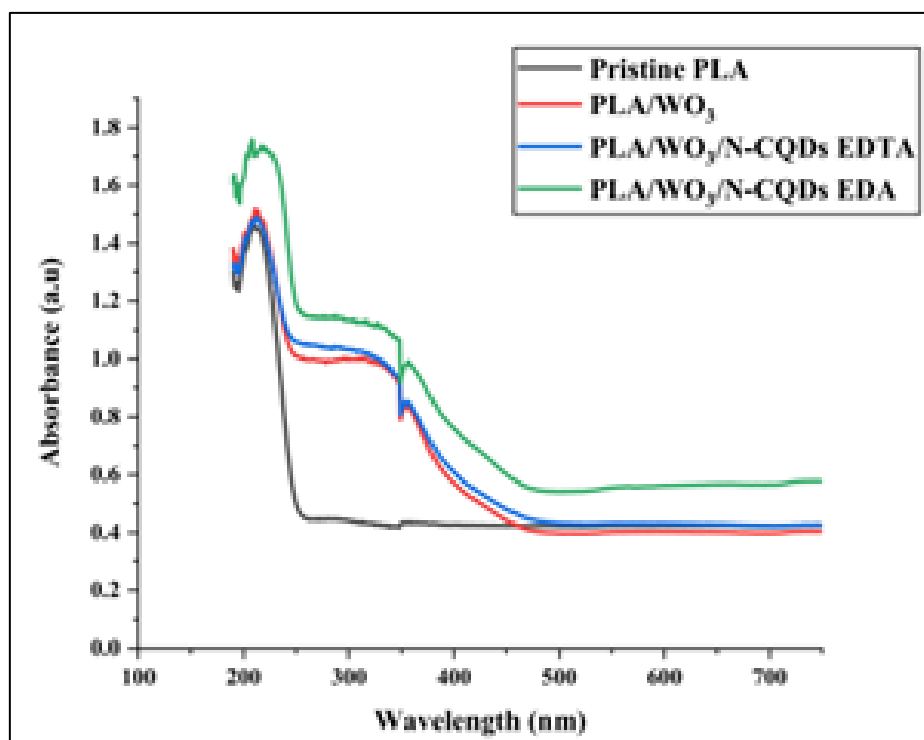


Figure 1.8: Spectre UV-VIS des échantillons PLA, PLA/WO₃ et PLA/WO₃/N-CQDs [40]

Les films de PLA chargés en ZnO présentait une transmission plus faible dans la gamme UV que les films de PLA à base d'alliage Ag–Cu. En outre, la diminution du %T des films NCs pourrait être liée à l'opacité des nanoparticules réparties dans les films. La méthode de coulée en solution a été utilisée par Xie et al. [93] pour élaborer des films biodégradables à base de PLA contenant des nanoparticules de TiO₂. Une diminution de la transmission des UV du film PLA (de 87,67 % à 0,68 %) a été constatée lorsque la concentration en TiO₂ passe de 0 % à 5 %. De même, la transmittance du film PLA/TiO₂ préparé était inférieure à celle du film PLA pur dans la région du visible. D'autres résultats [94] ont montré que l'ajout de 1 % de ZnO traité par silanisation conduit à des NCs montrant une efficacité de protection contre les UV presque parfaite, tout en maintenant une transmittance relativement bonne dans la gamme visible du spectre. Selon Murariu et al [95], l'incorporation de 1 % de ZnO dans le polymère PLA permet d'obtenir une protection UV presque parfaite tout en maintenant une transmission efficace dans la gamme visible du spectre pour les films contenant jusqu'à 3 % de nanoparticules. Toutefois, avec 5 % de ZnO, la transmission de la lumière visible est considérablement réduite

1.8.4. Propriétés thermiques des nanocomposites à base de PLA

1.8.4.1. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse thermique des nanocomposites est un paramètre important dans l'évaluation de leur potentiel dans des applications d'emballage alimentaire. Les techniques de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et d'analyse thermogravimétrique (ATG) permettent de caractériser de façon précise les phénomènes de fusion, de cristallisation ainsi que les variations d'enthalpie qui y sont associées, tout en fournissant des informations sur la transition vitreuse et les comportements de dégradation thermique des biopolymères. La cristallinité d'un matériau reflète la proportion de la phase cristalline par rapport à la phase amorphe. Les conditions de traitement, le type de plastifiants et les agents nucléants utilisés ont un impact sur la cristallinité de la matrice PLA. La modulation des propriétés rhéologiques, mécaniques et thermiques du PLA est étroitement liée à sa température de transition vitreuse (T_g). Ainsi, la température (T_g) constitue un paramètre important pour anticiper le comportement du PLA durant les processus de fabrication, car toute variation notable de la mobilité des chaînes polymériques du PLA se produit généralement à ou au-delà de cette température [32].

Les nanoparticules de MgO n'ont pas provoqué de changements importants dans la température de transition vitreuse (T_g) ni sur le taux de cristallinité des nanocomposites à base de PLA [69]. Cependant, une nette amélioration de la valeur de T_g a été constatée lorsque le PLA a été renforcé par un nanohybride GO–ZnO (de 0,2 à 1 %). Il est hypothétiquement suggéré que la surface spécifique élevée des feuilles de GO et l'effet renforçant du ZnO, imprégné sur ces feuilles a entraîné une interaction interfaciale intense, ce qui a conduit à une réduction de la mobilité des chaînes polymériques [96].

Vasile et al. [81] ont renforcé les propriétés thermiques du PLA en utilisant des nanoparticules de ZnO dopées au Cu et fonctionnalisées avec des nanoparticules d'Ag. Ce renforcement a conduit à une augmentation des températures de cristallisation (T_c) et de transition vitreuse (T_g). Une nette amélioration de la cristallinité, atteignant 31,8 % par rapport au PLA pur, a été observée, attribuée à une nucléation hétérogène efficace due à la présence de sites de nucléation supplémentaires fournis par l'argent et le cuivre. Les valeurs de T_g et de T_f ont connu une augmentation similaire lorsque du ZnO ou de l'alliage Ag-Cu a été ajouté à des NCs PLA-PEG (polyéthylène glycol) [81].

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Tableau 1.1 : Effets des nanoparticules inorganiques sur les propriétés thermiques des nanocomposites à base de PLA

Films	T _c (°C)	T _f (°C)	T _g (°C)	χ (%)	Références
PLA	-	170	-	10.2	[72]
PLA-%HNT	-	167	-	15.1	
PLA-6%HNT	-	163	-	6	
PLA-12%HNT	-	162	-	6.6	
PLA	108	169	64	6.6	[82]
PLA-0.5%ZnO	110	170	65	3	
PLA-1%ZnO	111	171	64	2.8	
PLA-2%ZnO	110	171	64	3	
PLA-3%ZnO	111	172	63	2.8	
PLA	100.5	169.1	-	6.51	[97]
PLA-0.5%TiO ₂	106.1	169.5	-	6.63	
PLA-1%TiO ₂	106.5	169.5	-	5.91	
PLA-2%TiO ₂	104.5	170	-	5.84	
PLA-5%TiO ₂	100.4	169	-	5.47	
PLA-10%TiO ₂	98.6	168.5	-	4.83	
PLA-15%TiO ₂	99	169.3	-	4.67	
PLA	119.2	148.7	57.5	10.1	[81]
PLA-ZnO : Cu/Ag0	95.4	149.8	44	30.8	
PLA-ZnO : Cu/Ag0.5	98.3	149.5	46.4	31.2	
PLA-ZnO : Cu/Ag1	99.1	149.7	48.5	31.8	
PLA-ZnO : Cu/Ag1.5	98.7	149.3	47.5	31.7	
PLA	105.77	146.56	58.09	-	[69]
PLA/1%MgO	110.64	145.71	57.34	-	
PLA/2%MgO	120.93	148.19	57.98	-	
PLA/3%MgO	114.90	147.73	57.29	-	
PLA/4%MgO	113.57	146.86	57.53	-	

La cristallinité des nanocomposites a également été améliorée grâce à l'ajout de ZnO ou de l'alliage Ag-Cu, même si l'alliage Ag-Cu a présenté des propriétés nucléantes inférieures à

celles du ZnO [87]. L'absence d'améliorations supplémentaires dans les valeurs de Tg des NCs PLA renforcés avec du ZnO traité/silane et du ZnO non traité pourrait être attribuée à la faible quantité de nanoparticules utilisées pour le renforcement [82, 84, 91]. Cependant, une étude récente menée par Arfat et al. [85] a révélé une élévation de la cristallinité des NCs PLA-PEG après l'ajout de ZnO traité en surface avec du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane. Ces résultats sont attribués à une amélioration de la nucléation, facilitée par l'augmentation de la concentration des NPs.

Par ailleurs, l'effet de la taille des NPs de ZnO (100 nm et 50 nm) sur les NCs PLA-PEG a permis d'observer une amélioration des valeurs de Tg pour les NCs incorporant des nanoparticules de 100 nm pour toutes les concentrations de nanoparticules sélectionnées, à l'exception de 0,5 % en poids [85]. Aucune variation significative des valeurs de Tg n'a été observée sur les courbes DSC pour les nanocomposites PLA /Halloysite nanotubes (HNTs) (jusqu'à 12%), qui ont varié entre 61 et 63 °C. Toutefois, il a été constaté une légère baisse des températures de fusion (Tm) et de cristallisation (Tc), ce qui pourrait être lié à un effet de limitation de la nucléation des HNTs lors de la cristallisation du PLA [72].

Des résultats similaires ont été rapportés pour le PLA renforcé avec des nanoparticules de ZnO (de 0,5 à 3 %) et d'Ag (de 0,12 à 1,74 %). Un avantage significatif de l'ajout de nanoparticules d'Ag par rapport aux autres renforts réside dans l'amélioration de la cristallinité des nanocomposites obtenus [82, 98]. Enfin, il a été constaté que L'incorporation de nanoparticules de MgO n'a pas entraîné de modification notable de la température de transition vitreuse (Tg) ni de la cristallinité des nanocomposites à base de PLA [69].

1.8.4.2. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est couramment utilisée afin de mieux comprendre la stabilité thermique des nanocomposites (NCs) ainsi que la dissociation des liaisons moléculaires en fonction de la température. Alakrach et al. [99] ont examiné les effets de différents nanotubes HNT sur les NCs PLA/HNT et ont constaté plusieurs phénomènes thermiques, notamment des pertes de poids survenues en trois régions distinctes. La perte des molécules libre d'eau est responsable de la première perte en poids, qui se produit à des températures proches ou inférieures à 100 °C. La deuxième perte de poids, observée entre 200 °C et 400 °C, est due à la perte des molécules d'eau d'hydratation entre les HNT et le PLA, tandis que la troisième perte de poids, à des températures supérieures à 400 °C, est causée par la déshydroxylation. Il est important de souligner que la température de dégradation thermique

(Td) des PLA/HNT est légèrement inférieure à celle du PLA pur, ce qui peut être attribué à la libération de molécules d'eau piégées dans les parois enroulées des HNT, ces derniers présentant un rapport de forme faible. De plus, lorsque la concentration de HNT est plus élevée, la température correspondant à une perte de 50 % du poids des NCs ($T_{50\%}$) a également augmenté par rapport au PLA pur. Cette amélioration de la stabilité thermique des NCs en présence de HNT pourrait être expliquée par l'enfouissement des produits dégradés dans les lacunes des HNT et la formation de résidus carbonés, ce qui pourrait diminuer la diffusion des pertes volatiles en raison de l'effet isolant face à des températures élevées [89].

Ghozali et al. [88] ont observé une stabilité thermique plus élevée pour les NCs PLA/TiO₂ par rapport aux PLA/ZnO et PLA/MgO, suggérant que cela pourrait être dû aux propriétés isolantes thermiques du TiO₂ lors de la première phase de décomposition. Une stabilité thermique améliorée pour le composite PLA/ZnO a été attribuée à l'arrangement et à l'agglomération du ZnO à la surface des films de NCs, agissant ainsi comme un bouclier pour la surface externe du matériau. De plus, l'ébullition des gaz pourrait être retardée grâce à l'effet de réseau des couches de ZnO dans les NCs [83].

Ahmed et al. [91] ont constaté une amélioration de la stabilité thermique des films PLA/PEG renforcés par l'alliage Ag-Cu, attribuée à l'interaction forte entre les nanoparticules et la matrice polymère, ainsi qu'à la stabilité thermique élevée des nanoparticules d'alliage Ag-Cu. Cependant, cette tendance n'a pas été observée dans les NCs de PLA renforcées par des nanofils d'argent (Ag NWs), où aucun changement significatif de la température de dégradation n'a été observé ; cela pourrait être expliqué par le manque d'interactions chimiques et de surface entre le PLA et les Ag NWs [98].

1.8.5. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil essentiel pour examiner la répartition et l'intégration des nanoparticules (NPs) dans les NCs, afin de vérifier leur compatibilité avec la matrice. Les films de PLA renforcés avec des oxydes métalliques (TiO₂, MgO et ZnO) montrent une dispersion des NPs dans la matrice qui présente des crevasses et des cavités en surface. Les surfaces deviennent plus rugueuses lorsque les concentrations de ZnO augmentent, et des agrégats de diverses tailles sont visibles, indiquant une interface insuffisante entre la matrice de PLA et les oxydes métalliques. Selon les recherches antérieures sur le renforcement du PLA avec des NPs de ZnO, il a été démontré que l'absence de traitement de surface du ZnO lors de la dispersion pouvait favoriser la migration des NPs vers la surface

du film, entraînant une agglomération des NPs [82, 100]. Ce phénomène est lié à la concentration des NPs dans la matrice : plus leur quantité augmente, plus l'agglomération s'accroît, créant ainsi des points de faiblesse qui réduisent la résistance mécanique des NCs. Un traitement de surface des NPs pourrait augmenter le nombre de groupes –OH disponibles pour former des liaisons avec le PLA lors du mélange, ce qui améliorerait la diffusion des NPs dans la matrice et renforcerait les propriétés mécaniques du NC [89]. Les agglomérats visibles sur la matrice de PLA, présentant des rapports d'aspect grands et petits pour les nanocomposites renforcés par des NPs de TiO₂ non traitées, sont principalement causés par les forces de van der Waals [101]. Le traitement par ultrasons a été utilisé pour éliminer ces types d'agglomérations lors de la formation des films. Les ultrasons peuvent rompre les interactions intermoléculaires et désagréger les agglomérats de particules plus fragiles.

Doganay et al. [98] ont montré que le revêtement des nanofils d'argent (Ag NWs) avec de la polyvinylpyrrolidone (PVP) assure une dispersion stable à des concentrations plus élevées, créant ainsi une barrière de jonction plus solide entre les nanofils sur leurs surfaces latérales. Plusieurs techniques, telles que le sputtering magnétron, la déposition chimique en phase vapeur (CVD) assistée par plasma, et la déposition par couches atomiques (ALD), ont été étudiées. La déposition d'oxydes métalliques par ALD à l'échelle nanométrique a prouvé sa faisabilité en tant que barrière de diffusion de haute qualité pour des matériaux d'emballage flexibles à base de PLA [102]. Cette excellente précision pourrait conférer un avantage décisif à la méthode ALD par rapport aux autres techniques de revêtement ou de dépôt pour les recherches futures.

Selon d'autres études, il a été prouvé que les agglomérats de taille micrométrique présentent une plus grande résistance à la dégradation en raison de la formation de fortes liaisons chimiques qui rendent leur décomposition difficile [103]. Le traitement de surface du ZnO avec du 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane a amélioré la dispersion des nanoparticules (NPs) dans la matrice de PLA [84, 85]. Ces résultats correspondent à ceux obtenus pour les nanocomposites renforcés par des NPs de TiO₂ fonctionnalisées à l'acide propionique [101].

Il a également été démontré que les propriétés mécaniques et thermiques des polymères peuvent être améliorées dans des structures de type nid d'abeille [104-106], ce qui est illustré par l'étude de Qu et al. sur les aérogels ZIF-67/PLA [104]. Ils ont observé que l'ajout de nanocharges dans les pores en forme de nid d'abeille augmentait considérablement la taille des pores et la surface spécifique, entraînant ainsi une amélioration des performances du matériau [104]. Les morphologies de type nid d'abeille trouvent des applications dans plusieurs

domaines, tels que la séparation eau/huile, l'ingénierie automobile et la technologie aérospatiale [104, 107].

1.8.6. Propriétés rhéologiques des nanocomposites à base de PLA

La rhéologie est une science qui étudie la déformation et l'écoulement des matériaux sous l'action de contraintes appliquées. Elle s'intéresse à la manière dont les solides, les liquides et les matériaux intermédiaires (gels, pâtes) réagissent à des contraintes mécaniques, qu'elles soient de cisaillement, de compression ou d'étirement. La rhéologie est utilisée dans divers secteurs tels que l'ingénierie, la biologie, la géologie, l'industrie alimentaire et cosmétique, ainsi que dans la recherche sur les polymères et les matériaux complexes.

Le PLA pur est un fluide réofluidifiant et non newtonien, avec un comportement newtonien stable à basse fréquence. Les configurations micro- et méso-scopiques des chaînes polymériques peuvent être examinées en profondeur grâce aux analyses rhéologiques, notamment via les mesures du module de stockage (G'), du module visqueux (G'') et de la viscosité complexe (η^*). Pour les applications industrielles, il est essentiel d'avoir une performance régulière des matériaux thermoplastiques lors des processus de transformation. Cette propriété peut être évaluée en analysant les caractéristiques rhéologiques des polymères à l'état fondu ou en solution, selon la méthode de préparation et le domaine d'application [108].

Il a été établi que le renforcement par des nanoparticules peut améliorer les valeurs des modules de stockage (G') et du module visqueux (G'') des nanocomposites à base de PLA. Les propriétés rhéologiques des NCs PLA/TiO₂ extrudés ont été analysées par Zhang et al. [97], puis comparées à une matrice de PLA pure. Ils ont constaté une augmentation notable du module de stockage (G') avec des concentrations élevées de TiO₂, mais dans une plage de fréquences basses, la présence de TiO₂ n'a entraîné qu'une diminution modérée du module visqueux (G''). Dans une autre étude [109], une augmentation monotone de G' (à une fréquence spécifique) dans une matrice de PLA avec une concentration d'argile (3-9%) a été observée, tandis que l'augmentation de G'' était similaire à celle d'une matrice de PLA pure, notamment à des fréquences plus élevées. Les NCs PLA/graphite ont également présenté des valeurs plus élevées des modules (G' et G'') aux basses fréquences, suggérant un allongement du temps de relaxation. Par ailleurs, une augmentation importante (plus de trois ordres de grandeur) de la valeur du module de stockage (G') a été observée pour le composite PLA/graphite, ce qui suggère une amélioration de l'élasticité du composite [110].

L'influence des nanoparticules de ZnO sur les propriétés rhéologiques de solutions de PLA destinées à l'électrofilage a été étudiée [111], en variant les concentrations de ZnO (0,4 à

5 % p/p) et les systèmes de solvants, il a été montré que de faibles teneurs en ZnO augmentaient la viscosité, atteignant un maximum à 3 %, tandis que des concentrations supérieures entraînaient une baisse de viscosité, probablement liée à une dégradation du PLA. Ce comportement n'a pas été observé avec d'autres nanoparticules telles que SiO₂ ou TiO₂ [112].

Mohammadi, M. et al. [113] ont étudié l'effet des nanocristaux de cellulose (CNCs) sur les propriétés morphologiques et rhéologiques de nanocomposites à base de PLA, de poly (butylène adipate-co-terephthalate) (PBAT) et de leurs mélanges. Ils ont mis en évidence que l'incorporation de CNCs améliore significativement la viscosité complexe et le module de stockage, traduisant la formation d'un réseau structuré au sein de la matrice. Toutefois, le procédé de mélange par fusion peut entraîner une ré-agglomération des CNCs, réduisant ainsi les bénéfices initiaux de leur dispersion homogène.

Dans le cadre de l'amélioration des propriétés des nanocomposites à base de PLA destinés à l'impression 3D, une étude comparative réalisée par Spinelli, G. et al [114] met en évidence l'influence du mode de fabrication (mélange en solution vs. mélange par fusion) sur la dispersion des charges nanocarbonées. Les résultats ont montré que le mélange en solution favorise une meilleure dispersion des nanofillers, entraînant une augmentation de la viscosité et un comportement rhéologique pseudo-plastique plus adapté aux procédés de fabrication additive.

Selon D. Bagheriasl et al [115], l'utilisation de la méthode de mélange en solution a permis d'obtenir une dispersion homogène des nanocristaux de cellulose (CNCs) dans une matrice de poly (acide lactique) (PLA), sans recours à un compatibilisant ou à une modification chimique des CNCs. Cette dispersion efficace a conduit à la formation d'un réseau interconnecté de CNCs, responsable d'une augmentation marquée de la viscosité complexe et du module de stockage, notamment à basse fréquence. Le comportement rhéologique observé est fortement pseudoplastique, avec une transition notable d'un état liquide à un état solide à mesure que la concentration en CNCs augmente. Cette configuration a permis d'atteindre l'un des seuils de percolation rhéologique les plus bas rapportés pour un système polymère/CNCs.

La viscosité complexe (η^*) est un indicateur essentiel de la performance du polymère dans la formation de films composites lors de l'extrusion. Une valeur plus basse indique généralement une difficulté dans la formation du composite. En ce qui concerne le PLA, (η^*) est faiblement liée à la fréquence, cependant, le renforcement par des NPs entraîne une modification de la valeur de (η^*), cet effet varie en fonction du type de NP introduit. En comparaison avec le PLA pur, la présence de nanoparticules de graphite a conduit à une amélioration de la valeur de (η^*) tant dans les plages de basses que de hautes fréquences. Les

nanoparticules de graphite, étant miscibles, favorisent le réticulage physique des molécules, ce qui renforce la rigidité des chaînes polymères et augmente leur résistance à la mobilité. Toutefois, dans la région des faibles taux de cisaillement, une augmentation de la contrainte de cisaillement a été observée, ce qui a entraîné une durée d'écoulement plus longue pour le NC fondu. Ce phénomène pourrait être lié à la restriction du mouvement des chaînes moléculaires causée par la structure entrecroisée du nano-graphite. À des taux de cisaillement plus élevés, un comportement d'amincissement par cisaillement plus marqué a été observé pour le NC PLA/graphite, ce qui peut être attribué à l'alignement symétrique préférentiel des fragments de nano-graphite, conduisant à une altération de la structure entrecroisée. Ce phénomène met en évidence l'entrave au mouvement des chaînes moléculaires et clarifie la formation du réseau du nano-graphite [110].

À faible teneur en TiO_2 (0,5 % et 1 % en poids), la viscosité complexe du NC fondu augmente [97]. Cependant, Ahmed et al. [87] ont constaté qu'un renforcement par du ZnO à une concentration de 4 % en poids entraîne une diminution significative de (η^*) ainsi qu'un comportement d'amincissement par cisaillement, indépendamment de la taille des particules. L'incorporation de ZnO dans la matrice PLA réduit la masse moléculaire et favorise la dépolymérisation catalytique du PLA, provoquant une baisse de (η^*) en fonction de la fréquence. Une diminution similaire de (η^*) avec l'augmentation de la fréquence a été observée pour une matrice PLA/PEG renforcée par Ag-Cu [87].

1.8.7. Propriétés anti microbiennes des nanocomposites à base de PLA

La plupart des nanoparticules d'oxydes métalliques possèdent des propriétés bactéricides, principalement par la génération d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), bien que certaines le soient également en raison de leurs structures physiques et de la libération d'ions métalliques. L'utilisation de nanoparticules organiques et inorganiques (métalliques) comme antimicrobiens contre les bactéries Gram-positives et Gram-négatives est largement documentée dans de nombreuses études.

Divers paramètres influencent les propriétés biologiques intrinsèques de ces matériaux, tels que la taille des particules, leur structure et leur surface spécifique. Différentes combinaisons de ces facteurs peuvent conduire à une augmentation de l'activité antibactérienne. Selon Nisar et al. [116] et Sanchez-Lopez et al. [117], les interactions électrostatiques jouent un rôle essentiel dans cette activité antimicrobienne, les nanoparticules métalliques chargées positivement sont attirées par les parois cellulaires bactériennes chargées négativement, ce qui provoque une perturbation de la paroi et une augmentation de sa perméabilité (Figure 1.9). De

plus, ces nanoparticules provoquent la production de ROS à l'intérieur de la cellule, ce qui peut perturber les processus biologiques des bactéries et interagit avec les structures cellulaires (par exemple, les protéines, les membranes et l'ADN), entraînant ainsi la mort bactérienne [111, 118].

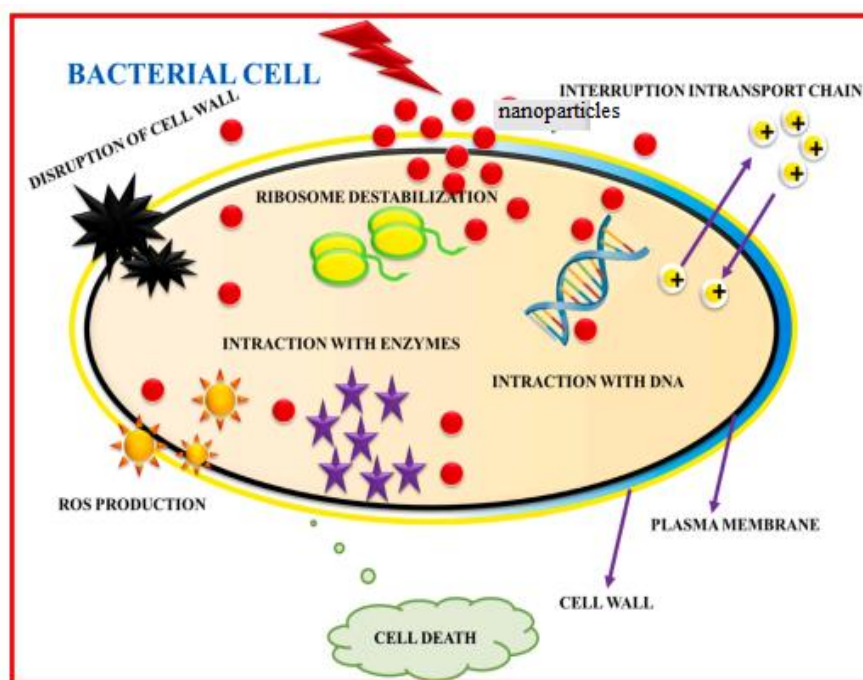


Figure 1.9: Mécanisme de l'activité antibactérienne [119]

Des nanocomposites inorganiques sont actuellement en cours de développement afin de contrôler ou prévenir la colonisation microbienne, en incorporant des nanoparticules ayant une activité antibactérienne prouvée dans la matrice polymère. Plusieurs études ont mis en évidence l'activité antimicrobienne des NCs intégrant des nanoparticules inorganiques dans la matrice de PLA, comme le ZnO contre *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus* [96], le ZnO silanisé contre *Listeria monocytogenes* et *Salmonella enterica* Typhimurium [85]; des nanoparticules de ZnO dopées à la silice contre *Escherichia coli* [111]; le système ZnO:Cu/Ag contre *S. aureus* et *Pseudomonas aeruginosa* [81]; des nanoparticules bimétalliques argent-cuivre (Ag-Cu) associées à de l'huile essentielle de cannelle contre *Campylobacter jejuni*, *Listeria monocytogenes* et *Salmonella typhimurium* [118]; le TiO₂ contre *E. coli* et *Aspergillus fumigatus* [120]; les pigments TiO₂/Lycopène ont montré leur efficacité contre *E. coli* et *S. aureus* [121]; et le MgO contre *E. coli* [69]. L'adhésion des microorganismes aux surfaces des

films joue un rôle important dans les propriétés antimicrobiennes. Ce phénomène dépend des caractéristiques de surface du matériau ainsi que du type de microorganisme impliqué. Les surfaces lisses ne favorisent ni l'adhésion microbienne ni la formation de biofilms, tandis que les surfaces irrégulières, ayant une plus grande surface spécifique, peuvent offrir des sites favorables à la colonisation. Par ailleurs, les microorganismes peuvent préférentiellement adhérer et coloniser les surfaces poreuses, en fonction de l'hydrophobicité et de la charge de surface des NCs [122]. Le processus d'adhésion des microorganismes aux surfaces implique diverses interactions, telles que les forces de van der Waals, les interactions acido-basiques de Lewis, ainsi que les interactions hydrophobes et électrostatiques [123]. Le PLA renforcé avec des nanoparticules ZnO:Cu/Ag a démontré une meilleure adhésion contre *S. aureus*, tout en inhibant la prolifération de *P. aeruginosa*. Cette adhésion accrue aux NCs PLA est attribuée à l'affinité électrostatique des bactéries Gram-positives. Effectivement, ces bactéries présentent une teneur plus élevée en peptidoglycane (chargé négativement) par rapport aux bactéries Gram-négatives, leur permettant une adhésion plus forte aux ions Zn et Cu chargés positivement, ce qui explique les propriétés antimicrobiennes de ces NCs par rapport au polymère PLA non renforcé [81].

REFERENCES

- [1] Ajayan, P. M., Schadler, L. S., and Braun, P. V. "Nanocomposite science and technology". John Wiley and Sons. (2006).
- [2] Alexandre, M., and Dubois, P. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials". Materials science and engineering : R : Reports, v. 28, n°1-2, (2000), 1- 63.
- [3] Ray, S. S., and Okamoto, M. "Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing". Progress in polymer science, v. 28, n°11, (2003), 1539-1641.
- [4] Luo, H., Zhou, X., Ellingford, C., Zhang, Y., Chen, S., Zhou, K., and Wan, C. "Interface design for high energy density polymer nanocomposites". Chemical Society Reviews, v. 48, n°16, (2019), 4424-4465.
- [5] Pandey, J. K., Reddy, K. R., Kumar, A. P., and Singh, R. P. "An overview on the degradability of polymer nanocomposites". Polymer degradation and stability, v. 88, n°2, (2005), 234-250.
- [6] Kumar. A. A, Karthick. K., and Arumugam. K. P, "Properties of biodegradable polymers and degradation for sustainable development". Int. J. Chem. Eng. Appl., v. 2, n°3, (2011), 164–167.
- [7] Li, X., Lin, Y., Liu, M., Meng, L., and Li, C. "A review of research and application of polylactic acid composites". Journal of Applied Polymer Science, v. 140, n° 7, (2023), 1-22.
- [8] Groot. W, van Krieken. J, Sliekersl. O., and de Vos. S, "Production and Purification of Lactic Acid and Lactide", in Poly (Lactic Acid), John Wiley and Sons, Ltd, (2010), 1318.
- [9] Dash, M., Chiellini, F., Ottenbrite, R. M., and Chiellini, E. "Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications". Progress in polymer science, v. 36, n°8, (2011), 981-1014.
- [10] Sin, L. T. "Polylactic acid: PLA biopolymer technology and applications". William Andrew. (2012).
- [11] Nampoothiri, K. M., Nair, N. R., and John, R. P. "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research". Bioresource technology, v. 101, n° 22, (2010), 8493-8501.
- [12] Auras, R., Harte, B., and Selke, S. "An overview of polylactides as packaging materials". Macromolecular bioscience, v. 4, n° 9, (2004), 835-864.

- [13] Sin, L. T., Rahmat, A. R., and Rahman, W. A. W. A. "Applications of poly (lactic acid)". Handbook of biopolymers and biodegradable plastics, (2013), 55-69.
- [14] Chandra, R., Takeuchi, H., and Hasegawa, T. "Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production". Renewable and sustainable energy reviews, v. 16, n° 3, (2012), 1462-1476.
- [15] Sin, L. T., Rahmat, A. R., and Rahman, W. A. "Overview of poly (lactic Acid)". In Handbook of biopolymers and biodegradable plastics. William Andrew Publishing, (2013), 11-54.
- [16] Henton, D. E., Gruber, P., Lunt, J., and Randall, J. "Polylactic acid technology". In Natural fibers, biopolymers, and biocomposites, (2005), 559-607. CRC Press.
- [17] Athanasiou, K. A., Niederauer, G. G., and Agrawal, C. M. "Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/polyglycolic acid copolymers". Biomaterials, v. 17, n° 2, (1996), 93-102.
- [18] Garlotta, D. "A literature review of poly (lactic acid)". Journal of Polymers and the Environment, v. 9, (2001), 63-84.
- [19] Azapagic, A., and Perdan, S. (Eds.). "Sustainable development in practice : case studies for engineers and scientists". John Wiley and Sons. (2011).
- [20] Martin, O., and Avérous, L. "Poly (lactic acid) : plasticization and properties of biodegradable multiphase systems". Polymer, v. 42, n° 14, (2001), 6209-6219.
- [21] Lee, K. G., and Shibamoto, T. "Antioxidant activities of volatile components isolated from Eucalyptus species". Journal of the Science of Food and Agriculture, v. 81, n° 15, (2001), 1573-1579.
- [22] Bentabet, N., Boucherit-Otmani, Z., and Boucherit, K. "Composition chimique et activité antioxydante d'extraits organiques des racines de *Fredolia aretioides* de la région de Béchar en Algérie". Phytothérapie, v. 12, n° 6, (2014), 364-371.
- [23] Kang, D. G., keun Yun, C., and Lee, H. S. "Screening and comparison of antioxidant activity of solvent extracts of herbal medicines used in Korea". Journal of Ethnopharmacology, v. 87, n° 2-3, (2003), 231-236.
- [24] Candan, F., Unlu, M., Tepe, B., Daferera, D., Polissiou, M., Sökmen, A., and Akpulat, H. A. "Antioxidant and antimicrobial activity of the essential oil and methanol extracts of *Achillea millefolium* subsp. *millefolium* Afan.(Asteraceae)". Journal of ethnopharmacology, v. 87, n°2-3, (2003), 215-220.
- [25] Mincheva, R., Guemiza, H., Hidan, C., Moins, S., Coulembier, O., Dubois, P., and Laoutid, F. "Development of inherently flame—retardant phosphorylated PLA by combination of ring-opening polymerization and reactive extrusion". Materials, v. 13, n° 1, (2019), 1.

- [26] Vink, E. T., Rabago, K. R., Glassner, D. A., and Gruber, P. R. "Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production". *Polymer Degradation and stability*, v. 80, n° 3, (2003), 403-419.
- [27] Gupta, B., Revagade, N., and Hilborn, J. "Poly (lactic acid) fiber: An overview". *Progress in polymer science*, v. 32, n° 4, (2007), 455-482.
- [28] Rasal, R. M., Janorkar, A. V., and Hirt, D. E. "Poly (lactic acid) modifications". *Progress in polymer science*, v. 35, n° 3, (2010), 338-356.
- [29] Bordes, P., Pollet, E., and Avérous, L. "Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems". *Progress in Polymer Science*, v. 34, n° 2, (2009), 125-155.
- [30] Kumar, P., Sandeep, K. P., Alavi, S., and Truong, V. D. "A review of experimental and modeling techniques to determine properties of biopolymer-based nanocomposites". *Journal of food science*, v. 76, n° 1, (2011), E2-E14.
- [31] Amjadi, S., Emaminia, S., Davudian, S. H., Pourmohammad, S., Hamishehkar, H., and Roufegarinejad, L. "Preparation and characterization of gelatin-based nanocomposite containing chitosan nanofiber and ZnO nanoparticles". *Carbohydrate Polymers*, v. 216, (2019), 376-384.
- [32] Farah, S., Anderson, D. G., and Langer, R. "Physical and mechanical properties of PLA, and their functions in widespread applications—A comprehensive review". *Advanced drug delivery reviews*, v. 107, (2016), 367-392.
- [33] Gironi, F., and Piemonte, V. "Life cycle assessment of polylactic acid and polyethylene terephthalate bottles for drinking water". *Environmental Progress and Sustainable Energy*, v. 30, n° 3, (2011), 459-468.
- [34] Yates, M. R., and Barlow, C. Y. "Life cycle assessments of biodegradable, commercial biopolymers—A critical review". *Resources, Conservation and Recycling*, v. 78, (2013), 54-66.
- [35] Sha, L., Chen, Z., Chen, Z., Zhang, A., and Yang, Z. "Polylactic acid based nanocomposites: Promising safe and biodegradable materials in biomedical field". *International Journal of Polymer Science*, v. 2016, n° 1, (2016), 1-11.
- [36] Zhuzhelskii, D. V., Tolstopyatova, E. G., Volkov, A. I., Eliseeva, S. N., and Kondratiev, V. V. "Spectroelectrochemistry of Poly (3, 4-Ethylenedioxythiophene) –Tungsten Oxide Composite Films in Dilute Sulfuric Acid Solution". *Russian Journal of General Chemistry*, v. 90, (2020), 1949-1954.
- [37] Meng, Y., Yin, J., Wang, L., Yang, X., Li, X., and Jiang, Y. "Facile WO₃@ PANI composite film for applications in double-layer photoelectrochromic supercapacitors". *Materials Letters*, v.335, (2023), 133809.

- [38] Chaudhary, V., and Kaur, A. "Enhanced room temperature sulfur dioxide sensing behaviour of in situ polymerized polyaniline–tungsten oxide nanocomposite possessing honeycomb morphology". *RSC advances*, v. 5, n° 90, (2015), 73535-73544.
- [39] Issa, S. A., Alrowaily, A. W., Abulyazied, D. E., Ali, E. S., and Zakaly, H. M. "Effects of WO₃ reinforcement on the properties of poly (lactic acid) composites for radiation shielding". *Radiation Physics and Chemistry*, v. 212, (2023). 111121.
- [40] Nugraha, M. W., Wirzal, M. D. H., Ali, F., Roza, L., and Sambudi, N. S. "Electrospun polylactic acid/tungsten oxide/amino-functionalized carbon quantum dots (PLA/WO₃/N-CQDs) fibers for oil/water separation and photocatalytic decolorization". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n°5, (2021),106033.
- [41] Miyake, K., Kaneko, H., Sano, M., and Suedomi, N. "Physical and electrochromic properties of the amorphous and crystalline tungsten oxide thick films prepared under reducing atmosphere". *Journal of applied physics*, v. 55, n° 7, (1984), 2747-2753.
- [42] Washizu, E., Yamamoto, A., Abe, Y., Kawamura, M., and Sasaki, K. "Optical and electrochromic properties of RF reactively sputtered WO₃ films". *Solid State Ionics*, v. 165, n° 1-4, (2003), 175-180.
- [43] Stoneham, A. "Theory of Ceramic Surfaces". Elsevier Science Ltd : Kidlington, UK., v. 351, (1988), 1-22.
- [44] Lambert-Mauriat, C., Oison, V., Saadi, L., and Aguir, K. "Ab initio study of oxygen point defects on tungsten trioxide surface". *Surface science*, v. 606, n° 1-2, (2012), 40-45.
- [45] Ottaviano, L., Maccallini, E., and Santucci, S. "Visualisation of the preferential adsorption sites of oxygen onto WO₃ nano-particles". *Surface science*, v. 492, n° 1-2, (2001), L700-L704.
- [46] Levin, I., and Brandon, D. "Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences". *Journal of the american ceramic society*, v. 81, n° 8, (1998), 1995-2012
- [47] Deb, S. K. "A novel electrophotographic system". *Applied Optics*, v. 8, n° 101, (1969), 192-195.
- [48] Deb, S. K. "Opportunities and challenges in science and technology of WO₃ for electrochromic and related applications". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 92, n° 2, (2008), 245-258.
- [49] Bigey, C., and Maire, G. "Catalysis on Pd/WO₃ and Pd/WO₂ : II. Effect of Redox Treatments in Hexanes and Hexenes Re-forming Reactions". *Journal of Catalysis*, v. 196, n° 2, (2000), 224-240.

- [50] Park, M., Seo, J. H., Song, H., and Nam, K. M. "Enhanced visible light activity of single-crystalline WO₃ microplates for photoelectrochemical water oxidation". *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n° 17, (2016), 9192-9199.
- [51] Shieh, J., Feng, H. M., Hon, M. H., and Juang, H. Y. "WO₃ and W Ti O thin-film gas sensors prepared by sol-gel dip-coating". *Sensors and Actuators B : Chemical*, v. 86, n° 1, (2002), 75-80.
- [52] Lee, K. H., Fang, Y. K., Lee, W. J., Ho, J. J., Chen, K. H., and Liao, K. C. "Novel electrochromic devices (ECD) of tungsten oxide (WO₃) thin film integrated with amorphous silicon germanium photodetector for hydrogen sensor". *Sensors and Actuators B : Chemical*, v. 69, n° 1-2, (2000), 96-99.
- [53] Boulova, M., Gaskov, A., and Lucazeau, G. "Tungsten oxide reactivity versus CH₄, CO and NO₂ molecules studied by Raman spectroscopy". *Sensors and Actuators B : Chemical*, v. 81, n° 1, (2001), 99-106.
- [54] Papaefthimiou, S., Syrrakou, E., and Yianoulis, P. "Energy performance assessment of an electrochromic window". *Thin Solid Films*, v. 502, n° 1-2, (2006), 257-264.
- [55] Gouma, P. I., and Kalyanasundaram, K. "Novel synthesis of hexagonal WO₃ nanostructures". *Journal of Materials Science*, 50, (2015), 3517-3522.
- [56] Huang, K., Pan, Q., Yang, F., Ni, S., Wei, X., and He, D. "Controllable synthesis of hexagonal WO₃ nanostructures and their application in lithium batteries". *Journal of Physics D : Applied Physics*, v. 41, n° 15, (2008), 155417.
- [57] Lampert, C. M. "Chromogenic smart materials". *Materials today*, v. 7, n° 3, (2004), 28-35.
- [58] Song, X., Li, R., Li, H., Hu, Z., Mustapha, A., and Lin, M. "Characterization and quantification of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles in foods". *Food and Bioprocess Technology*, v. 7, (2014), 456-462.
- [59] "Food and Drug Administration". *Substances Generally Recognized as Safe* (Accessed 28 March 2011), part 182, (2011).
- [60] Musial, J., Krakowiak, R., Mlynarczyk, D. T., Goslinski, T., and Stanisz, B. J. "Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products—What do we know about their safety?". *Nanomaterials*, v. 10, n° 6, (2020). 1110.
- [61] Mackevica, A., Olsson, M. E., and Hansen, S. F. "Silver nanoparticle release from commercially available plastic food containers into food simulants". *Journal of nanoparticle Research*, v. 18, (2016). 1-11.
- [62] Sood, R., and Chopra, D. S. "Regulatory approval of silver nanoparticles". *Applied Clinical Research, Clinical Trials and Regulatory Affairs*, v. 5, n° 2, (2018), 74-79.

- [63] Paszkiewicz, S. ; and Szymczyk, A. "Graphene-Based Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites". In *Nanomaterials and Polymer Nanocomposites*; Elsevier: Amsterdam, the Netherlands, (2019), 177–216.
- [64] Ortenzi, M. A., Basilissi, L., Farina, H., Di Silvestro, G., Piergiovanni, L., and Mascheroni, E. "Evaluation of crystallinity and gas barrier properties of films obtained from PLA nanocomposites synthesized via “in situ” polymerization of l-lactide with silane-modified nanosilica and montmorillonite". *European Polymer Journal*, v. 66, (2015), 478-491.
- [65] Norazlina, H., and Kamal, Y. "Graphene modifications in polylactic acid nanocomposites: a review". *Polymer Bulletin*, v. 72, (2015), 931-961.
- [66] Das, R., Pattanayak, A. J., and Swain, S. K. "Polymer nanocomposites for sensor devices". In *Polymer-based nanocomposites for energy and environmental applications* Woodhead Publishing. (2018), 205-218.
- [67] Abbas, M., Buntinx, M., Deferme, W., and Peeters, R. "(Bio) polymer/ZnO nanocomposites for packaging applications : a review of gas barrier and mechanical properties". *Nanomaterials*, v. 9, n°10, (2019), 1494.
- [68] Armentano, I., Puglia, D., Luzi, F., Arciola, C. R., Morena, F., Martino, S., and Torre, L. "Nanocomposites based on biodegradable polymers". *Materials*, v. 11, n° 5, (2018), 795.
- [69] Swaroop, C., and Shukla, M. "Nano-magnesium oxide reinforced polylactic acid biofilms for food packaging applications". *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 113, (2018), 729-736.
- [70] Therias, S., Larché, J. F., Bussiere, P. O., Gardette, J. L., Murariu, M., and Dubois, P. "Photochemical behavior of polylactide/ZnO nanocomposite films". *Biomacromolecules*, v. 13, n° 10, (2012), 3283-3291.
- [71] Marra, A., Silvestre, C., Kujundziski, A. P., Chamovska, D., and Duraccio, D. "Preparation and characterization of nanocomposites based on PLA and TiO₂ nanoparticles functionalized with fluorocarbons". *Polymer Bulletin*, v. 74, (2017), 3027-3041.
- [72] Murariu, M., Dechief, A. L., Paint, Y., Peeterbroeck, S., Bonnaud, L., and Dubois, P. "Polylactide (PLA)—halloysite nanocomposites: production, morphology and key-properties". *Journal of Polymers and the Environment*, v. 20, (2012), 932-943.
- [73] Gunstone, F. D. "Fatty acid and lipid chemistry". Springer. (2012).
- [74] Katan, M. B., Zock, P. L., and Mensink, R. P. "Effects of fats and fatty acids on blood lipids in humans: an overview". *The American journal of clinical nutrition*, v. 60, n° 6, (1994), 1017S-1022S.

- [75] Keys, A., Anderson, J. T., and Grande, F. "Serum cholesterol response to changes in the diet. *Metabolism*", v. 14, n° 7, (1965), 759-765.
- [76] Hong, R., Pan, T., Qian, J., and Li, H. "Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles". *Chemical Engineering Journal*, v. 119, n° 2-3, (2006), 71-81.
- [77] Farha, A. H., Al Naim, A. F., and Mansour, S. A. "Cost-effective and efficient cool nanopigments based on oleic-acid-surface-modified ZnO nanostructured". *Materials*, v. 16, n° 6, (2023), 2159.
- [78] Liu, P., and Su, Z. "Preparation and characterization of PMMA/ZnO nanocomposites via in-situ polymerization method". *Journal of Macromolecular Science, Part B : Physics*, v. 45, n° 1, (2006), 131-138.
- [79] Hanafy, M. S., Desoky, W. M., Hussein, E. M., El-Shaer, N. H., Gomaa, M., Gamal, A. A., ... and Guirguis, O. W. "Biological applications study of bio-nanocomposites based on chitosan/TiO₂ nanoparticles polymeric films modified by oleic acid". *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 109, n° 2, (2021), 232-247.
- [80] Baek, N., Kim, Y. T., Marcy, J. E., Duncan, S. E., and O'Keefe, S. F. "Physical properties of nanocomposite polylactic acid films prepared with oleic acid modified titanium dioxide". *Food packaging and shelf life*, v. 17, (2018), 30-38.
- [81] Vasile, C., Râpă, M., Ștefan, M., Stan, M., Macavei, S., Darie-Niță, R. N., ... and Brebu, M. "New PLA/ZnO: Cu/Ag bionanocomposites for food packaging". *Express Polymer Letters*, v. 11, n° 7 (2017), 531-544.
- [82] Pantani, R., Gorrasi, G., Vigliotta, G., Murariu, M., and Dubois, P. "PLA-ZnO nanocomposite films : Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics". *European Polymer Journal*, v. 49, n° 11, (2013), 3471-3482.
- [83] Jayaramudu, J., Das, K., Sonakshi, M., Reddy, G. S. M., Aderibigbe, B., Sadiku, R., and Ray, S. S. "Structure and properties of highly toughened biodegradable polylactide/ZnO biocomposite films". *International journal of biological macromolecules*, v. 64, (2014), 428-434.
- [84] Shankar, S., Wang, L. F., and Rhim, J. W. "Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films". *Materials Science and Engineering : C*, v. 93, (2018), 289-298.
- [85] Arfat, Y. A., Ahmed, J., Al Hazza, A., Jacob, H., and Joseph, A. Comparative effects of untreated and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane treated ZnO nanoparticle reinforcement on properties of polylactide-based nanocomposite films". *International journal of biological macromolecules*, v. 101, (2017), 1041-1050.
- [86] Shameli, K., Ahmad, M. B., Yunus, W. M. Z. W., Ibrahim, N. A., Rahman, R. A., Jokar, M., and Darroudi, M. "Silver/poly (lactic acid) nanocomposites: preparation,

- characterization, and antibacterial activity". *International journal of nanomedicine*, v.5, (2010), 573-579.
- [87] Ahmed, J., Arfat, Y. A., Castro-Aguirre, E., and Auras, R. "Mechanical, structural and thermal properties of Ag–Cu and ZnO reinforced polylactide nanocomposite films". *International journal of biological macromolecules*, v. 86, (2016), 885-892.
- [88] Ghozali, M., Fahmiati, S., Triwulandari, E., Restu, W. K., Farhan, D., Wulansari, M., and Fatriasari, W. "PLA/metal oxide biocomposites for antimicrobial packaging application". *Polymer-Plastics Technology and Materials*, v. 59, n°12, (2020), 1332-1342.
- [89] Akindoyo, J. O., Beg, M. D., Ghazali, S., Heim, H. P., and Feldmann, M. "Effects of surface modification on dispersion, mechanical, thermal and dynamic mechanical properties of injection molded PLA-hydroxyapatite composites". *Composites Part A : Applied Science and Manufacturing*, v.103, (2017), 96-105.
- [90] Chanklom, P., Kreetachat, T., Chotigawin, R., and Suwannahong, K. "Photocatalytic oxidation of PLA/TiO₂-Composite films for indoor air purification". *ACS omega*, v. 6, n° 16, (2021), 10629-10636.
- [91] Ahmed, J., Arfat, Y. A., Castro-Aguirre, E., and Auras, R. "Thermal properties of ZnO and bimetallic Ag–Cu alloy reinforced poly (lactic acid) nanocomposite films". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 125, (2016), 205-214.
- [92] Ligot, S., Benali, S., Ramy-Ratierison, R., Murariu, M., Snyders, R., and Dubois, P. "Mechanical, optical and barrier properties of PLA-layered silicate nanocomposites coated with organic plasma polymer thin films". *Mater. Sci. Eng. Adv. Res*, v.1, n° 1, (2015), 20-30.
- [93] Xie, J., and Hung, Y. C. "UV-A activated TiO₂ embedded biodegradable polymer film for antimicrobial food packaging application". *Lwt*, v. 96, (2018), 307-314.
- [94] Murariu, M., Doumbia, A., Bonnaud, L., Dechief, A. L., Paint, Y., Ferreira, M., ... and Dubois, P. "High-performance polylactide/ZnO nanocomposites designed for films and fibers with special end-use properties". *Biomacromolecules*, v. 12, n° 5, (2011), 1762-1771.
- [95] Murariu, M., Paint, Y., Murariu, O., Raquez, J. M., Bonnaud, L., and Dubois, P. "Current progress in the production of PLA–ZnO nanocomposites: Beneficial effects of chain extender addition on key properties". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, n° 48, (2015).
- [96] Huang, Y., Wang, T., Zhao, X., Wang, X., Zhou, L., Yang, Y., ... and Ju, Y. "Poly (lactic acid)/graphene oxide–ZnO nanocomposite films with good mechanical, dynamic mechanical, anti-UV and antibacterial properties". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 90, n° 9, (2015), 1677-1684.

- [97] Zhang, H., Huang, J., Yang, L., Chen, R., Zou, W., Lin, X., and Qu, J. "Preparation, characterization and properties of PLA/TiO₂ nanocomposites based on a novel vane extruder". *RSC Advances*, v. 5, n° 6, (2015), 4639-4647.
- [98] Doganay, D., Coskun, S., Kaynak, C., and Unalan, H. E. "Electrical, mechanical and thermal properties of aligned silver nanowire/polylactide nanocomposite films". *Composites Part B : Engineering*, v. 99, (2016), 288-296.
- [99] Alakrach, A. M., Noriman, N. Z., Alsaadi, M. A., Sam, S. T., Pasbakhsh, P., Dahham, O. S., and Shayfull, Z. "Thermal properties of PLA/HNTs composites : Effect of different halloysite nanotube". In *AIP Conference Proceedings*, v. 2030, n°1, (2018), 020052.
- [100] Tang, Z., Fan, F., Chu, Z., Fan, C., and Qin, Y. "Barrier properties and characterizations of poly (lactic acid)/ZnO nanocomposites". *Molecules*, v. 25, n° 6, (2020), 1310.
- [101] Buzarovska, A. "PLA nanocomposites with functionalized TiO₂ nanoparticles". *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 52, n° 3, (2013), 280-286.
- [102] Kääriäinen, T. O., Maydannik, P., Cameron, D. C., Lahtinen, K., Johansson, P., and Kuusipalo, J. "Atomic layer deposition on polymer based flexible packaging materials: Growth characteristics and diffusion barrier properties". *Thin solid films*, v. 519, n° 10, (2011), 3146-3154.
- [103] Salahuddin, N., Abdelwahab, M., Gaber, M., and Elneanaey, S. "Synthesis and Design of Norfloxacin drug delivery system based on PLA/TiO₂ nanocomposites: Antibacterial and antitumor activities". *Materials Science and Engineering : C*, v.108, (2020). 110337.
- [104] Qu, W., Wang, Z., Wang, X., Wang, Z., Yu, D., and Ji, D. "High-hydrophobic ZIF-67@ PLA honeycomb aerogel for efficient oil–water separation". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 658, (2023), 130768.
- [105] Zhang, Q., Yang, X., Li, P., Huang, G., Feng, S., Shen, C., ... and Lu, T. J. "Bioinspired engineering of honeycomb structure—Using nature to inspire human innovation". *Progress in Materials Science*, v. 74, (2015), 332-400.
- [106] Slepíčka, P., Siegel, J., Šlouf, M., Fajstavr, D., Fajstavrová, K., Kolská, Z., and Švorčík, V. "The Functionalization of a Honeycomb Polystyrene Pattern by Excimer Treatment in Liquid". *Polymers*, v. 14, n° 22, (2022). 4944.
- [107] Korde, J. M., Shaikh, M., & Kandasubramanian, B. (2018). Bionic prototyping of honeycomb patterned polymer composite and its engineering application. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 57, n° 17, 1828-1844.
- [108] Ahmed, J., and Varshney, S. K. "Polylactides—chemistry, properties and green packaging technology: a review". *International journal of food properties*, v. 14, n° 1, (2011), 37-58.

- [109] Korde, J. M., Shaikh, M., & Kandasubramanian, B. (2018). Bionic prototyping of honeycomb patterned polymer composite and its engineering application. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 57, n° 17, 1828-1844.
- [110] Wang, G., Zhao, G., Wang, S., Zhang, L., and Park, C. B. "Injection-molded microcellular PLA/graphite nanocomposites with dramatically enhanced mechanical and electrical properties for ultra-efficient EMI shielding applications". *Journal of Materials Chemistry C*, v. 6, n° 25, (2018), 6847-6859.
- [111] Rokbani, H., Daigle, F., and Ajji, A. "Combined effect of ultrasound stimulations and autoclaving on the enhancement of antibacterial activity of ZnO and SiO₂/ZnO nanoparticles". *Nanomaterials*, v. 8, n° 3, (2018), 129.
- [112] Rokbani, H., and Ajji, A. "Rheological properties of poly (lactic acid) solutions added with metal oxide nanoparticles for electrospinning". *Journal of Polymers and the Environment*, v. 26, (2018), 2555-2565.
- [113] Mohammadi, M., Heuzey, M. C., Carreau, P. J., and Taguet, A. "Morphological and rheological properties of PLA, PBAT, and PLA/PBAT blend nanocomposites containing CNCs". *Nanomaterials*, v. 11, n°4, (2021), 857.
- [114] Spinelli, G., Lamberti, P., Tucci, V., Kotsilkova, R., Tabakova, S., Ivanova, R., ... and Kuzhir, P. Morphological, rheological and electromagnetic properties of nanocarbon/poly (lactic) acid for 3d printing: Solution blending vs. Melt mixing. *Materials*. v. 11, n°11, (2018), 2256.
- [115] Bagheriasl, D., Carreau, P. J., Riedl, B., Dubois, C., and Hamad, W. Y. "Shear rheology of polylactide (PLA)–cellulose nanocrystal (CNC) nanocomposites". *Cellulose*, 23, (2016), 1885-1897.
- [116] Nisar, P., Ali, N., Rahman, L., Ali, M., and Shinwari, Z. K. "Antimicrobial activities of biologically synthesized metal nanoparticles: an insight into the mechanism of action". *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, v. 24, (2019), 929-941.
- [117] Sánchez-López, E., Gomes, D., Esteruelas, G., Bonilla, L., Lopez-Machado, A. L., Galindo, R., ...and Souto, E. B. "Metal-based nanoparticles as antimicrobial agents : an overview". *Nanomaterials*, v. 10, n° 2, (2020), 292.
- [118] Ahmed, J., Arfat, Y. A., Bher, A., Mulla, M., Jacob, H., and Auras, R. "Active chicken meat packaging based on polylactide films and bimetallic Ag–Cu nanoparticles and essential oil". *Journal of Food Science*, v. 83, n° 5, (2018), 1299-1310.
- [119] Subramani, T., Thimmarayan, G., Balraj, B., Chandrasekar, N., Palanisamy, M., Nagarajan, S. K., ... and Sivakumar, C. "Surfactants assisted synthesis of WO₃ nanoparticles with improved photocatalytic and antibacterial activity: A strong impact of morphology". *Inorganic Chemistry Communications*, 142, (2022), 109709.

- [120] Fonseca, C., Ochoa, A., Ulloa, M. T., Alvarez, E., Canales, D., and Zapata, P. A. "Poly (lactic acid) /TiO₂ nanocomposites as alternative biocidal and antifungal materials". *Materials Science and Engineering : C*, v. 57, (2015), 314-320.
- [121] Asadi, S., and Pirsai, S. "Production of biodegradable film based on polylactic acid, modified with lycopene pigment and TiO₂ and studying its physicochemical properties". *Journal of Polymers and the Environment*, v. 28, n° 2, (2020), 433-444.
- [122] Katsikogianni, M., and Missirlis, Y. F. "Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria-material interactions". *Eur Cell Mater*, v. 8, n° 3, (2004), 37-57.
- [123] Faille, C., Jullien, C., Fontaine, F., Bellon-Fontaine, M. N., Slomianny, C., Benezech, T. "Adhesion of Bacillus spores and Escherichia coli cells to inert surfaces : role of surface hydrophobicity". *Canadian journal of microbiology*, v. 48, n° 8, (2002), 728-738.

CHAPITRE 2
MATÉRIELS ET MÉTHODES DE
PRÉPARATION ET DE
CARACTERISATION DES
ÉCHANTILLONS PLA/WO₃

2.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la méthodologie adoptée pour l'élaboration des nanocomposites développés dans le cadre de ce travail de thèse. Il présente en détail les protocoles de synthèse mis en œuvre, ainsi que l'ensemble des techniques de caractérisation structurale, morphologique et chimique employées. L'objectif est de permettre une compréhension approfondie de l'impact de l'incorporation de WO₃ sur les propriétés de la matrice à base de PLA.

2.2. Produits chimiques et réactifs utilisés

Pour l'élaboration des films nanocomposites PLA/WO₃, des produits chimiques et réactifs de haute pureté ont été sélectionnés. Le PLA, avec une pureté supérieure à 98 % et fourni par NETCO EXTRUDED PLASTICS (Hudson, MA, USA), a été utilisé en tant que matrice polymère. Le dichlorométhane (CH₂Cl₂, pureté ≥99,9 %, Riedel-de Haën, Buchs, Suisse) a servi de solvant pour dissoudre le PLA, permettant ainsi l'obtention d'une solution homogène. La poudre de trioxyde de tungstène, constituée de particules de WO₃ présentant une pureté de 99 % (Sigma Aldrich, Saint Louis, MI, USA), a été utilisée comme nanocharge. Afin d'assurer une dispersion optimale de ces nanoparticules, un mélange d'éthanol (C₂H₅OH, pureté de 96,96 %, GPR RECTAPUR, VWR, Radnor, PA, USA) et d'eau distillée a été employé.

La modification de surface des nanoparticules de WO₃ a été réalisée à l'aide de l'acide oléique (≥ 99 %), fourni par PanReac. Ce dernier a été dissous dans une solution d'ortho-xylène (≥ 98 %), fournie par Sigma Aldrich. Le toluène (≥ 99,5 %) utilisé lors de l'étape de rinçage, a été fourni par Supelco (EMPARTA ACS).

2.3. Préparation des nanocomposites

2.3.1. Préparation des nanocomposites PLA/WO₃

Les films nanocomposites PLA/WO₃ ont été préparés par une méthode de mélange en solution et coulée-évaporation. Dans un premier temps, 2 g de PLA (sous forme de granulés) ont été dissous dans 50 ml de dichlorométhane (CH₂Cl₂), la dissolution a été effectuée sous agitation constante à 50 °C pendant 15 minutes, afin d'assurer une dissolution complète du PLA et d'obtenir une solution visqueuse homogène. Par ailleurs, 0,02 g de poudre de WO₃ ont été dispersés dans un mélange de 25 ml d'éthanol et de 25 ml d'eau distillée, et soumis à une sonication pendant 1 heure, assurant ainsi une dispersion uniforme des nanoparticules de WO₃. Les nanoparticules ainsi dispersées ont été, ensuite rajoutées dans la solution de PLA à des taux

massiques de 1 %, 3 %, 5 % et 7 % par rapport à la masse de PLA (Tableau 2.1). Le mélange a été maintenu à 45 °C sous agitation pendant 4 heures jusqu'à obtention d'un mélange visqueux. La solution est ensuite coulée et uniformément étalée sur un substrat en verre (10 × 10 cm), puis séchée à température ambiante pendant 48 heures.

Tableau 2.1 : Composition des échantillons de nanocomposites PLA/WO₃, en pourcentage massique

Échantillon	% PLA	%WO ₃	PLA (en poids) (g)	WO ₃ (en poids) (g)
PLA	100	0%	2	0
1PLA	99	1%	1.98	0.02
3PLA	97	3%	1.94	0.06
5PLA	95	5%	1.90	0.10
7PLA	93	7%	1.86	0.14

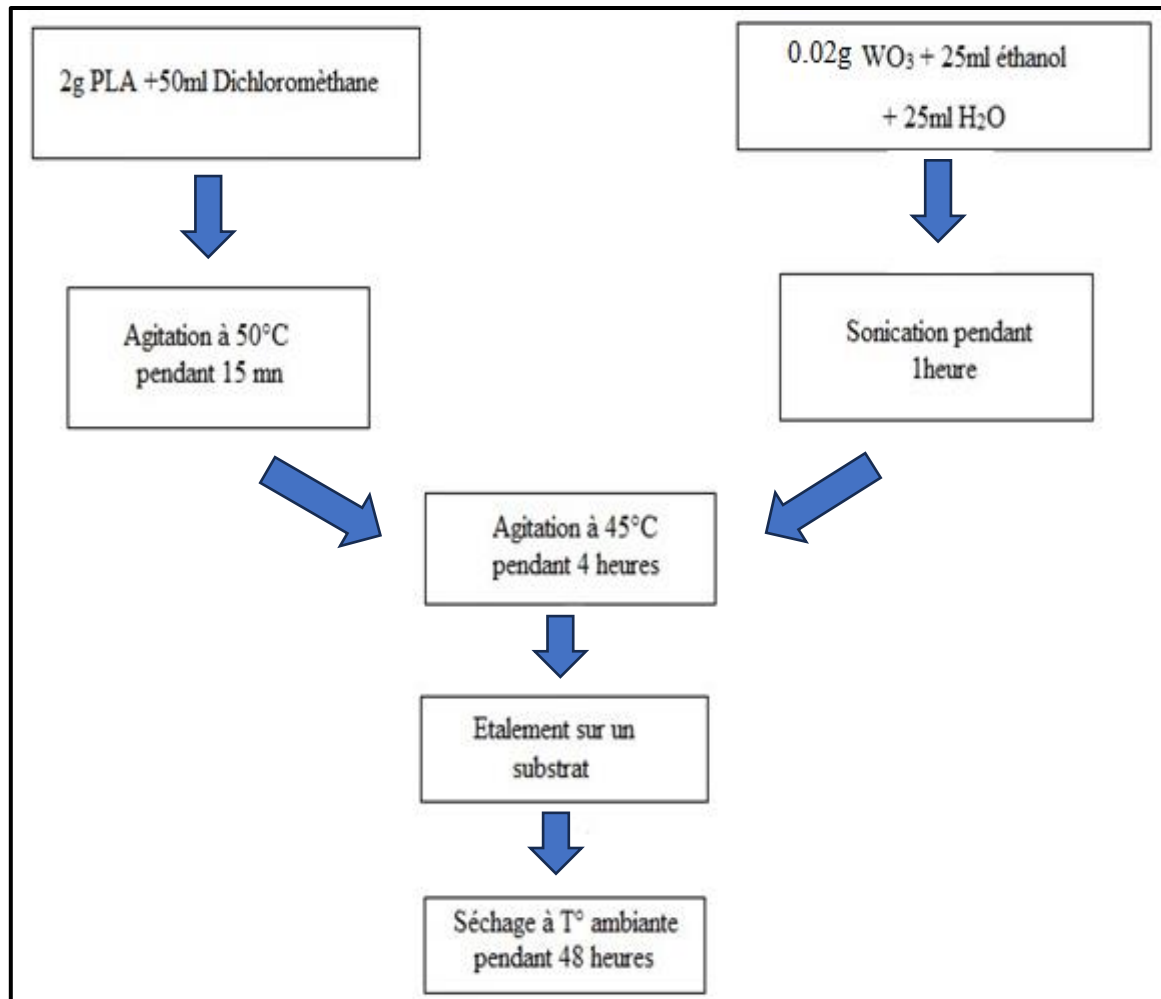


Figure 2.1 : Protocole d'élaboration des films nanocomposites PLA/ WO_3

2.3.2. Préparation des nanocomposites PLA/ WO_3 modifiés par l'acide oléique

La deuxième partie de ce travail porte essentiellement sur la modification de la surface des nanoparticules de WO_3 à l'aide de l'acide oléique, dans le but de limiter leur agglomération. Dans un premier temps, 5 ml d'acide oléique (AO) ont été dissous dans 25 ml d'ortho-xylène sous agitation à température ambiante pendant 5 minutes. Par la suite, 0,5 g de poudre de WO_3 a été ajouté à la solution, le mélange a été maintenu sous agitation à 50 °C pendant 1 heure afin de favoriser la réaction de modification de surface. Les nanoparticules fonctionnalisées ont ensuite été récupérées par centrifugation, lavées trois fois avec du toluène, puis séchées dans une étuve à 50 °C (figure 2.2) [1].

Enfin, la même méthode décrite dans la section 2.2 a été suivie pour la préparation de films nanocomposites à base de PLA, incorporant des concentrations de 1 %, 3 %, 5 % et 7 % de WO_3 modifié par l'acide oléique (WAO).

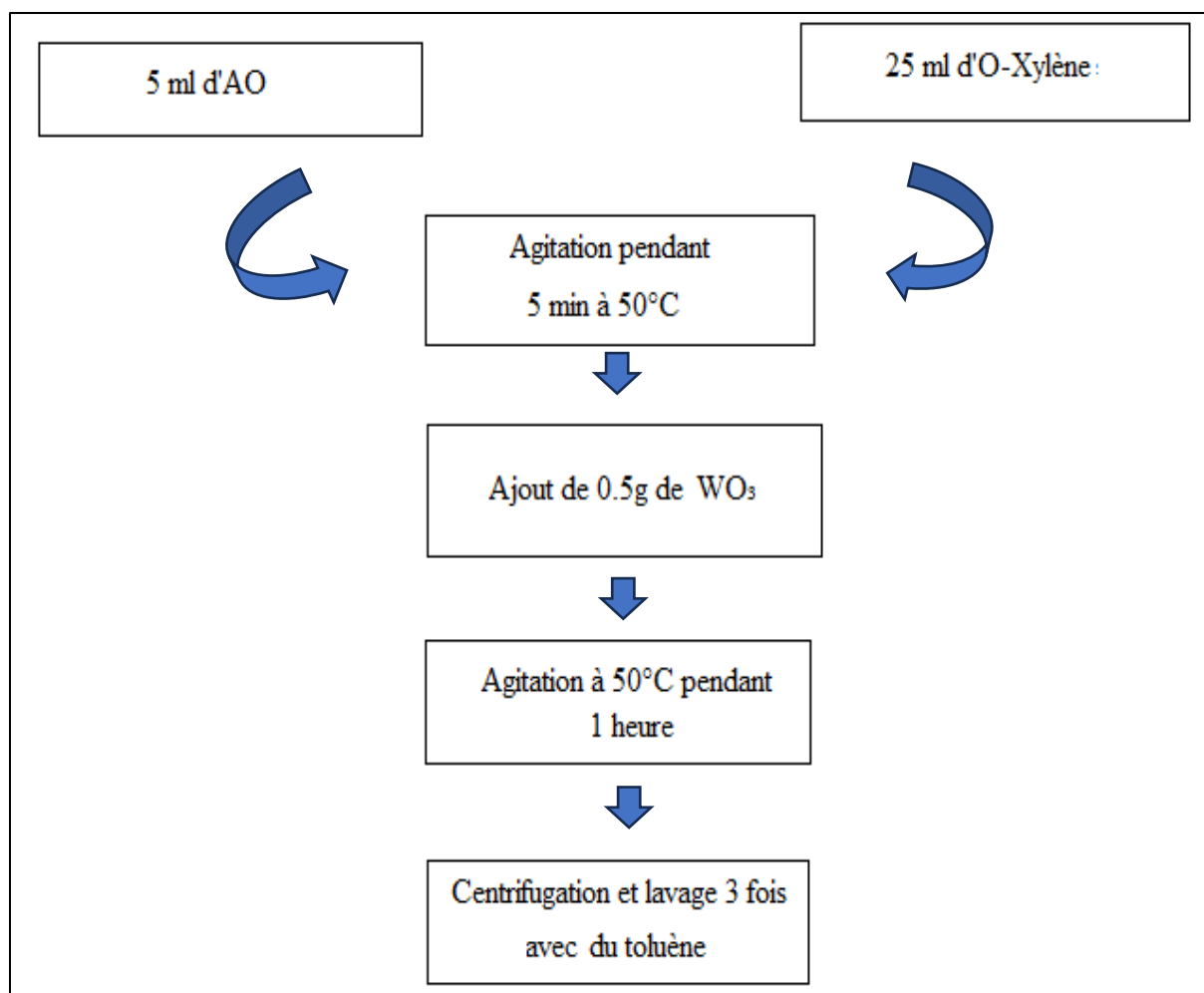


Figure 2.2 : Protocole de préparation de films nanocomposites PLA/WO₃ avec modification de surface des nanoparticules de WO₃.

Tableau 2.2 : Composition des échantillons de nanocomposites PLA/WO₃ modifiés par l'acide oléique, en pourcentage massique

Échantillon	% PLA	%WAO	PLA (en poids) (g)	WAO (en poids) (g)
1PWAO	99	1%	1.98	0.02
3PWAO	97	3%	1.94	0.06
5PWAO	95	5%	1.90	0.10
7PWAO	93	7%	1.86	0.14

2.4. Méthodes de caractérisation des nanocomposites

Une série de techniques de caractérisation a été employée pour analyser les propriétés structurales et morphologiques des nanocomposites PLA/WO₃ préparés.

2.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique sans effets destructeurs, elle donne des informations sur la structure, la composition de phases, les orientations privilégiées du cristal et d'autres paramètres structuraux comme la taille moyenne des cristallites, la cristallinité et les défauts des cristaux tels que les dislocations ou les impuretés.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D2 Phaser équipé d'un rayonnement Cu K α , fonctionnant à 30 kV et 10 mA. Les spectres de DRX ont été enregistrés dans une plage angulaire de 2 θ allant de 2° à 80°, avec un pas de balayage de 0,01°/s, afin de déterminer la cristallinité et la composition de phase des nanoparticules et des nanocomposites. La taille moyenne des nanoparticules de WO₃ a été calculée selon l'équation de Debye–Scherrer [2].

L'équation de Scherrer permet d'estimer la taille des cristallites dans un matériau à partir des pics de diffraction obtenus par DRX. Cette méthode est particulièrement utile pour les matériaux nanométriques, où la taille des cristallites est suffisamment petite pour produire des pics larges dans le spectre de diffraction.

L'équation de Scherrer est formulée comme suit :

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \text{ ----- (1)}$$

- D est la taille moyenne des cristallites (en nm),
- K est un facteur de forme, généralement compris entre 0,9 et 1, qui dépend de la forme des cristallites (souvent pris égal à 0,9).
- λ est la longueur d'onde des rayons X utilisés (en nm),
- β est la largeur du pic de diffraction à mi-hauteur (en radians),
- θ est l'angle de diffraction (en radians).

Le taux de cristallinité global est déterminé par intégration des aires sous les pics cristallins et amorphes selon la formule suivante :

$$\chi_c (\%) = \frac{AC}{AC+Aa} \text{-----}(2)$$

- χ_c : taux de cristallinité en pourcentage (%)
- Ac : aire totale sous les pics cristallins
- Aa : aire sous la phase amorphe
- Ac+Aa : aire totale sous la courbe XRD

2.4.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse FTIR a été employée pour identifier les groupes fonctionnels présents dans les nanocomposites. Lorsqu'une onde infrarouge est envoyée sur une molécule, celle-ci absorbe une partie de l'onde correspondant aux liaisons présentes dans la molécule. L'absorption du rayonnement infrarouge n'a lieu que si la longueur d'onde correspond à l'énergie cinétique associée à un mode spécifique de vibrations de la molécule.

Les spectres FTIR ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre JASCO FT/IR-4100 (Easton, MD, États-Unis) équipé d'un accessoire ATR (réflexion totale atténuée), couvrant la plage de fréquences de 400 à 4000 cm⁻¹ avec une résolution de 4 cm⁻¹. Les données ont été acquises à un pas de 2 scans par seconde et moyennées sur 64 scans afin d'améliorer le rapport signal/bruit, garantissant ainsi une analyse de haute qualité.

2.4.3. Analyse spectroscopique UV-visible

L'analyse spectroscopique UV-visible des films polymères a été réalisée avec un spectromètre Shimadzu UV-1201PC (Shimadzu, Kyoto, Japon), couvrant la plage de longueurs d'onde de 200 à 800 nm. Les films ont été déposés sur des substrats en quartz pour éviter les interférences. La vitesse de balayage était réglée à 200 nm/min, avec un intervalle de 1 nm pour une acquisition de données à haute résolution.

Cette analyse vise à évaluer les propriétés de blocage UV des films, en se concentrant sur leur absorbance dans la région UV (200–400 nm) afin de mesurer leur efficacité à bloquer

la lumière ultraviolette. De plus, l'énergie de la bande interdite des films a été calculée en utilisant la méthode du tracé de Tauc, en représentant $(\alpha h\nu)^2$ en fonction de l'énergie des photons ($h\nu$), où α est le coefficient d'absorption.

2.4.3.1. Principe de calcul de l'énergie de band gap

Le principe fondamental de la méthode de Tauc pour la détermination du band gap repose sur la relation entre l'absorption optique du matériau et l'énergie des photons incident ($h\nu$), où h représente la constante de Planck et ν la fréquence du photon. L'expression de base décrivant l'absorption optique est la suivante :

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \text{ -----(3)}$$

Où :

- α est le coefficient d'absorption de l'énergie $h\nu$.
- E_g est l'énergie de la bande interdite (gap) du matériau.
- A est une constante dépendant du matériau.
- n est un exposant qui dépend du type de transition électronique ($n=1/2$ pour une transition directe, $n=2$ pour une transition indirecte).

Il a été précédemment rapporté que le WO₃ possède une bande interdite indirecte donc $n = 2$ [3, 4].

La bande interdite a été déterminée en extrapolant la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'axe de l'énergie, fournissant des informations sur les propriétés électroniques des nanocomposites. Cette méthode est essentielle pour comprendre l'influence des particules de WO₃ sur les caractéristiques optiques et les interactions électroniques au sein de la matrice composite.

L'épaisseur des films a été déterminée à l'aide d'un micromètre numérique offrant une précision de $\pm 0,005$ mm, avec des mesures effectuées en dix points aléatoires par film. Les mesures ont été prises avec soin pour éviter toute déformation des échantillons. L'épaisseur moyenne a été calculée afin de quantifier les variations d'épaisseur, garantissant ainsi une interprétation rigoureuse des données d'absorbance UV-Vis.

2.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) (Quanta 650, FEI, Hillsboro, OR, États-Unis) opérant à une tension d'accélération de 10 kV a été utilisée pour analyser la taille des particules et la morphologie de la poudre de WO₃, du PLA pur après moulage en solution, ainsi que des nanocomposites PLA/WO₃. La poudre de WO₃ a été montée directement sur le support d'échantillon MEB pour observer sa morphologie native sans traitement supplémentaire. Pour le PLA et les nanocomposites PLA/WO₃, les films ont été étalés sur des boîtes de Petri, séchés complètement, puis stockés à -10 °C pendant 12 h pour favoriser leur cryofracture, garantissant des surfaces de coupe nettes, essentielles pour les composites polymères à surface irrégulière. Après la cryofracture, les échantillons ont été montés pour l'analyse en microscopie électronique à balayage (MEB), en ciblant les zones les plus représentatives de la morphologie du matériau. Le MEB permet d'obtenir des informations précises sur la répartition des particules de WO₃ au sein de la matrice de PLA. La distribution de la taille des pores a été déterminée à l'aide du logiciel Image J version 1.49. La microanalyse chimique de la zone observée a été déterminée avec un spectromètre X à dispersion d'énergie (EDX).

2.4.5. Mesures Rhéologiques

La rhéologie est la science qui étudie le comportement des matériaux sous l'effet de déformations et de contraintes, en particulier leur écoulement et leur déformation. Elle englobe l'analyse des propriétés mécaniques des solides, liquides et matériaux intermédiaires.

Pour caractériser le comportement viscoélastique des matériaux les principaux paramètres utilisés sont :

2.4.5.1. Module de stockage (G')

La fonction G' correspond à la composante élastique de la réponse mécanique d'un matériau viscoélastique soumis à une contrainte oscillatoire. Elle évalue l'énergie élastiquement stockée (et récupérable) dans le matériau lors de chaque cycle de déformation. Un matériau présentant un G' élevé a une composante élastique dominante et se comporte davantage comme un solide.

2.4.5.2. Module de perte (G'')

La fonction G'' représente la composante visqueuse de la réponse mécanique du matériau. Elle mesure l'énergie dissipée sous forme de chaleur par le matériau lors de chaque

cycle de déformation. Un matériau avec un G'' élevé a une composante visqueuse dominante et se comporte davantage comme un fluide.

2.4.5.3. Viscosité complexe (η^*)

La viscosité complexe est une mesure dynamique de la viscosité du matériau dans des conditions oscillatoires. Elle représente la résistance globale du matériau à l'écoulement sous une contrainte oscillatoire.

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \text{ -----(4)}$$

Où : $G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2}$ est le module complexe (résultante des contributions élastique et visqueuse).

ω : Fréquence angulaire de la déformation oscillatoire.

Des mesures rhéologiques dynamiques ont été réalisées sur nos échantillons à l'aide d'un rhéomètre à déformation imposée (MCR302, Anton Paar GmbH, Graz, Autriche) avec une géométrie cône-plan pour évaluer les propriétés viscoélastiques des gels de nanocomposite PLA/WO₃. Les échantillons, préparés en mélangeant le PLA et le WO₃ en solution pour former un gel, ont été déposés sur un système cône-plan de 60 mm de diamètre (angle de 1°) avec une épaisseur de 0,125 µm afin de minimiser les effets de bord. Des précautions ont été prises pour éviter la formation de bulles d'air lors du chargement, et un piège à solvant a été utilisé pour minimiser l'évaporation du solvant pendant le cisaillement. Un balayage en déformation dynamique entre (0,01 % et 100 %) à 1 Hz a été effectué pour déterminer la région viscoélastique linéaire (LVR), suivi de tests de balayage de fréquence (de 100 Hz à 0.01 Hz) effectués à une contrainte de 0,1 % dans la région viscoélastique linéaire (LVR). Toutes les mesures ont été réalisées à 37 °C à l'aide d'un système de chauffage Peltier pour garantir un contrôle précis de la température. Les modules de stockage (G'), de perte (G'') et la viscosité complexe (η^*) ont été enregistrés, et chaque échantillon a été testé en triplicat pour assurer la reproductibilité des résultats. Cette méthode, incluant une manipulation soignée des échantillons, un réglage précis de l'écart et une gestion appropriée du solvant, garantit la fiabilité et la reproductibilité des données rhéologiques.

2.4.6. Analyse Thermique

2.4.6.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui permet de mesurer la masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à des fluctuations de température. Pour cela, un échantillon de quelques mg est placé dans un appareil qui dispose d'une balance de haute précision. Ces quelques mg sont placés dans un creuset sur la canne de mesure qui est ensuite placée dans un four dans lequel circule un gaz (azote, argon, air, oxygène, etc).

L'analyse ATG a été réalisée à l'aide d'un appareil Q500 (TA Instruments, New Castle, DE, États-Unis) pour évaluer la stabilité thermique des films. Environ 5 mg de chaque échantillon ont été chauffés de la température ambiante à 700 °C à un taux de chauffe de 10 °C/min sous un flux de gaz d'azote de 60 ml/min.

2.4.6.2. La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La DSC (Differential Scanning Calorimetry ou analyse calorimétrique différentielle) est une technique analytique utilisée pour étudier les propriétés thermiques des matériaux. Elle mesure les différences de flux de chaleur entre un échantillon et une référence (Un matériau inerte) lorsqu'ils sont soumis à une variation contrôlée de température. Elle détecte les variations de chaleur associées à des transitions thermiques, telles que les changements de phase ou les réactions chimiques.

Cette technique permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) des polymères ; les températures de fusion (T_f) et de cristallisation (T_c) et les enthalpies de réaction, pour connaître les taux de réticulation de certains polymères.

L'analyse DSC a été effectuée avec un DSC Q20 (TA Instruments, New Castle, DE, États-Unis) pour analyser les transitions thermiques des nanocomposites PLA/WO₃. Le programme utilisé pour cette analyse est résumé comme suit :

Un chauffage rapide jusqu'à 200 °C a été effectué, suivi d'un palier isotherme de 5 minutes à cette température afin d'éliminer les éventuelles traces d'humidité. L'échantillon a ensuite été refroidi à une vitesse de 10 °C/min jusqu'à 20 °C, dans le but de déterminer la température de cristallisation ainsi que l'enthalpie de cristallisation. Après un second palier isotherme de 5 minutes à 20 °C, un nouveau chauffage jusqu'à 200 °C, à la même vitesse de 10 °C/min, a été réalisé pour évaluer la température de transition vitreuse, la température de fusion et l'enthalpie de fusion tout en maintenant un flux d'azote de 40 ml/min. Les thermogrammes DSC ont fourni des informations sur les transitions thermiques des matériaux.

Les enthalpies de cristallisation et de fusion sont calculées à partir des aires sous les pics thermiques de la courbe DSC.

Le taux de cristallisation a été calculé à l'aide de l'Équation (4) [5]

$$\chi(\%) = \frac{\Delta H_f}{(1 - W_{tf}) \cdot \Delta H^{\circ}_f} \text{-----}(5)$$

Où : ΔH_f représente l'enthalpie de fusion mesurée et W_{tf} est la fraction massique des particules de WO₃ dans le nanocomposite [139].

ΔH°_f : Enthalpie de fusion théorique d'un polymère 100 % cristallin. Pour le PLA, $\Delta H^{\circ}_f = 93,6$ J/g [139].

2.4.7. Activité antimicrobienne

L'activité antimicrobienne des nanoparticules WO₃ ainsi que des nanocomposites PLA/WO₃ a été évaluée par la méthode de diffusion sur disque en milieu aga selon les protocoles décrits dans la littérature [140, 141]. Les tests ont été effectués contre les bactéries *Staphylococcus aureus* (ATCC 25923) (bactérie Gram-positive), *Escherichia coli* (ATCC 25922) (bactérie Gram-négative) et la souche fongique *Candida albicans* (ATCC 10231). Les cultures microbiennes ont été fraîchement préparées : le champignon a été cultivé sur de milieu agar Sabouraud à 25 °C pendant 48 h, tandis que les souches bactériennes ont été cultivées sur milieu agar nutritif à 37 °C pendant 24 h. Les suspensions bactériennes ont été ajustées à une concentration de 10⁶ CFU/ml (Colony-Forming Unit/ml) [9].

Un volume de 5 mL de bouillon Brain Heart Infusion (BHIB) a été mélangé avec 0,1 g de nanocomposites PLA/WO₃, de PLA pur, ou de nanoparticules de WO₃. À titre de témoins, un film de PLA (0,1 g) ainsi qu'une suspension de WO₃ à une concentration de 100 µg/mL (100 µL) ont été utilisés. Les suspensions microbiennes ont étéensemencées sur des boîtes de Pétri contenant respectivement de la gélose nutritive (pour les bactéries) et de l'agar Sabouraud (pour *Candida albicans*). Des disques stériles de 6 mm de diamètre, préalablement imbibés des différentes solutions testées, ont été déposés à la surface des milieux de culture à l'aide de pinces stériles. L'incubation a été effectuée à 37 °C pendant 24 heures pour les souches bactériennes,

et à 25 °C pendant 48 heures pour la souche fongique. L'activité antimicrobienne a été évaluée en mesurant le diamètre des zones d'inhibition formées autour des disques. Chaque essai a été réalisé en double afin d'assurer la fiabilité et la reproductibilité des résultats.

REFERENCES

- [1] Hong, R., Pan, T., Qian, J., and Li, H. "Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles". *Chemical Engineering Journal*, v. 119, n° 2-3, (2006), 71-81.
- [2] Loued, W., Wéry, J., Dorlando, A., and Alimi, K. "A combined study based on experimental analyses and theoretical calculations on properties of poly (lactic acid) under annealing treatment". *Journal of Molecular Structure*, v.1081, (2015), 486-493.
- [3] Patel, K. J., Panchal, C. J., Kheraj, V. A., and Desai, M. S. "Growth, structural, electrical and optical properties of the thermally evaporated tungsten trioxide (WO₃) thin films". *Materials Chemistry and physics*, v. 114, no 1, (2009), 475-478.
- [4] González-Borrero, P. P., Sato, F., Medina, A. N., Baesso, M. L., Bento, A. C., Baldissera, G., and Ferreira da Silva, A. "Optical band-gap determination of nanostructured WO₃ film". *Applied Physics Letters*, v. 96, no 6, (2010).
- [5] Yakdoumi, F. Z., Hadj-Hamou, A. S., Rahoui, N., Rahman, M. M., and Abetz, V. "Polylactic acid nanocomposites containing functionalized multiwalled carbon nanotubes as antimicrobial packaging materials". *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 213, (2022), 55-69.
- [6] Ahmed, J., Arfat, Y. A., Castro-Aguirre, E., and Auras, R. "Mechanical, structural and thermal properties of Ag–Cu and ZnO reinforced polylactide nanocomposite films". *International journal of biological macromolecules*, v. 86, (2016), 885-892.
- [7] Shafiee Nasab, M., Tabari, M., and Bidarigh, S. "Antifungal activity of nano-composite films based on Poly Lactic Acid". *Nanomedicine Research Journal*, v. 4, n°3, (2019), 186-192.
- [8] Arshad, M., Ehtisham-ul-Haque, S., Bilal, M., Ahmad, N., Ahmad, A., Abbas, M... and Iqbal, M. "Synthesis and characterization of Zn doped WO₃ nanoparticles: photocatalytic, antifungal and antibacterial activities evaluation". *Materials Research Express*, v.7, n°1, (2020), 015407.
- [9] Ying, Y. L., Pung, S. Y., Sreekantan, S., Yee, Y. F., Ong, M. T., and Pung, Y. F. "Structural and antibacterial properties of WO₃/ZnO hybrid particles against pathogenic bacteria". *Materials Today: Proceedings*, v. 17, (2019), 1008-1017.

CHAPITRE 3

Etude des nanocomposites à base de PLA renforcés par des nanoparticules d'oxyde de tungstène (PLA/WO₃)

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, on va présenter les résultats obtenus en termes de caractérisation des nanocharges utilisées (WO₃) dans notre étude (nano-rodé de l'oxyde de tungstène) seront présentés. Ainsi que les nanocomposites PLA/WO₃ ont été préparé à différente concentration massique de WO₃ par la méthode de mélangeage en solution-coulée et évaporation du solvant. Les nanocomposites préparés sont caractérisés par différentes techniques afin d'évaluer l'impact des nanocharges sur les propriétés physico-chimiques du nouveau matériau.

3.2. Caractérisation des nanoparticules WO₃

Dans cette partie, l'ensemble des résultats obtenus sur la poudre de trioxyde de tungstène (WO₃) après un traitement à l'éthanol pendant 1 heure à 60 °C sera présenté.

3.2.1. Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) des particules WO₃, illustré dans la Figure 3.1, met en évidence une série de pics bien définis aux positions 2θ de 23,06°, 23,56°, 24,20°, 26,55°, 28,72°, 34,11°, 35,51°, 41,78°, 47,20°, 49,88° et 55,70°. Ces pics correspondent respectivement aux plans cristallographiques (002), (020), (200), (120), (112), (022), (202), (122), (222), (320), (040), (440) et (620) de la phase monoclinique du WO₃ [1, 2], conformément aux données de la fiche JCPDS N°. 71-0131. La présence de ces pics nets confirme la haute cristallinité des particules WO₃, et l'absence de tout signal supplémentaire dans le spectre DRX indique la formation d'une phase pure de WO₃, sans traces d'impuretés ni de phases secondaires. L'analyse du pic de diffraction le plus intense, observé à $2\theta = 24,20^\circ$ et associé au plan cristallin (200), a permis d'estimer une taille moyenne des cristallites de 20,7 nm à l'aide de l'équation de Scherrer. Le taux de cristallinité global, quant à lui, a été déterminé par intégration des aires sous les pics cristallins et amorphes, et s'élève à 96,9 %.

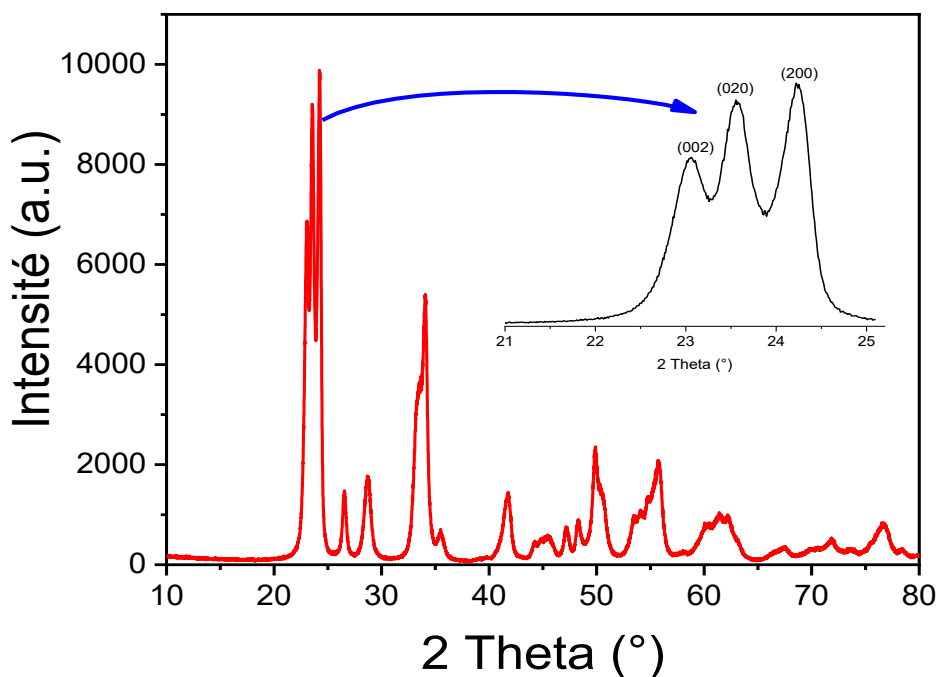


Figure 3.1: Spectre DRX des nanoparticules de WO₃

3.2.2 Spectroscopie infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)

La Figure 3.2 présente le spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) des nanoparticules de WO₃. La bande observée autour de 3444 cm⁻¹ est attribuée à l'étirement des liaisons O-H, lié à l'eau adsorbée à la surface des particules de WO₃. Le pic situé à 1627 cm⁻¹ correspond au mode de flexion H-O-H des molécules d'eau [2]. Par ailleurs, la bande à 964 cm⁻¹ est caractéristique des vibrations d'étirement asymétriques des liaisons W=O [3, 4]. Enfin, les pics étroits situés entre 740 et 817 cm⁻¹ sont associés aux vibrations d'étirement des liaisons W-O-W et O-W-O, correspondant respectivement à l'oxygène pontant et aux interactions tungstène-oxygène [4, 5].

Ces observations confirment la présence des modes vibrationnels caractéristiques du WO₃, reflétant sa structure chimique et attestant de la pureté et de l'intégrité des nanoparticules analysées.

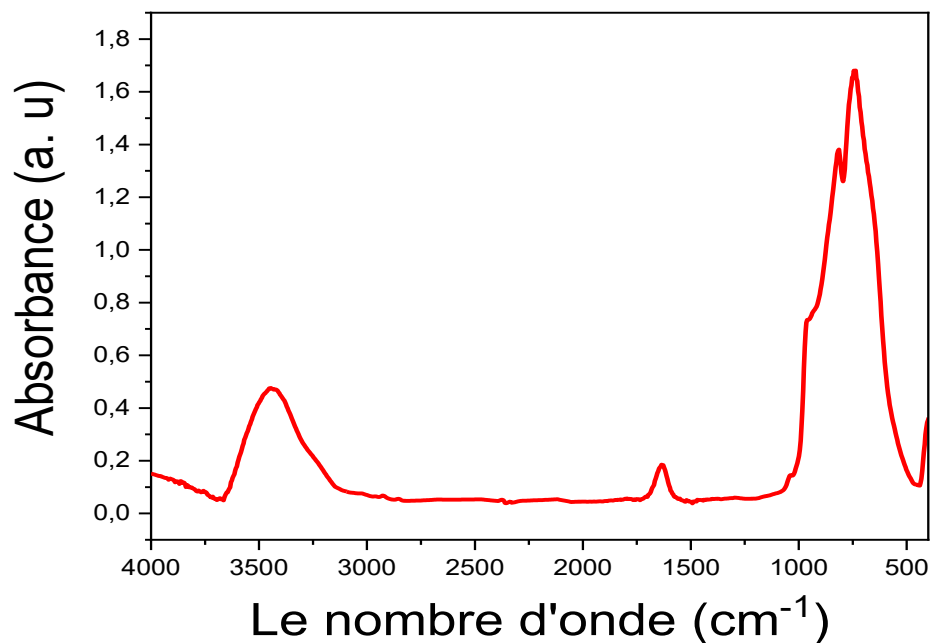


Figure 3.2 : Spectre FTIR des nanoparticules de WO₃

3.2.3. Microscopie électronique à balayage des nanocharges WO₃

La Figure 3.3 met en évidence la morphologie des particules WO₃ après dissolution dans l'éthanol pendant 1h et 60°C, caractérisée par une structure remarquable. La poudre de WO₃ est constituée d'agglomérats compacts de particules en forme d'oursins, d'un diamètre moyen d'environ 0,5 μm , en accord avec des observations antérieures [6]. Ces agglomérats résultent de l'assemblage dense de nanotiges, dont la largeur moyenne est de 24 nm avec un facteur de forme (longueur/diamètre), L/d) de 8.

Cette organisation en nanotiges confère aux nanoparticules de WO₃ une grande surface spécifique, favorisant ainsi les interactions avec la matrice polymère environnante. Cette morphologie particulière joue un rôle essentiel dans l'amélioration des propriétés mécaniques des nanocomposites polymériques, en particulier pour des applications nécessitant des performances optimisées [7]. Ces résultats démontrent l'influence déterminante de la structure des particules sur les propriétés fonctionnelles des matériaux composites, soulignant leur fort potentiel pour des applications avancées.

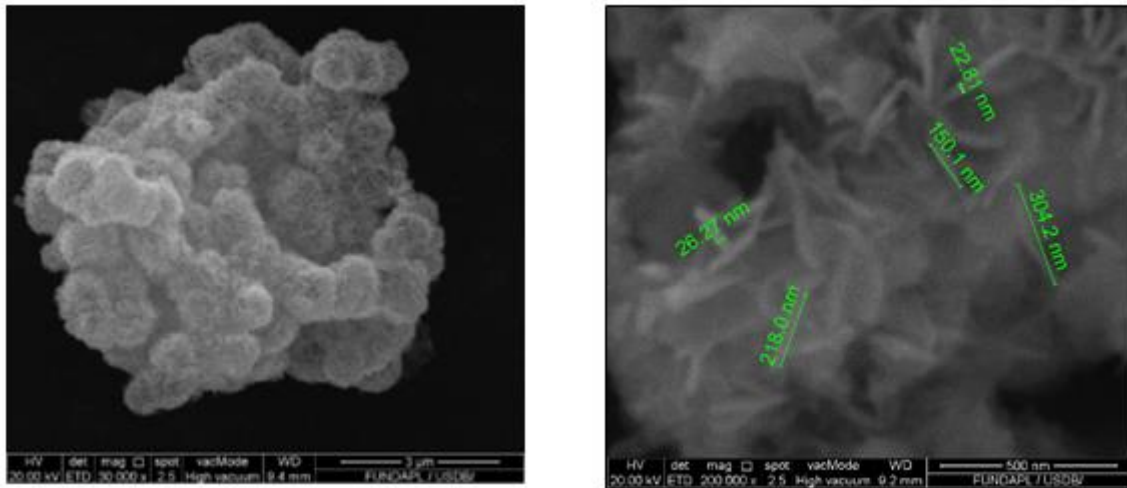


Figure 3.3: Micrographes MEB des particules de WO₃ à différents agrandissements (x 30000 et x 200000)

L'analyse par microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie dispersive en énergie (MEB-EDX), présentée dans la Figure 3.4, confirme la haute pureté des nanoparticules de WO₃. Le spectre EDX montre des pics caractéristiques du tungstène (W) à 1,7 keV et 8,4 keV, ainsi qu'un pic attribué à l'oxygène (O) à 0,5 keV. L'analyse quantitative révèle une composition massique de 75,3 % en tungstène et 24,7 % en oxygène, en accord parfait avec la stoechiométrie théorique du WO₃. Aucun élément supplémentaire n'a été détecté, confirmant l'absence d'impuretés dans l'échantillon.

Cette pureté élevée constitue un facteur essentiel pour assurer l'intégrité et les performances des nanocomposites PLA/WO₃. Elle garantit une interaction optimale entre les nanocharges de WO₃ et la matrice polymère, contribuant ainsi à des améliorations significatives des propriétés structurales et fonctionnelles.

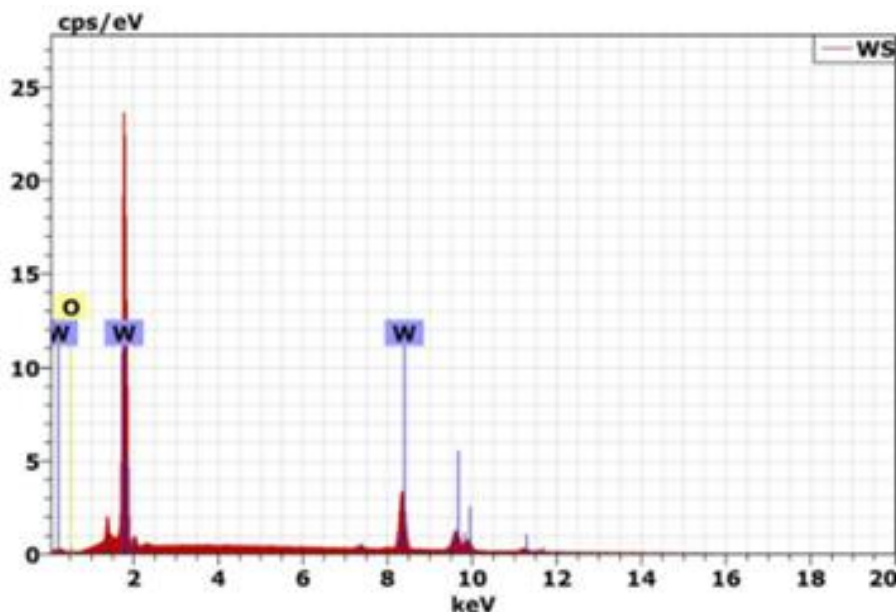


Figure 3.4 : Spectre EDX des nanoparticules de WO₃

3.3. Caractérisation des nanocomposites PLA/WO₃

3.3.1 Diffraction des rayons X des nanocomposites

La figure 3.5 présente les spectres DRX des échantillons de PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃ contenant différentes concentrations de WO₃ (0, 1, 3, 5 et 7 % en poids). Le spectre DRX du PLA pur révèle une large bande centrée à $2\theta = 15,3^\circ$ représentant la partie amorphe ainsi qu'un pic cristallin de faible intensité à $2\theta = 31,7^\circ$, ce qui met en évidence la nature semi-cristalline du PLA [8, 9]. Le pic amorphe est attribué aux régions désordonnées des chaînes polymériques du PLA, tandis que le pic cristallin est associé aux zones ordonnées de la structure polymérique.

Les spectres DRX des nanocomposites PLA/WO₃ révèlent la présence des pics caractéristiques du PLA, accompagnés des principaux pics de diffraction du WO₃. Ces derniers apparaissent aux positions 2θ de $23,06^\circ$, $23,56^\circ$, $24,20^\circ$, $26,55^\circ$, $34,11^\circ$ et $35,51^\circ$, correspondant respectivement aux plans cristallographiques (002), (020), (200), (120), (022) et (202) de la phase monoclinique du WO₃, conformément à la base de données JCPDS No. 71-0131. L'intégration des nanoparticules dans la matrice polymère favorise la nucléation et améliore l'alignement des chaînes polymériques, entraînant une légère augmentation de l'intensité des pics cristallins. Toutefois, cette modification de la cristallinité reste minimale. Les particules de WO₃, présentant une morphologie en forme d'oursins, agissent comme sites de nucléation, mais

leur influence sur la cristallinité globale du PLA reste limitée. Ces résultats sont cohérents avec des observations rapportées dans des systèmes polymère-charge similaires [9, 10].

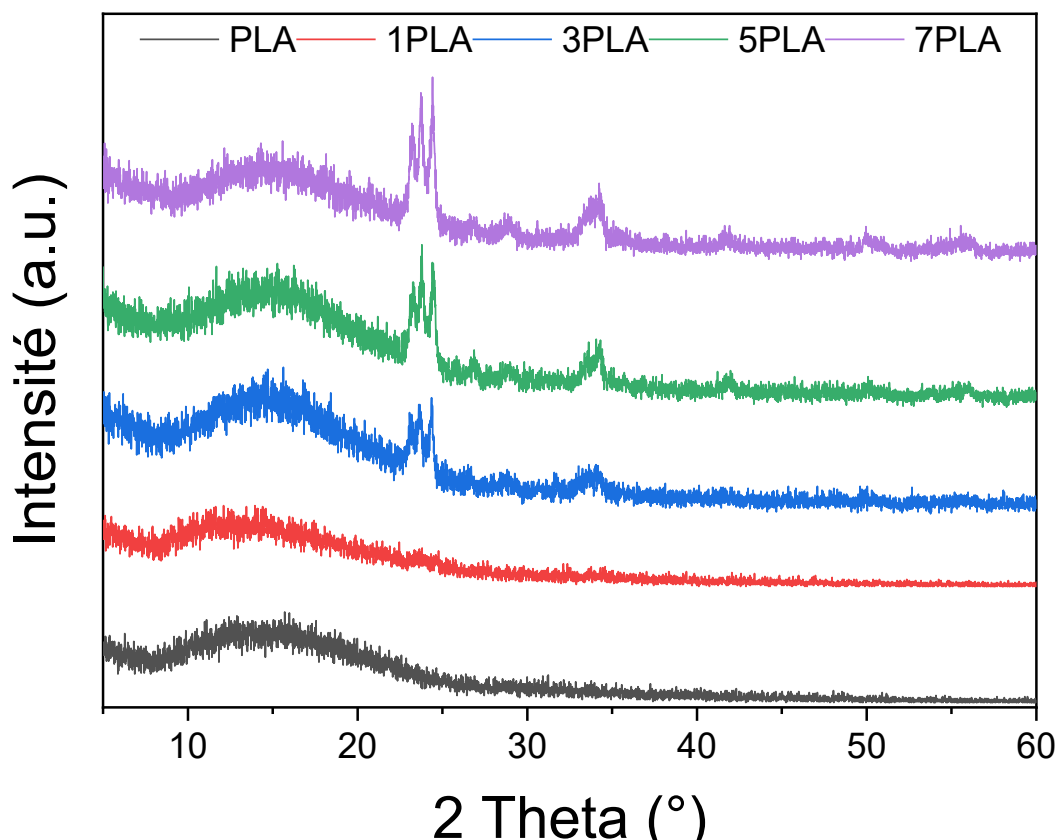


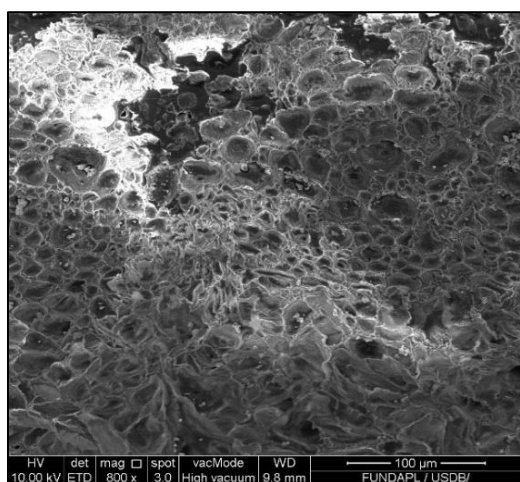
Figure 3.5 : Spectre DRX du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃ (1, 3, 5 et 7% en poids de WO₃)

3.3.2 Evolution de la morphologie des nanocomposites PLA/WO₃

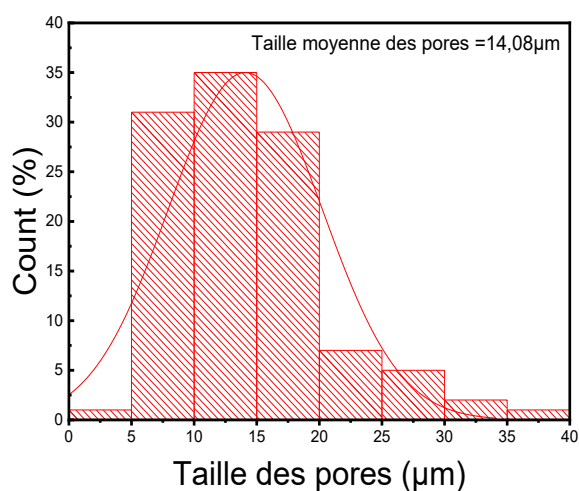
L'analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) a été réalisée à la fois en surface des films et sur des coupes transversales (en cryo-fracturation) afin d'examiner leur morphologie et leur structure interne. Cette technique permet une visualisation parfaite de la morphologie interne de l'échantillon.

La Figure 3.6 illustre l'évolution de la structure interne des nanocomposites PLA/WO₃ en fonction des différentes concentrations des nanocharges WO₃. Les images en microscopie électronique à balayage (MEB) en coupe transversale révèlent une morphologie en nid d'abeille dans l'ensemble des échantillons, qui s'accroît avec l'augmentation de la teneur en WO₃, en passant de 1 % à 7 % en poids. Cette variation de concentration entraîne une augmentation de la taille moyenne des pores de 14,8 µm à 24,92 µm, en adoptant une forme circulaire (Figures

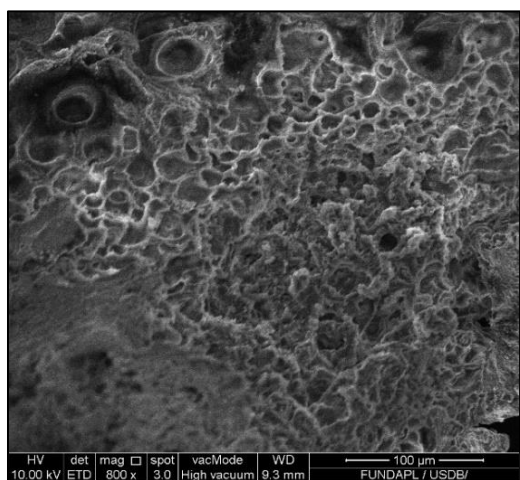
3.6 b, d, f, h) et (Tableau 3.1). Ces observations suggèrent que les particules de WO₃ agissent comme des modificateurs structuraux, perturbant l'agencement des chaînes polymériques et favorisant la formation de vides plus larges au sein de la matrice. Par ailleurs, les images à fort grossissement montrent que les particules de WO₃, caractérisées par une morphologie en forme d'oursin, ont tendance à s'agglomérer à l'intérieur de ces pores, avec une agglomération plus marquée aux concentrations élevées. Ces modifications morphologiques influencent significativement les propriétés mécaniques des nanocomposites, en améliorant notamment leur résistance à la traction et leur élasticité [11]. De plus, l'augmentation de la porosité et de la surface spécifique rend ces matériaux particulièrement adaptés aux applications de filtration et de catalyse [12].



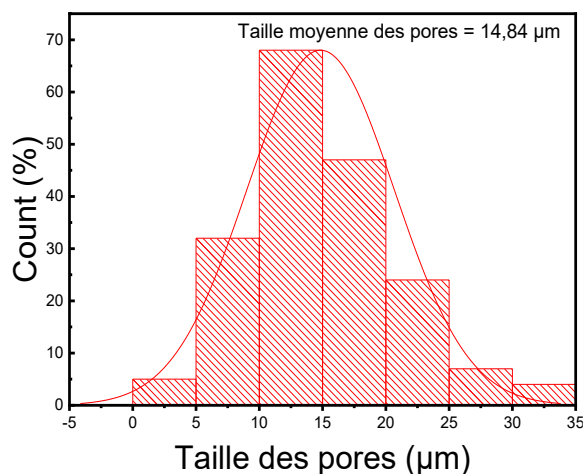
(a)



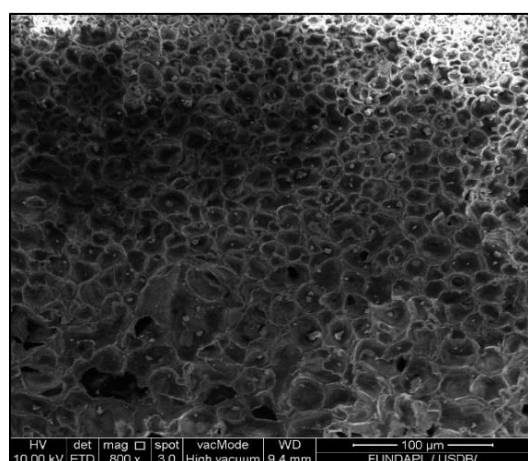
(b)



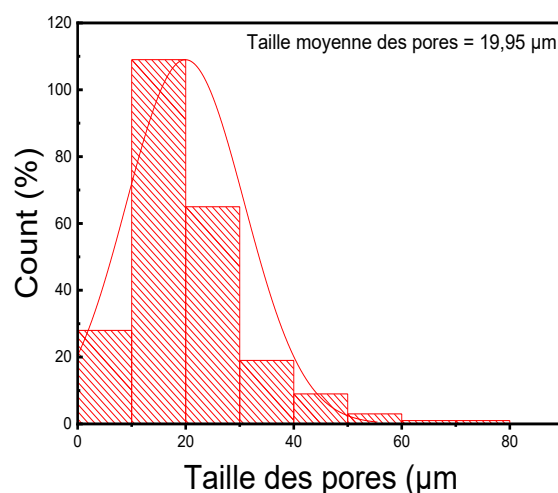
(c)



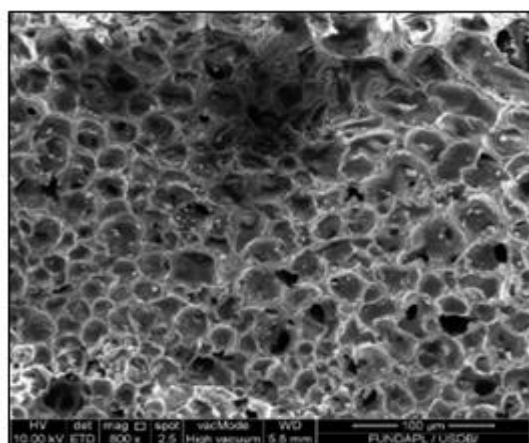
(d)



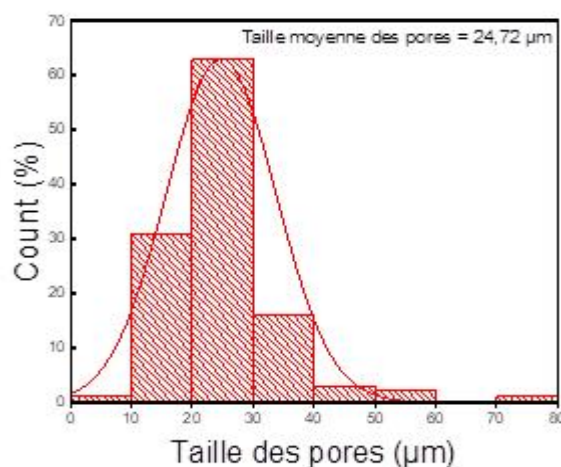
(e)



(f)



(g)



(h)

Figure 3.6 : Micrographes MEB des nanocomposites PL/WO₃ en fonction de la concentration de WO₃ (1, 3, 5, et 7%). Coupe transversale (a, c, e, et g), distribution des tailles des pores (b, d, f, et h)

Tableau 3.1 : Résultats du traitement des micrographes du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃ par logiciel Image j

Échantillon	WO ₃ % en poids	Diamètre moyen des pores (µm)	Aire moyenne des pores (µm ²)
PLA	0	Sans pore	Sans pore
1PLA	1	14.1±1.0	4.17±0.5
3PLA	3	14.8±1.2	5.59±0.6
5PLA	5	19.9±1.5	7.40±0.7
7PLA	7	24.9±1.8	9.22±0.8

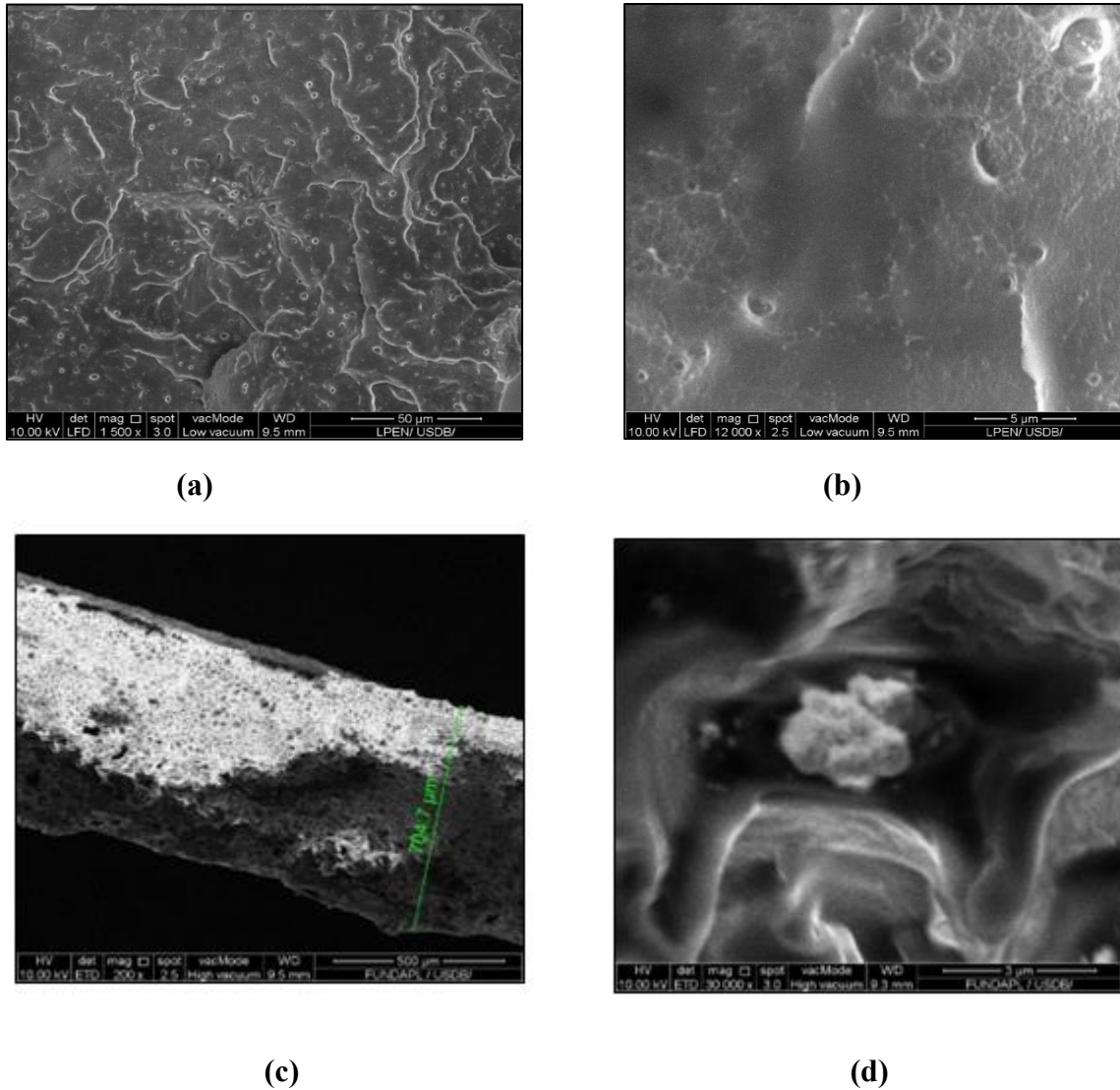
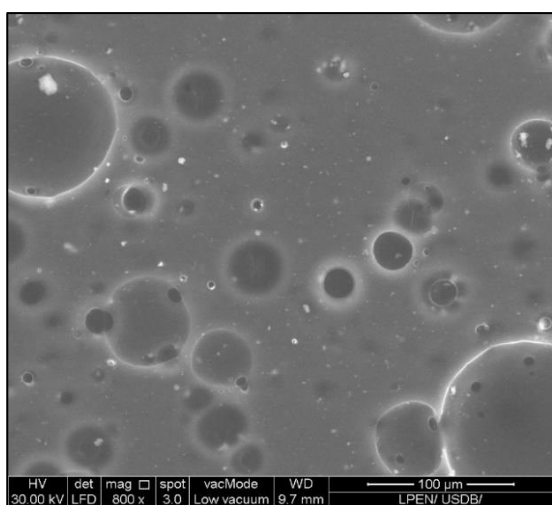


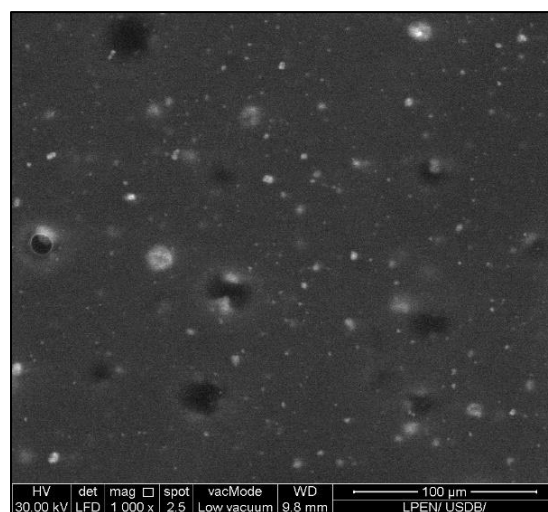
Figure 3.7 : Images MEB de coupe transversale illustrant la morphologie de PLA pur (a, b) et PLA/WO₃ avec une charge de 3% en poids (c, d) à différents agrandissements

La Figure 3.7 illustre la comparaison entre le PLA pur, obtenu par moulage en solution, avec des nanocomposites PLA/WO₃ contenant 3 % en poids de particules de WO₃. Le PLA pur présente une surface lisse, tandis que l'incorporation des particules de WO₃ induit l'apparition d'une structure en nid d'abeille, ce qui est cohérent avec des charges plus élevées en WO₃. Ces particules perturbent la matrice polymère en générant des vides. À fort grossissement, elles apparaissent sous forme d'agrégats localisés dans les pores, visant à minimiser l'énergie de surface du système. La distribution homogène des pores, couplée à des interactions fortes entre la matrice PLA et les particules de WO₃, conduit à la formation d'un réseau poreux stable. Ce comportement est similaire à celui observé dans les nanofillers ZIF-67, où une concentration accrue de charges entraîne une modification structurale et une expansion des pores [13].

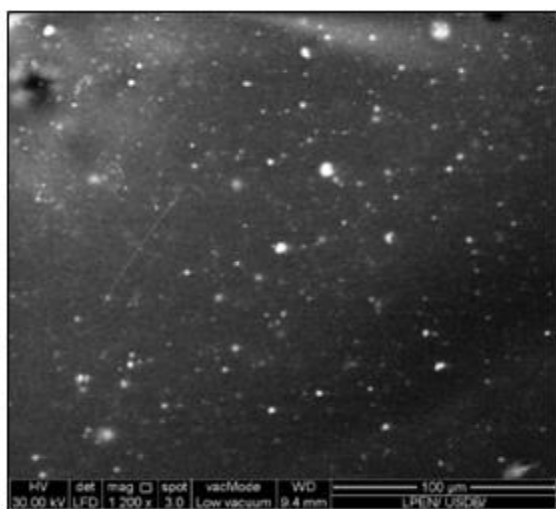
L'analyse MEB en surface des films PLA/WO₃ (figure 3.8) révèle une morphologie relativement homogène avec une dispersion satisfaisante des particules de WO₃ dans la matrice polymère. Toutefois, à des concentrations élevées, une légère agglomération des nanoparticules est observée, ce qui peut influencer les propriétés du matériau. La surface des films montre une rugosité modérée, indiquant une bonne interaction entre le PLA et le WO₃. Aucune fissure significative n'a été détectée, suggérant une bonne adhésion et compatibilité entre les deux phases. Ces résultats sont en accord avec les observations rapportées par Chanklom et al. [14], en élaborant des films PLA/TiO₂.



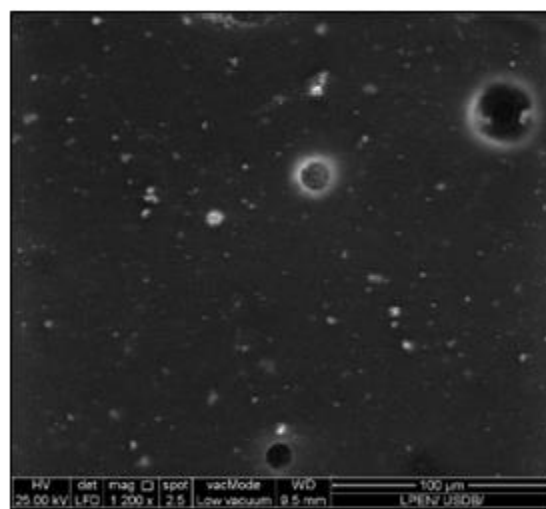
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3.8 : Images MEB des films PLA/WO₃ : (a) 1PLA, (b) 3PLA, (c) 5PLA, (d) 7PLA

3.3.3. Spectroscopie infrarouges à transformée de Fourier (FTIR)

La figure 3.9 présente les spectres FTIR du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃, mettant en évidence l'interaction entre la matrice polymère et les nanoparticules de WO₃. Le spectre FTIR du PLA pur montre des pics caractéristiques à 2939 et 2999 cm⁻¹, associés aux vibrations d'étirement C-H des modes asymétriques et symétriques des groupes -CH₃ et -CH [157]. Les bandes situées à 1454, 1362, 1185, 1089 et 1757 cm⁻¹ correspondent respectivement aux vibrations d'étirement du groupe CH₃, à la déformation de la liaison C-H, à l'étirement des liaisons C-O et O-C=O. Le pic prononcé observé à 1757 cm⁻¹ est attribué à l'étirement de la liaison C=O [16, 17].

Pour les nanocomposites PLA/WO₃, aucun nouveau pic n'est apparu, ce qui indique l'absence de formation de liaisons chimiques entre la matrice PLA et les nanoparticules de WO₃. Ce constat suggère que les interactions entre le PLA et les nanoparticules de WO₃ sont principalement de nature physique, plutôt que chimique [18, 19, 20]. En dépit de l'absence de nouvelles liaisons chimiques, les spectres montrent une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption existantes, indiquant une incorporation efficace des particules de WO₃ dans la matrice PLA. Cette incorporation améliore la densité et l'uniformité de la matrice [163]. Les légers décalages des pics d'absorption peuvent refléter des interactions affectant la mobilité des chaînes de PLA, mais l'absence de liaisons chimiques plus fortes limite les améliorations potentielles des propriétés thermiques et barrières [22]. La spectroscopie FTIR a confirmé l'évaporation complète du solvant des films, en l'absence de tout pic résiduel, assurant ainsi la formation de films nanocomposites solides et homogènes.

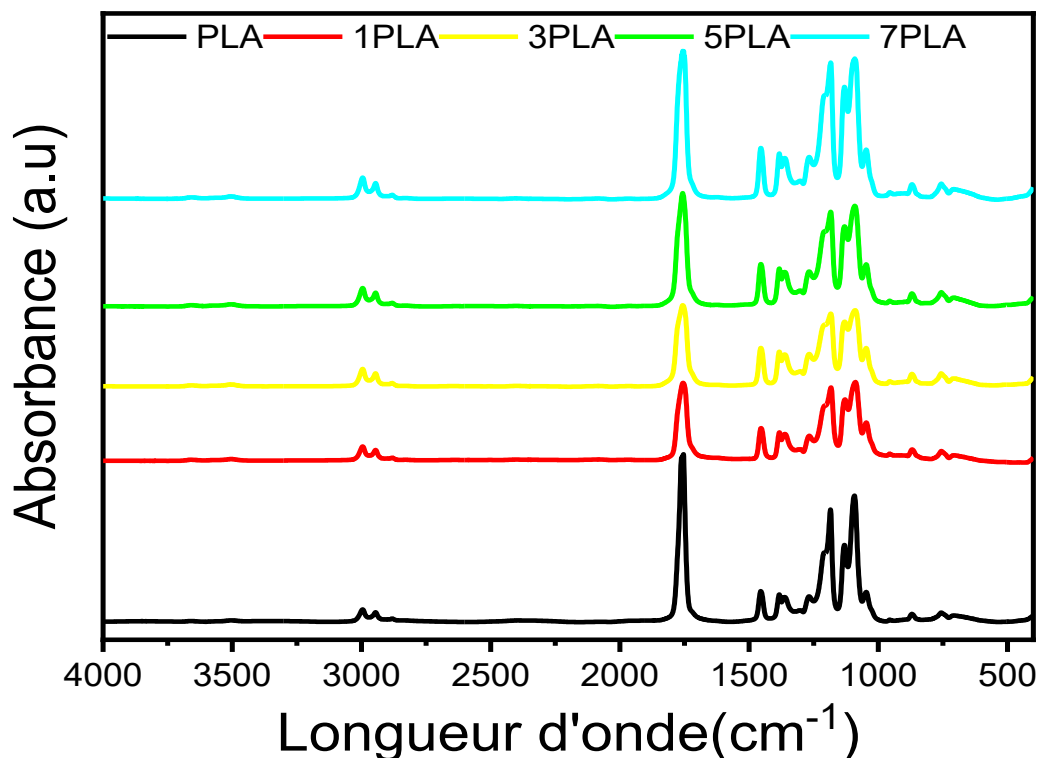


Figure 3.9 : Spectre FTIR du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃

3.3.4 Spectroscopie UV-visible des nanocomposites PLA/WO₃

Les capacités d'absorption des rayonnements UV et de blocage UV des nanocomposites PLA/WO₃ sont cruciales pour des applications où la sensibilité à la lumière pourrait compromettre la durée de conservation et la qualité des produits [23]. L'incorporation des nanoparticules de WO₃ dans la matrice PLA modifie de manière significative les propriétés optiques des nanocomposites, comme le montre la (figure 3.10 (a)). L'ajout de nanoparticules de WO₃ entraîne une diminution notable de la transmittance UV-Visible des nanocomposites par rapport au PLA pur. Cette réduction est principalement due à l'amélioration de la diffusion et de l'absorption de la lumière par les nanoparticules de WO₃, ce qui entraîne une diminution de la transparence. À une longueur d'onde de 600 nm, le PLA pur présente une transmittance de 91 %, tandis que le nanocomposite PLA/WO₃ à 1 % en poids (1PLA) affiche une transmittance significativement réduite à 45 %. Cette baisse marquée indique une distribution efficace des nanoparticules de WO₃ dans la matrice polymère, optimisant ainsi l'efficacité de blocage de la lumière. Pour les autres nanocomposites, les valeurs de transmittance sont de 72 % pour 3PLA, 62 % pour 5PLA et 58 % pour 7PLA, illustrant une tendance à l'augmentation des capacités de blocage UV avec l'élévation de la concentration en nanoparticules (Tableau

3.2). Ce comportement peut être attribué aux propriétés structurales des nanocomposites, telles que la taille des pores et leur forme circulaire, qui influencent l'interaction entre la matrice et la lumière incidente. Par exemple, l'échantillon 1PLA présente une longueur de pore de 14,01 μm , une largeur de pore de 11,11 μm et une circularité de pore de 1,26. Ces caractéristiques contribuent probablement aux performances optimales de blocage de la lumière.

Les propriétés optiques des nanocomposites PLA/WO₃, notamment leur capacité à bloquer les rayons UV, en font d'eux des matériaux prometteurs pour des applications nécessitant une protection contre la lumière et une stabilité thermique optimisée. Les données du tableau 3.2 soulignent l'influence déterminante de la charge en particules de WO₃ ainsi que de leur répartition sur l'obtention des caractéristiques optiques recherchées. Cette corrélation met en évidence une voie d'optimisation des nanocomposites en fonction des exigences industrielles spécifiques.

Tableau 3.2 : Transmittance, pic d'absorbance et blocage des UV (%) par les échantillons PLA/WO₃ avec des teneurs en WO₃ de (0, 1, 3, 5 et 7% en poids)

Échantillon	Pic d'absorbance à (214nm)	Blocage des UV (%)	Transmittance (%) à 600nm	Energie de gap optique (eV)
PLA	1.21±1	9±1	91±2	5.39±0.05
1PLA	1.33	55±2	45±3	5.15±0.04
3PLA	1.42	28±3	72±2	5.21±0.02
5PLA	1.65	38±2	62±1	5.22±0.01
7PLA	2.11	42±2	58±1	5.21±0.03

La figure 3.10 (b) montre que l'introduction des nanoparticules de WO₃ augmente considérablement l'absorbance dans les plages visibles et UV. L'échantillon 1PLA présente une augmentation notable de 45 % de l'absorbance par rapport au PLA pur, mettant en évidence son potentiel pour protéger les produits emballés sensibles à la lumière. Les spectres montrent une hausse marquée de l'absorbance dans la région UV, en particulier entre 200 et 250 nm, ce qui reflète les capacités améliorées de blocage des rayons UV. Cela est probablement dû aux transitions π - π^* dans les groupes ester du PLA, avec la présence des particules de WO₃ qui ont modifié les interactions électroniques au sein de la matrice [24].

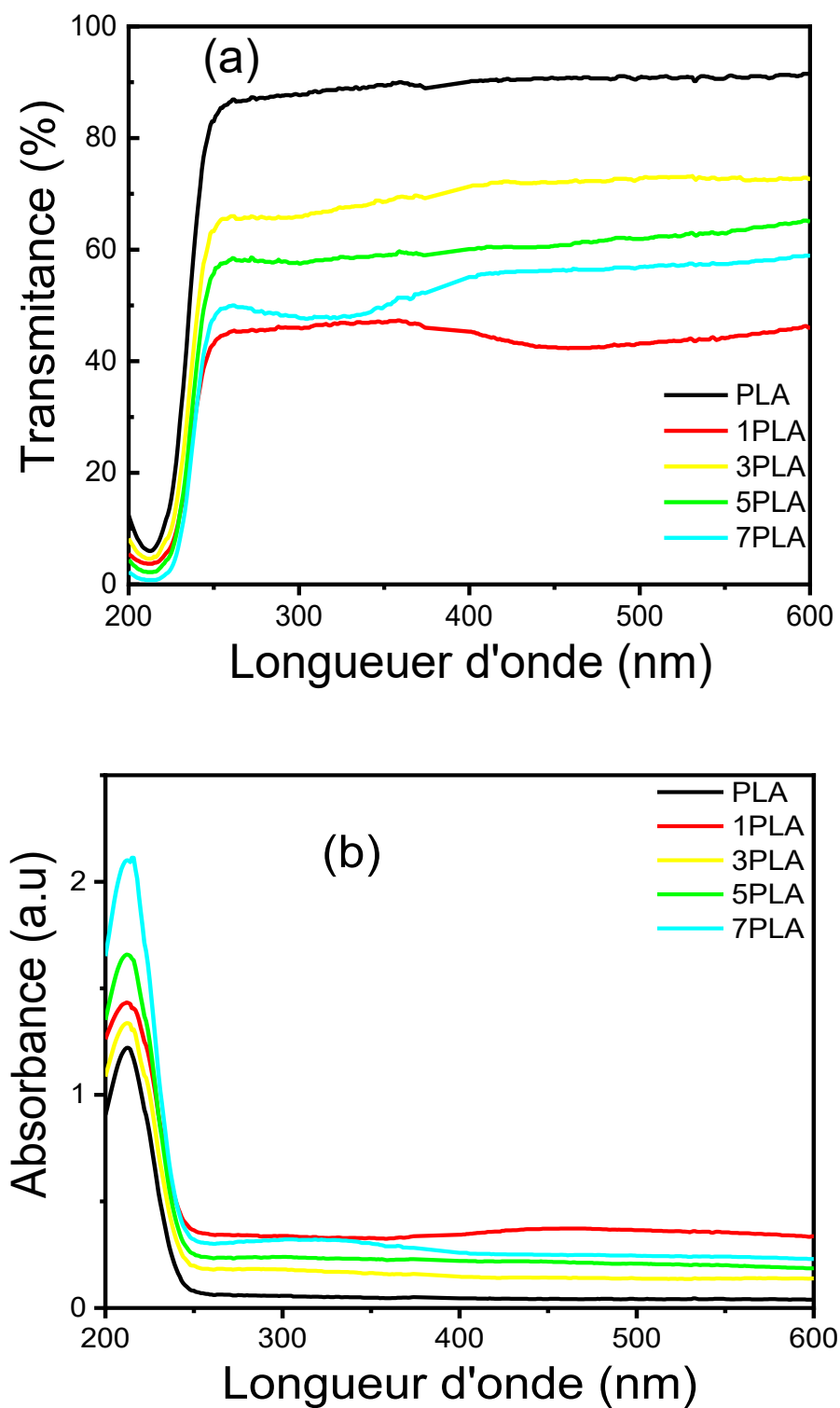


Figure 3.10 : Spectres UV-Vis du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃.

(a) : Transmittance, (b) Absorbance

Comme indiqué dans la figure 3.11, l'énergie de bande gap diminue avec l'augmentation de la teneur en particules de WO₃, passant de 5,39 eV pour le PLA pur à 5,15 eV pour le 1PLA, 5,21 eV pour 3PLA, 5,22 eV pour 5PLA et 5,21 eV pour 7PLA. La réduction de 0,2 eV observés pour les échantillons à 7 % en poids suggère un couplage électronique renforcé au sein du composite. Ce phénomène s'explique par la formation de niveaux d'énergie intermédiaires et par des interactions électroniques qui facilitent les transitions des électrons. Les nanoparticules modifient également la polarisation locale et peuvent induire des champs internes, contribuant à cette diminution du band gap. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Shanshool et al. [167], qui ont mis en évidence des diminutions similaires de l'énergie de la bande interdite dans diverses matrices polymères avec des concentrations croissantes de nanocharges.

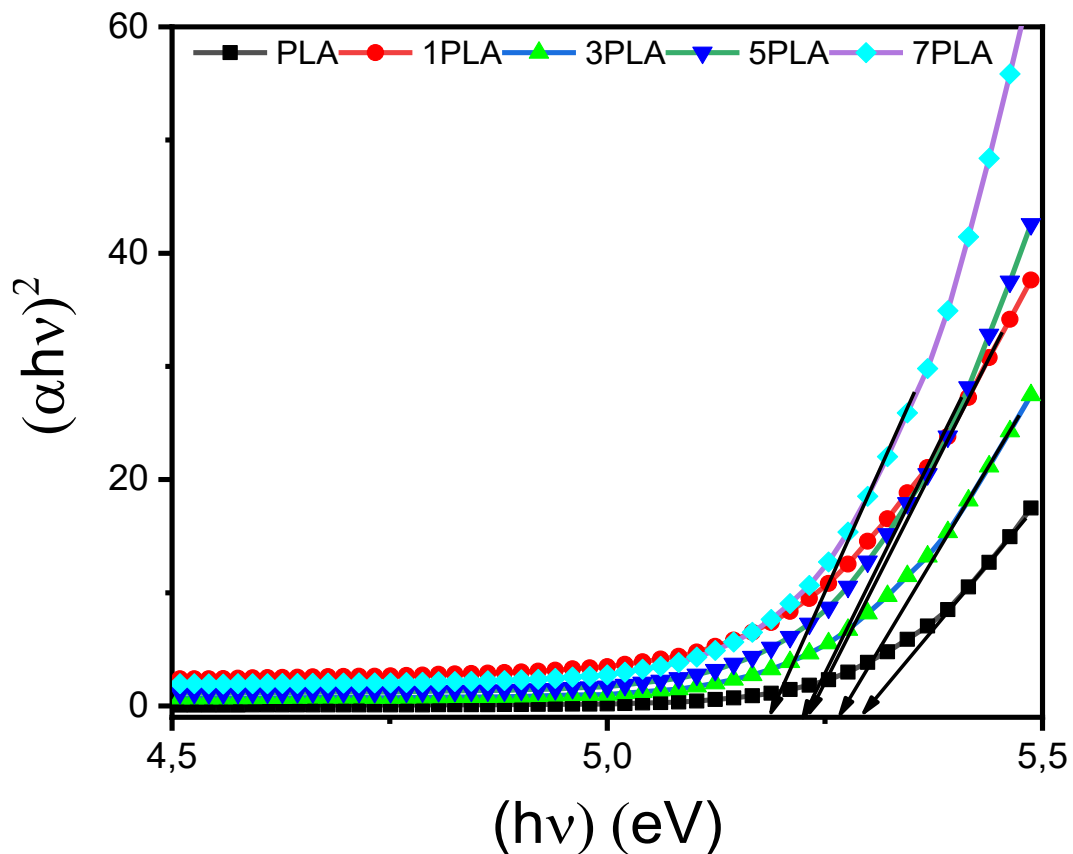


Figure 3.11 : Energie de gap optique du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃ à des teneurs de (1, 3, 5, et 7% en poids)

3.3.5. Analyse thermique des nanocomposites PLA/WO₃

3.3.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a permis d'évaluer la stabilité thermique du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃, comme le montre la figure 3.12 et le tableau 3.3. Le PLA pur subit une perte de masse initiale d'environ 4 % dans la plage de 40 à 120 °C, contre seulement 1,5 % pour les nanocomposites PLA/WO₃. Cette diminution de la perte de masse initiale dans les nanocomposites est due à leur structure poreuse, qui favorise une élimination plus efficace des solvants résiduels. La perte de masse initiale observée dans le PLA pur est probablement due à la présence de solvants résiduels issus du procédé de moulage ou à l'humidité absorbée [26].

L'ajout de nanoparticules de WO₃ améliore significativement la stabilité thermique des nanocomposites PLA. Ces nanoparticules agissent en tant qu'agents renforçant, limitant la mobilité des chaînes polymériques et jouant le rôle de barrières thermiques, ce qui ralentit le transfert de chaleur et réduit les risques de dégradation thermique [18, 19].

Une augmentation progressive de la charge en particules de WO₃ (de 1 à 5 % en poids) entraîne une élévation des températures correspondant aux pertes de masse de 5 %, 50 % et 95 % en poids, traduisant une meilleure résistance thermique. Par exemple, la température correspondant à une perte de 5 % ($T_{5\%}$) passe de 269 °C pour le PLA pur à 281–282 °C pour les nanocomposites contenant 1–5 % en poids de WO₃, mettant en évidence une nette amélioration de la stabilité thermique. Cependant, une charge excessive de WO₃ (7 % en poids) entraîne une légère diminution de $T_{5\%}$ à 268 °C, ce qui suggère qu'une surcharge en WO₃ peut compromettre la stabilité thermique. Une tendance similaire est observée pour les valeurs de $T_{50\%}$, qui passent de 322 °C pour le PLA pur à 304 °C pour les nanocomposites contenant 7 % en poids de WO₃, indiquant que des concentrations élevées de WO₃ pourraient catalyser la dégradation en introduisant des défauts par agrégation.

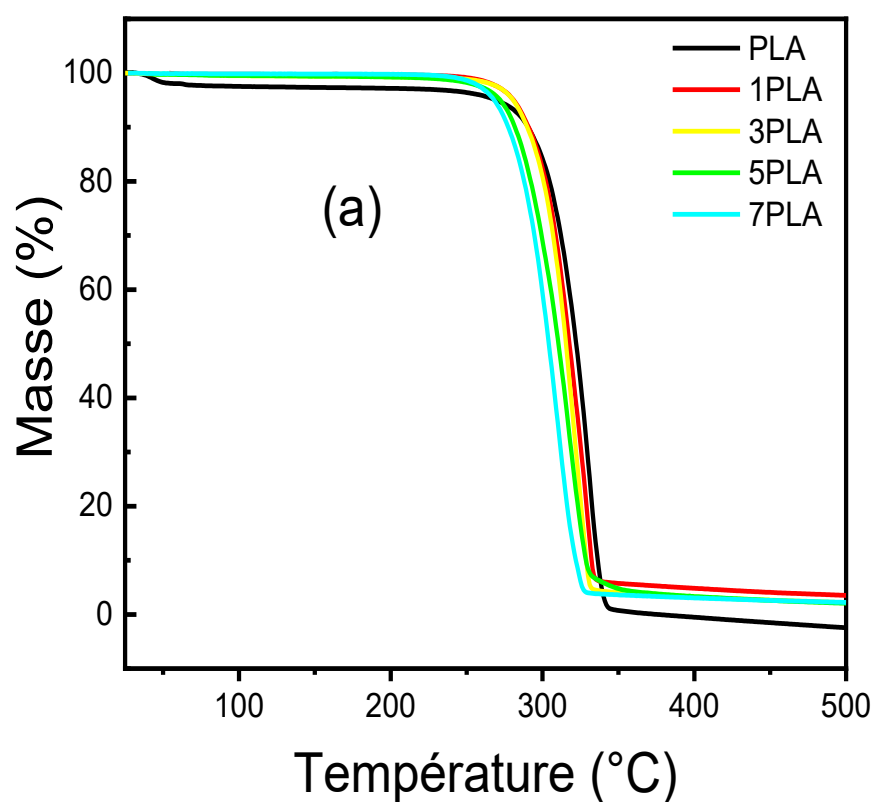
La température finale de dégradation ($T_{95\%}$) et la température correspondant au taux maximal de dégradation ($T_{\max}$) suivent également cette tendance. L'ajout de 1 % en poids de WO₃ entraîne une augmentation de la $T_{95\%}$ à 389 °C, contre 339 °C pour le PLA pur, tandis qu'une charge plus élevée de 7 % en poids provoque une baisse à 326 °C. De manière similaire, le $T_{\max}$ passe de 331 °C pour le PLA pur à 310,4 °C pour les nanocomposites contenant 7 % en poids de WO₃. Ces résultats suggèrent que de faibles concentrations de WO₃ améliorent la stabilité thermique des nanocomposites, tandis que des concentrations plus élevées peuvent

Chapitre 3 : Etude des nanocomposites à base de PLA renforcés par des nanoparticules d'oxyde de tungstène (PLA/WO₃)

induire des mécanismes de dégradation. Ces observations sont cohérentes avec des travaux antérieurs sur des nanofillers de ZnO dans le PLA, rapporté par Murariu et al. [27].

Tableau 3.3 : Stabilité thermique du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃ caractérisée par les températures T_{5%}, T_{50%}, T_{95%} et T_{max}

Échantillon	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{95%} (°C)	T _{max} (°C)
PLA	269 ± 1.5	322 ± 1.2	339 ± 1.8	331.0 ± 1.0
1PLA	281 ± 1.3	318 ± 1.4	389 ± 1.7	330.2 ± 1.1
3PLA	281 ± 1.4	315 ± 1.3	331 ± 1.6	320.9 ± 1.2
5PLA	282 ± 1.2	310 ± 1.5	347 ± 1.8	317.4 ± 1.3
7PLA	268 ± 1.6	304 ± 1.7	326 ± 1.5	310.4 ± 1.2



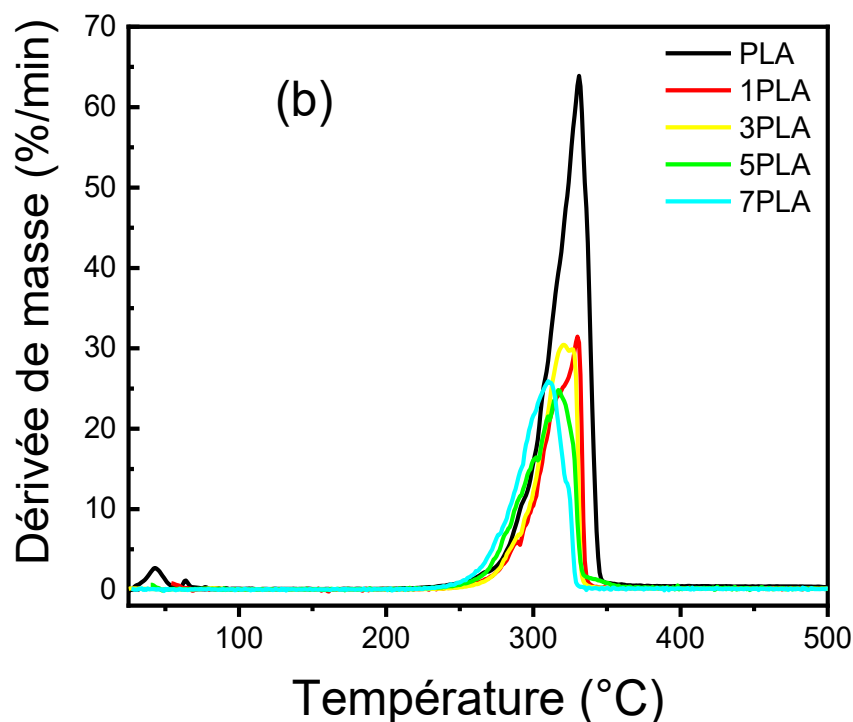


Figure 3.12 : Les courbes ATG (a) et DTG (b) du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃ à des concentrations de (0, 1, 3, 5, et 7% en poids)

3.3.5.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a permis d'évaluer l'effet des nanoparticules de WO₃ sur les propriétés thermiques des nanocomposites PLA/WO₃. Les paramètres étudiés incluent la température de transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_c), la température de fusion (T_f) et le taux de cristallisation (χ_c). Les thermogrammes (DSC) présentés dans la Figure 3.13, mettent en évidence les modifications importantes des propriétés thermiques induites par l'ajout de nanoparticules de WO₃.

Pour le PLA pur, le profil DSC (figure 3. 13) et le tableau 3.4 montrent une T_g à 58 °C, un T_c à 115 °C, et deux températures de fusion (T_{f1} à 164 °C et T_{f2} à 169 °C), reflétant la présence de phases cristallines distinctes au sein de la matrice polymère [28-30].

L'incorporation de 1 % en poids de WO₃ dans la matrice PLA (1PLA), montre une légère augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) qui atteint 59 °C, suggérant un effet plastifiant modéré. Par ailleurs, la température de cristallisation (T_c) est décalée à 112°C, tandis que les températures de fusion diminuent légèrement, s'établissant à 163 °C et 168°C respectivement. Ces observations indiquent que l'incorporation de nanoparticules de

WO₃ influence les propriétés thermiques du matériau en favorisant la nucléation et en modifiant les mécanismes de cristallisation.

À une charge de 3 % en poids de WO₃ (3PLA), la température de transition vitreuse (T_g) demeure stable à 58 °C, tandis que la température de cristallisation (T_c) diminue davantage pour atteindre 110 °C. Les températures de fusion s'ajustent à 162 °C pour T_{f1} et 168 °C pour T_{f2}. Par ailleurs, le taux de cristallisation (χ_c) s'élève à 42,86 %, mettant en évidence un effet nucléant renforcé lié à la présence de WO₃.

En augmentant la concentration de la charge à 5 % en poids de WO₃ (5PLA), une diminution de la T_g à 55 °C et de la T_c à 104 °C est observée. L'épaulement de fusion correspondant à T_{f1} disparaît, suggérant un processus de fusion plus homogène, tandis que la température de fusion T_{f2} est mesurée à 166 °C [31, 32]. Le taux de cristallisation χ_c atteint un maximum de 50,53 %, indiquant une cristallinité accrue due à l'efficacité de la nucléation induite par les particules de WO₃.

Ces résultats soulignent l'influence majeure des nanoparticules de WO₃ sur les propriétés thermiques du PLA. Leur présence favorise la nucléation, améliore la cristallinité et modifie les transitions thermiques, tout en influençant le comportement de fusion et de cristallisation des nanocomposites.

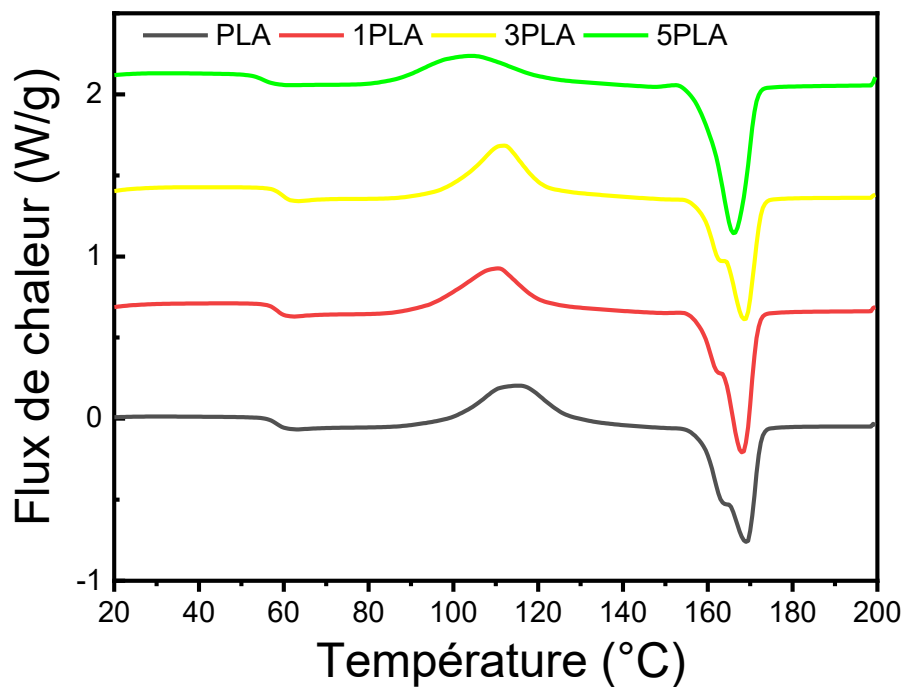


Figure 3.13 : Courbes DSC du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃ à des concentrations de (0, 1, 3 et 5%)

Tableau 3.4 : Résultats DSC du polymère PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃

Echantillon	PLA	1PLA	3PLA	5PLA
T _g (°C)	58.0 ± 1.2	59.0 ± 0.8	58.0 ± 1.1	55.0 ± 1.4
T _c (°C)	115.0 ± 1.5	112.0 ± 1.5	110.0 ± 1.8	104.0 ± 1.8
T _{f1} (°C)	164.0 ± 1.3	163.0 ± 1.0	162.0 ± 1.2	--
T _{f2} (°C)	169.0 ± 1.4	168.0 ± 1.0	168.0 ± 1.2	166.0 ± 1.5
ΔH _c (J/g)	33.9 ± 1.3	35.6 ± 1.7	35.9 ± 1.5	28.5 ± 1.8
ΔH _f (J/g)	37.1 ± 1.2	36.2 ± 1.1	38.7 ± 1.5	44.5 ± 1.7
χ _c (%)	39.9 ± 1.5	42.3 ± 1.0	42.9 ± 1.8	50.5 ± 1.8

3.3.6. Caractérisation rhéologique des nanocomposites

Les propriétés rhéologiques sont essentielles pour comprendre le procédé d'élaboration et les performances des nanocomposites. L'effet des particules de WO₃ sur le PLA a été évalué à l'aide de tests rhéologiques dépendant de la fréquence.

3.3.6.1. Balayage en déformation

Avant d'effectuer le test de balayage en fréquence, il est essentiel de déterminer la zone de déformation élastique des échantillons. Pour ce faire, des tests de balayage en déformation ont été réalisés afin d'identifier la plage linéaire élastique. La figure 3.14 illustre l'évolution des modules viscoélastiques, à savoir le module de stockage (G') et le module de perte (G''), en fonction de la déformation pour le PLA pur ainsi que pour les nanocomposites PLA/WO₃ à différentes concentrations (1, 3, 5 et 7 % en poids). Selon les résultats présentés, G' et G'' restent globalement constants pour des déformations inférieures à 1 %, ce qui indique une réponse linéaire indépendante de la déformation dans cette plage pour la plupart des échantillons. Cette valeur de déformation constitue un paramètre clé pour la suite de l'analyse viscoélastique, notamment pour le balayage en fréquence. Cette valeur de déformation est une information primordiale dans la détermination des propriétés viscoélastiques notamment pour le balayage en fréquence.

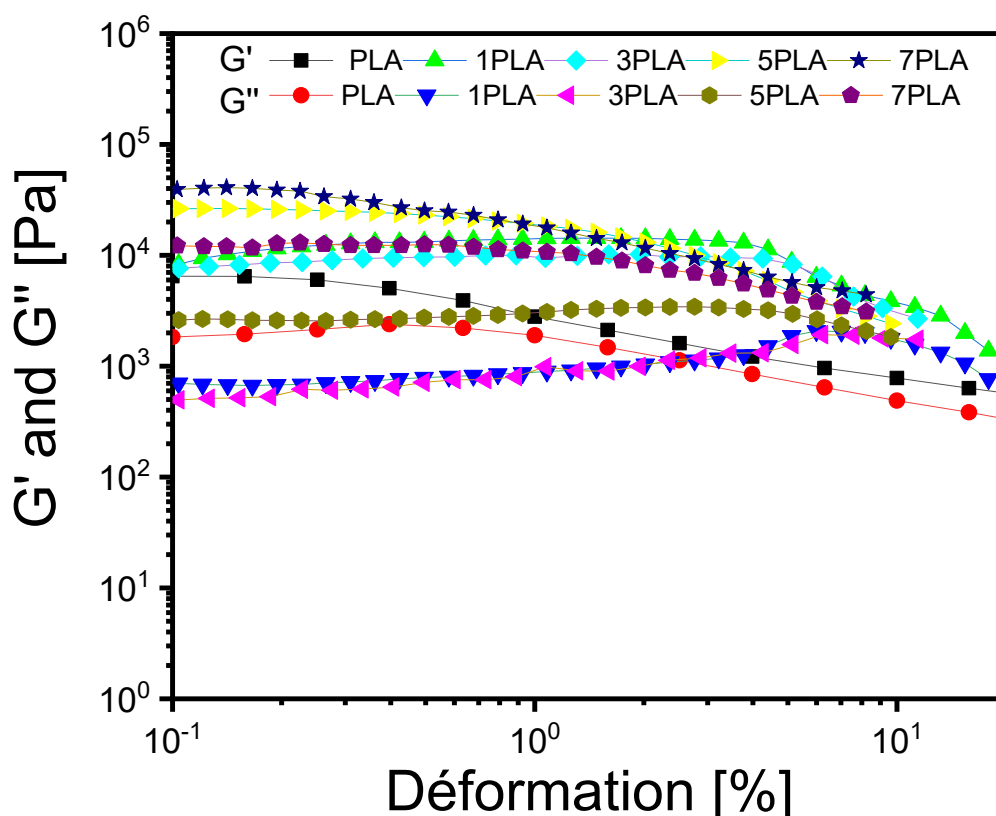


Figure 3.14 : Balayage en déformation du PLA pur et PLA/WO₃ à des concentrations de (1, 3, 5 et 7% en poids en WO₃)

3.3.6.2. Balayage en fréquence

Les résultats, présentés dans la Figure 3.15, offrent des informations sur le module de stockage (G'), le module de perte (G''), le facteur d'amortissement ($\tan \delta$) et la viscosité complexe (η^*) en fonction de la fréquence du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃ à différentes concentrations (1, 3, 5, 7% en poids).

Les Figures 3.15 (a) et (b) montrent que G' et G'' présentent une dépendance négligeable à la fréquence sur une large gamme de fréquence, attestant de la formation d'un réseau tridimensionnel bien structuré par les nanocomposites [33]. Pour le PLA pur, G' est de $8,42 \times 10^3$ Pa, tandis qu'il s'élève à $1,01 \times 10^5$ Pa pour le nanocomposite à 7 % en poids de WO₃. Cette augmentation notable de G' en fonction de la teneur en nanoparticules de WO₃ témoigne d'une amélioration de la rigidité et de la solidité du réseau gélifié induite par les particules nanostructurées.

L'augmentation de la valeur du module de stockage indique une amélioration de la stabilité mécanique et de la résistance à la déformation des nanocomposites PLA/WO₃. Cette amélioration peut être attribuée au renforcement efficace apporté par les nanoparticules de WO₃, lesquelles établissent des interactions fortes avec la matrice PLA, augmentant ainsi son intégrité structurelle.

Le module de perte (G''), représentant la dissipation d'énergie due aux effets visqueux, augmente proportionnellement avec la concentration en particules de WO₃ (Figure 3.15 (b)). Pour l'échantillon 1PLA, G'' est évalué à $2,07 \times 10^3$ Pa, tandis qu'il atteint $2,99 \times 10^4$ Pa pour l'échantillon 7PLA. Cette augmentation traduit une intensification des forces de friction et de la dissipation énergétique interne à mesure que la charge en particules de WO₃ augmente [34, 35]. L'amplification des effets frictionnels contribue significativement à l'amélioration des propriétés mécaniques et de la ténacité des nanocomposites. De plus, La faible dépendance de G' et G'' vis-à-vis de la fréquence révèle un comportement rhéologique stable sur une large gamme de fréquences, témoignant d'une structure réseau robuste et homogène.

Par ailleurs, le facteur d'amortissement ($\tan \delta$), illustré en Figure 3.15 (c), offre une évaluation complémentaire des comportements viscoélastiques des nanocomposites [36, 37]. Dans l'intervalle de fréquences étudié, $\tan \delta$ demeure inférieur à 1 (Tableau 3.5), indiquant que la composante élastique (G') dépasse le module visqueux (G''). Cette prédominance de la phase élastique traduit un comportement caractéristique des gels solides [38].

La Figure 3.15 (d) illustre que la viscosité complexe des nanocomposites présente un comportement de cisaillement prononcé. La viscosité complexe augmente d'un facteur 4 lorsque la fréquence diminue de 100 à 0,01 Hz. À titre d'exemple, à une fréquence de 0,1 Hz, la viscosité complexe du 1PLA est de $1,3 \times 10^4$ Pa·s, tandis qu'elle s'élève à $1,58 \times 10^5$ Pa·s pour le 7PLA (Tableau 3.4). Cette augmentation de la viscosité complexe avec la teneur en nanoparticules de WO₃ traduit un renforcement et une consolidation du réseau à l'intérieur de la matrice de PLA.

Le comportement rhéofluidifiant observé est caractéristique des matériaux dont la viscosité complexe diminue avec l'augmentation du taux de cisaillement, un phénomène typique des gels et des suspensions présentant une structure de réseau bien organisée. L'incorporation de particules de WO₃ augmente la résistance à l'écoulement du matériau, favorisant ainsi la formation d'un réseau gélifié plus structuré et stable. Cet effet est attribué aux interactions entre les particules de WO₃ et les chaînes polymériques, qui génèrent un réseau

interne plus complexe qui influence de manière significative le comportement d'écoulement du matériau [39].

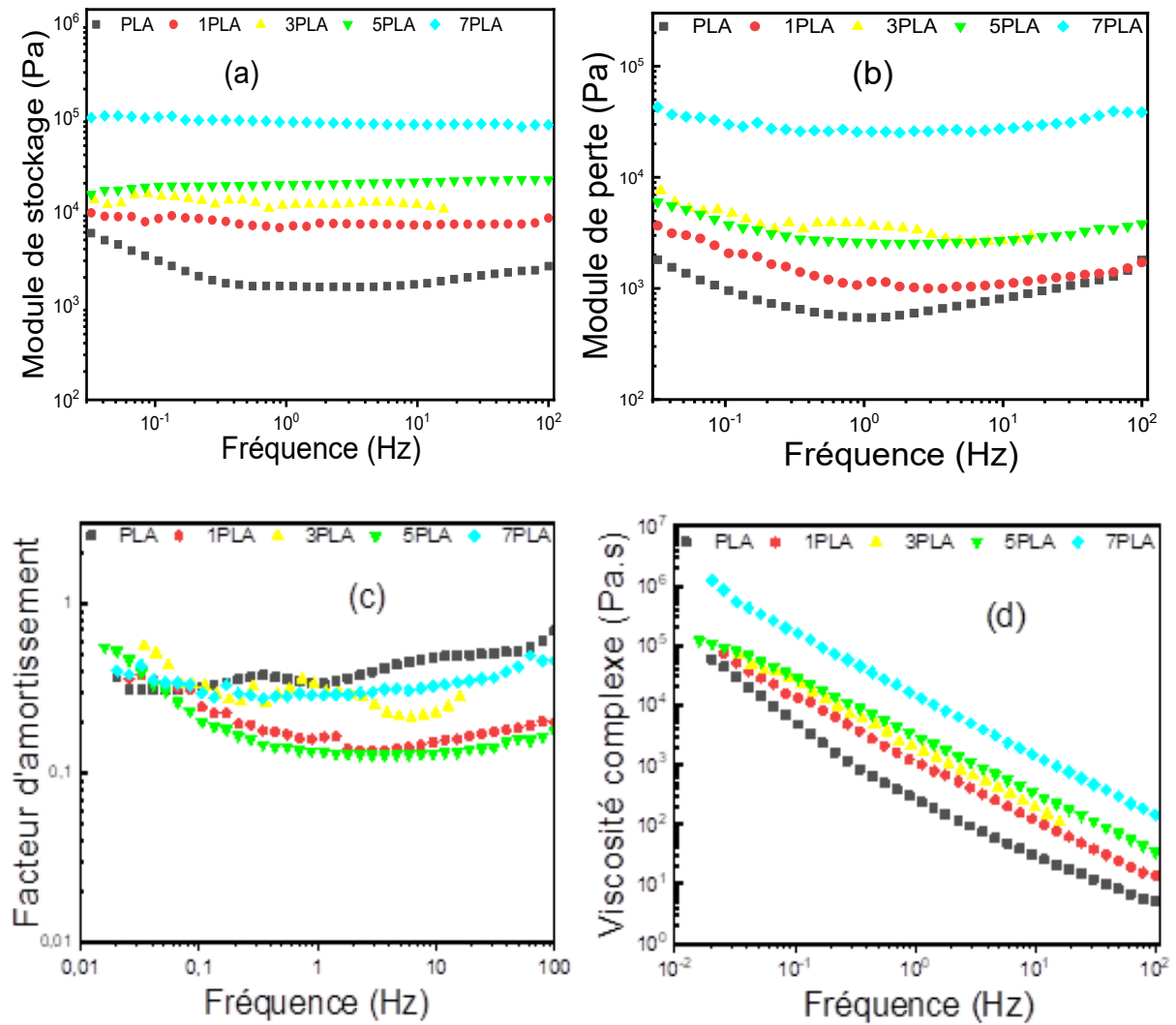


Figure 3.15 : Variation du module de stockage (a), du module de perte (b), du facteur d'amortissement (c) et de la viscosité complexe (d) en fonction de la fréquence, du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃

Tableau 3.5 : Les paramètres rhéologiques du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃ à une fréquence de 0.1 Hz

Echantillon	G' (Pa)	G'' (Pa)	tan(δ)	η^* (Pa. s)	Température Gel (°C)
PLA	3000 $\pm$ 150	956 $\pm$ 50	0.318 $\pm$ 0.015	4730 $\pm$ 220	74.3 $\pm$ 1.0
1PLA	8420 $\pm$ 250	2070 $\pm$ 75	0.246 $\pm$ 0.020	13,000 $\pm$ 460	68.9 $\pm$ 1.2
3PLA	14500 $\pm$ 300	4730 $\pm$ 100	0.326 $\pm$ 0.025	21,800 $\pm$ 680	72.3 $\pm$ 1.3
5PLA	18600 $\pm$ 400	3740 $\pm$ 125	0.201 $\pm$ 0.030	28,400 $\pm$ 740	76.0 $\pm$ 1.0
7PLA	101000 $\pm$ 500	29900 $\pm$ 150	0.296 $\pm$ 0.035	158,000 $\pm$ 790	78.5 $\pm$ 1.5

3.2.6.3. Balayage en température

Le balayage en température est une méthode de caractérisation rhéologique permettant d'analyser l'évolution de la structure d'un hydrogel soumis à une variation contrôlée de température. Cette technique offre des informations essentielles sur la transition gel-sol en fonction de la température [40] et constitue un outil pertinent pour étudier en profondeur les mécanismes de gélification et de fusion du gel.

La figure 3.16 illustre les résultats de l'essai de balayage en température (1 Hz ; de 80 à 30 °C) réalisés sur le PLA pur ainsi que sur les nanocomposites PLA/WO₃. Pour l'ensemble des échantillons, les modules de stockage (G') et de perte (G'') présentent une évolution relativement stable dans un premier temps, avant de décroître progressivement avec l'élévation de la température. À basse température, G' est supérieur à G'', traduisant un comportement viscoélastique de type solide. Cependant, l'augmentation de la température induit une diminution marquée des deux modules, jusqu'à atteindre un point d'intersection entre G' et G'', indiquant un changement de comportement vers un état plus liquide.

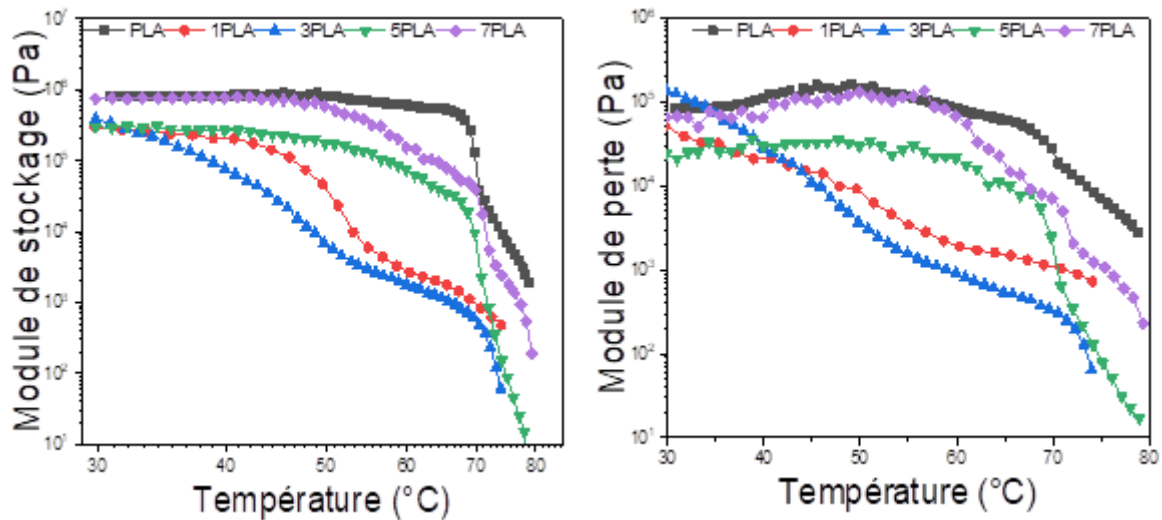


Figure 3.16: Variation du module de stockage et du module de perte en fonction de la température pour le PLA pur et les nanocomposites PLA/WO₃ (1, 3, 5 et 7% en poids)

Le PLA pur présente un plateau du module de stockage (G') plus prolongé que celui observé pour les nanocomposites, traduisant une meilleure stabilité mécanique à basse température. Par ailleurs, les nanocomposites contenant de faibles teneurs en WO₃ se montrent plus sensibles à l'élévation de la température, comparativement à ceux à concentrations plus élevées (5 et 7 % en poids). Cette différence peut être attribuée à la formation d'un réseau structuré de nanoparticules au sein de la matrice polymère, capable de résister plus efficacement au cisaillement. La température à laquelle une diminution brutale de G' est observée est définie comme la température de fusion du gel. À basse température, la valeur du module de stockage (G') demeure systématiquement supérieure à celle du module de perte (G'') pour le PLA pur comme pour les nanocomposites, indiquant un comportement viscoélastique dominant de type solide. La transition du comportement rhéologique, passant d'un état viscoélastique dominé par les caractéristiques solides à un comportement liquide (correspondant à l'intersection des deux modules), se produit à haute température et est estimée à environ 74,3 °C pour le PLA pur. La température du point de gel des nanocomposites augmente de 4,2 °C lorsque la concentration en WO₃ atteint 7 % en poids. Cela suggère que l'incorporation de WO₃ améliore la stabilité du gel en favorisant la formation d'un réseau de nanoparticules. Garcia-Hernandez et al. [40] ont également observé une élévation de 4 °C de la température de transition rhéologique suite à l'ajout de 4 % en poids de MMT (montmorillonite) au xanthane.

3.3.6.4. Stabilité dans le temps des nanocomposites

La figure ci-dessus (figure 3.17), présente l'évolution des modules viscoélastiques G' et G'' , en fonction du temps pour le PLA pur et les nanocomposites PLA/WO₃ à différentes concentrations (1 %, 3 % et 5 % en poids). On observe une augmentation rapide de G' et G'' au début de l'essai, suivie d'une stabilisation progressive, traduisant l'atteinte d'un état d'équilibre viscoélastique. Comparativement au PLA pur, les nanocomposites présentent des valeurs plus élevées de G' et G'' , ce qui témoigne d'une amélioration notable de la rigidité et de la capacité de dissipation d'énergie du matériau. Cette amélioration devient plus marquée avec l'augmentation de la teneur en WO₃, en particulier à 5 %, suggérant un effet renforçant significatif.

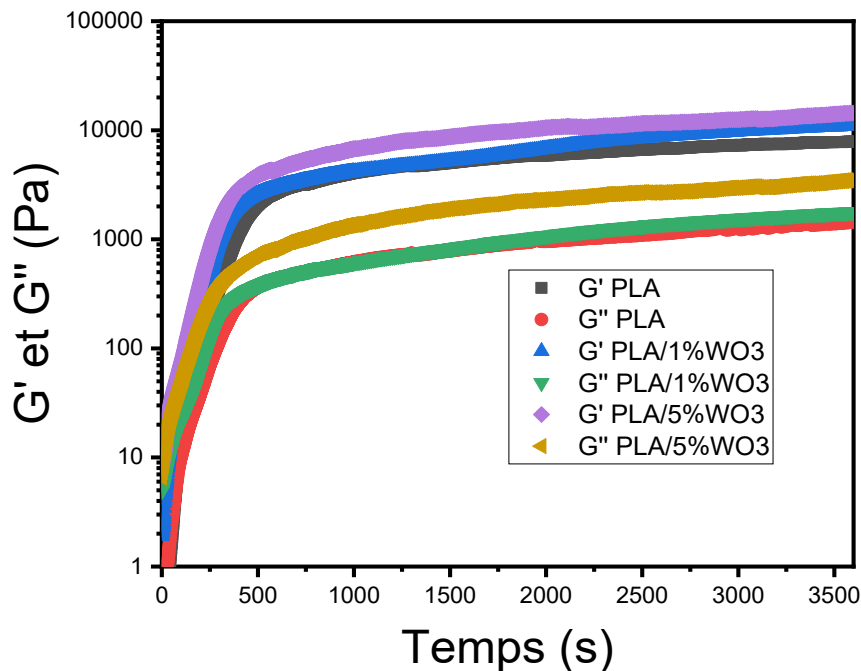


Figure 3.17 : Variation du module de stockage et du module de perte en fonction du temps pour le PLA pur et les nanocomposites PLA/WO₃ (1, 3, 5 et 7% en poids)

Ce comportement peut être attribué à une bonne dispersion des particules de WO₃ dans la matrice polymère, entraînant une restriction de la mobilité des chaînes macromoléculaires et une meilleure interaction à l'interface matrice/charge. Ces résultats confirment l'efficacité des nanoparticules de WO₃ dans l'amélioration des propriétés mécaniques dynamiques du PLA. Une étude a démontré que la modification des nanoparticules d'hydroxyapatite (NHA) par l'APTES (3-aminopropyltriéthoxysilane) améliore notablement les propriétés thermiques et

viscoélastiques du PLA, en augmentant sa rigidité et en réduisant la déformation résiduelle, ce qui traduit une meilleure stabilité mécanique dans le temps [41].

3.3.7 Activité antimicrobienne

L'activité antimicrobienne des nanocomposites PLA/WO₃ a été évaluée contre les souches bactériennes *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et fongique *Candida albicans*.

Le PLA seul n'a montré aucune activité contre les souches utilisées. Des études antérieures ont montré que l'ajout de renfort inorganique améliore son activité antimicrobienne [42-44]. Cela souligne la nécessité d'ajouter des additifs fonctionnels tels que les particules de WO₃ pour conférer des capacités antimicrobiennes au PLA. Cependant, les nanocomposites PLA/WO₃ (1%, 3%, 5%, et 7% en poids) n'ont pas montré de zones d'inhibition contre *E. coli* ou *S. aureus*, suggérant une résistance de ces souches bactériennes aux particules de WO₃ aux concentrations testées. Cette observation est en accord avec les résultats de Muzaffar et al. [45], qui ont également rapporté une activité antimicrobienne limitée des nanocomposites WO₃/GO contre ces bactéries.

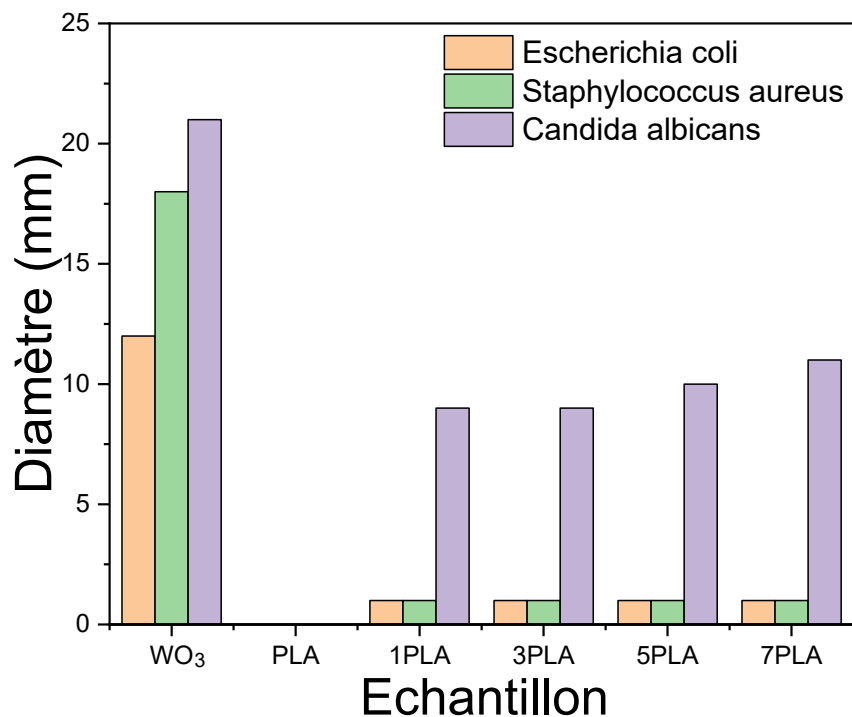


Figure 3.18 : Activité antimicrobienne des nanoparticules de WO₃ du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃

La souche fongique *Candida albicans* a démontré une sensibilité marquée aux nanocomposites PLA/WO₃, l'échantillon 7PLA a présenté une zone d'inhibition de 11 mm,

indiquant ainsi une activité antifongique significative (Figure 3.18). Cette activité renforcée par rapport à celle observée contre les bactéries peut être expliquée par des différences structurelles entre les parois cellulaires des souches fongiques et des souches bactériennes. En effet, la paroi cellulaire des champignons, notamment celle de *C. albicans*, est principalement composée de chitine et présente une charge négative moins marquée que celle des bactéries, qui pourrait limiter la pénétration des agents antimicrobiens à travers cette paroi. Il est probable que les particules de WO₃ exercent leurs effets antifongiques par la génération de radicaux libres, capables d'endommager la paroi cellulaire fongique, qui est moins résistante [45]. Cette susceptibilité spécifique met en évidence le potentiel des particules de WO₃ dans des applications nécessitant des propriétés antifongiques, offrant ainsi un atout précieux à l'arsenal antimicrobien.

REFERENCES

- [1] Vijaykumar, B. T., Bharati, B., Priyanka, K., Manjunatha, B., and Sannakki, B. "Investigations on dislocation density and strain of polyaniline with WO₃ nanocomposites". In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 1221, n° 1, (2022), 012017.
- [2] Mane, A. T., Navale, S. T., Pawar, R. C., Lee, C. S., and Patil, V. B. "Microstructural, optical and electrical transport properties of WO₃ nanoparticles coated polypyrrole hybrid nanocomposites". Synthetic Metals, v. 199, (2015), 187-195.
- [3] Pang, H. F., Xiang, X., Li, Z. J., Fu, Y. Q., and Zu, X. T. "Hydrothermal synthesis and optical properties of hexagonal tungsten oxide nanocrystals assisted by ammonium tartrate". physica status solidi (a), v. 209, n° 3, (2012). 537-544.
- [4] Najafi-Ashtiani, H., Bahari, A., Gholipour, S., and Hoseinzadeh, S. "Structural, optical and electrical properties of WO₃-Ag nanocomposites for the electro-optical devices". Applied Physics A, v. 124, (2018), 1-9.
- [5] Chaudhary, V., and Kaur, A. "Enhanced room temperature sulfur dioxide sensing behaviour of in situ polymerized polyaniline-tungsten oxide nanocomposite possessing honeycomb morphology". RSC advances, v. 5, n° 90, (2015), 73535-73544.
- [6] Cai, G. F., Tu, J. P., Zhou, D., Zhang, J. H., Wang, X. L., and Gu, C. D. "Dual electrochromic film based on WO₃/polyaniline core/shell nanowire array. Solar energy materials and solar cells", v. 122, (2014), 51-58.
- [7] Cao, S., and Chen, H. "Nanorods assembled hierarchical urchin-like WO₃ nanostructures : Hydrothermal synthesis, characterization, and their gas sensing properties". Journal of Alloys and Compounds, v. 702, (2017), 644-648.
- [8] Ahmad, N. D., and Wildan, M. W. "Preparation and properties of cellulose nanocrystals-reinforced Poly (lactic acid) composite filaments for 3D printing applications". Results in Engineering, v. 17, (2023), 100842.
- [9] Mathew, A. P., Oksman, K., and Sain, M. "Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC)". Journal of applied polymer science, v. 97, n° 5, (2005), 2014-2025.
- [10] Crasta, V., and Praveen, B. M. "Enhancement of optical, mechanical and micro structural properties in nanocomposite films of PVA doped with WO₃ nanoparticles". International Journal of Structural Integrity, v. 6, n° 3, (2015), 338-354.
- [11] Kabtamu, D. M., Chang, Y. C., Lin, G. Y., Bayeh, A. W., Chen, J. Y., Wondimu, T. H., and Wang, C. H. "Three-dimensional annealed WO₃ nanowire/graphene foam as

- an electrocatalytic material for all vanadium redox flow batteries". *Sustainable Energy & Fuels*, v. 1, n°10, (2017), 2091-2100.
- [12] De Filpo, G., Pantuso, E., Mashin, A. I., Baratta, M., and Nicoletta, F. P. "WO₃/buckypaper membranes for advanced oxidation processes". *Membranes*, 10(7), (2020), 157.
- [13] Qu, W., Wang, Z., Wang, X., Wang, Z., Yu, D., and Ji, D. "High-hydrophobic ZIF-67@PLA honeycomb aerogel for efficient oil–water separation". *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 658, (2023), 130768.
- [14] Chanklom, P., Kreetachat, T., Chotigawin, R and Suwannahong, K. Photocatalytic oxidation of PLA/TiO₂-Composite films for indoor air purification. *ACS omega*, v.6, n° 16, (2021), 10629-10636.
- [15] Yakdoumi, F. Z., Hadj-Hamou, A. S., Rahoui, N., Rahman, M. M., and Abetz, V. "Polylactic acid nanocomposites containing functionalized multiwalled carbon nanotubes as antimicrobial packaging materials". *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 213, (2022), 55-69.
- [16] Akshaykranth, A., Jayarambabu, N., Venkatappa Rao, T., Rakesh Kumar, R., and Srinivasa Rao, L. "Antibacterial activity study of ZnO incorporated biodegradable poly (lactic acid) films for food packaging applications". *Polymer Bulletin*, v. 80, n° 2, (2023), 1369-1384.
- [17] Feng, S., Zhang, F., Ahmed, S., and Liu, Y. "Physico-mechanical and antibacterial properties of PLA/TiO₂ composite materials synthesized via electrospinning and solution casting processes ". *Coatings*, v. 9, n° 8, (2019), 525.
- [18] Ahmed, J., Arfat, Y. A., Castro-Aguirre, E., and Auras, R. "Mechanical, structural and thermal properties of Ag–Cu and ZnO reinforced polylactide nanocomposite films". *International journal of biological macromolecules*, v. 86, (2016), 885-892.
- [19] Ghozali, M., Fahmiati, S., Triwulandari, E., Restu, W. K., Farhan, D., Wulansari, M., and Fatriasari, W. "PLA/metal oxide biocomposites for antimicrobial packaging application". *Polymer-Plastics Technology and Materials*, v. 59, n° 12, (2020), 1332-1342.
- [20] Swaroop, C., and Shukla, M. "Nano-magnesium oxide reinforced polylactic acid biofilms for food packaging applications". *International Journal of Biological Macromolecules*, v.113, (2018), 729-736.
- [21] Mohamad, N., Mazlan, M. M., Tawakkal, I. S. M. A., Talib, R. A., Kian, L. K., Fouad, H., and Jawaid, M. "Development of active agents filled polylactic acid films for food packaging application". *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 163, (2020), 1451-1457.

- [22] Kim, I., Viswanathan, K., Kasi, G., Sadeghi, K., Thanakkasaranee, S., and Seo, J. "Poly (lactic acid)/ZnO bionanocomposite films with positively charged ZnO as potential antimicrobial food packaging materials". *Polymers*, v. 11, n° 9, (2019), 1427.
- [23] Bocchini, S., Fukushima, K., Blasio, A. D., Fina, A., Frache, A., and Geobaldo, F. "Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposite photooxidation". *Biomacromolecules*, v. 11, n° 11, (2010), 2919-2926.
- [24] Auras, R. A., Lim, L. T., Selke, S. E., and Tsuji, H. (Eds.). "Poly (lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, applications, and end of life". John Wiley and Sons. (2022).
- [25] Shanshool, H.M.; Yahaya, M.; Yunus, W.M.M.; and Abdullah, I.Y. "Investigation of energy band gap in polymer/ZnO nanocomposites". *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 2016, vol. 27, p. 9804-9811.
- [26] Yang, W., Fortunati, E., Dominici, F., Kenny, J. M., and Puglia, D. "Effect of processing conditions and lignin content on thermal, mechanical and degradative behavior of lignin nanoparticles/polylactic (acid) bionanocomposites prepared by melt extrusion and solvent casting. *European Polymer Journal*, v. 71, (2015), 126-139.
- [27] Murariu, M., Benali, S., Paint, Y., Dechief, A. L., Murariu, O., Raquez, J. M., and Dubois, P. "Adding value in production of multifunctional polylactide (PLA)–ZnO nanocomposite films through alternative manufacturing methods". *Molecules*, v. 26, n° 7, (2021), 2043.
- [28] Clarkson, C. M., Azrak, S. M. E. A., Schueneman, G. T., Snyder, J. F., and Youngblood, J. P. "Crystallization kinetics and morphology of small concentrations of cellulose nanofibrils (CNFs) and cellulose nanocrystals (CNCs) melt-compounded into poly (lactic acid) (PLA) with plasticizer. *Polymer*, 2020, vol. 187, p. 122101.
- [29] Kang, H., and Kim, D. S. "A study on the crystallization and melting of PLA nanocomposites with cellulose nanocrystals by DSC". *Polymer Composites*, v. 44, n° 11, (2023), 7727-7736.
- [30] Vasile, C., Râpă, M., Ștefan, M., Stan, M., Macavei, S., Darie-Niță, R. N., ... and Brebu, M. "New PLA/ZnO : Cu/Ag bionanocomposites for food packaging". *Express Polymer Letters*, v. 11, n° 7. (2017), 1555–1569.
- [31] Pan, P., Kai, W., Zhu, B., Dong, T., and Inoue, Y. "Polymorphous crystallization and multiple melting behavior of poly (L-lactide): molecular weight dependence". *Macromolecules*, v. 40, n° 19, (2007), 6898-6905.
- [32] Supaphol, P. "Crystallization and melting behavior in syndiotactic polypropylene: origin of multiple melting phenomenon". *Journal of applied polymer science*, 82(5), (2001), 1083-1097.

- [33] Benyaya, M., Bolzinger, M. A., Chevalier, Y., and Bordes, C. "Rheological properties and stability of Pickering emulsions stabilized with differently charged particles". *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 687, (2024), 133514.
- [34] Bek, M., Gonzalez-Gutierrez, J., Kukla, C., Pušnik Črešnar, K., Maroh, B., and Slemenik Perše, L. "Rheological behaviour of highly filled materials for injection moulding and additive manufacturing: Effect of particle material and loading". *Applied Sciences*, 2020, v. 10, n° 22, p. 7993.
- [35] Rueda, M. M., Auscher, M. C., Fulchiron, R., Périé, T., Martin, G., Sonntag, P., and Cassagnau, P. "Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding". *Progress in Polymer Science*, v. 66, (2017), 22-53.
- [36] Liu, L., and Ciftci, O. N. "Effects of high oil compositions and printing parameters on food paste properties and printability in a 3D printing food processing model". *Journal of Food Engineering*, v. 288, (2021), 110135.
- [37] Yiu, C. C. Y., Liang, S. W., Mukhtar, K., Kim, W., Wang, Y., and Selomulya, C. "Food emulsion gels from plant-based ingredients: Formulation, processing, and potential applications". *Gels*, v. 9, n° 5, (2023), 366.
- [38] Li, Y., Wang, J., Ying, R., Huang, M., and Hayat, K. "Protein-stabilized Pickering emulsion interacting with inulin, xanthan gum and chitosan: Rheological behavior and 3D printing". *Carbohydrate Polymers*, v. 326, (2024), 121658.
- [39] Ahmed, J., Varshney, S. K., and Auras, R. "Rheological and thermal properties of polylactide/silicate nanocomposites films". *Journal of food science*, v. 75, n° 2, (2010), N17-N24.
- [40] Garcia-Hernandez, A., Lobato-Calleros, C., Vernon-Carter, E. J., Sosa-Hernandez, E., and Alvarez-Ramirez, J. "Effects of clay concentration on the morphology and rheological properties of xanthan gum-based hydrogels reinforced with montmorillonite particles". *Journal of applied polymer science*, v. 134, n°8, (2017).
- [41] Michael, F. M., Khalid, M., Raju, G., Ratnam, C. T., Walvekar, R., and Mubarak, N. M. "Viscoelastic properties and thermal stability of nanohydroxyapatite reinforced poly-lactic acid for load bearing applications". *Molecules*, v. 26, n°19, (2021), 5852.
- [42] Ahi, Z. B., Renkler, N. Z., Gul Seker, M., and Tuzlakoglu, K. "Biodegradable polymer films with a natural antibacterial extract as novel periodontal barrier membranes". *International Journal of Biomaterials*, v. 2019, n° 1, (2019), 7932470.
- [43] Tajdari, A., Babaei, A., Goudarzi, A., and Partovi, R. "Preparation and study on the optical, mechanical, and antibacterial properties of polylactic acid/ZnO/TiO₂ shared nanocomposites". *Journal of Plastic Film & Sheeting*, v. 36, n° 3, (2020), 285-311.

- [44] Restrepo, I., Flores, P., and Rodríguez-Llamazares, S. "Antibacterial nanocomposite of poly (lactic acid) and ZnO nanoparticles stabilized with poly (vinyl alcohol): thermal and morphological characterization". *Polymer-Plastics Technology and Materials*, v. 58, n° 1, 2019, 105-112.
- [45] Muzaffar, T., Khosa, R. Y., Iftikhar, U., Obodo, R. M., Sajjad, S., and Usman, M. "Synthesis and characterization of WO₃/GO nanocomposites for antimicrobial properties". *Journal of Cluster Science*, (2021), 1-10.

CHAPITRE 4

Etude des nanocomposites à base de PLA renforcés par WO₃ modifié par l'acide oléique

4.1. Introduction

Vue l'importance de la dispersion des nanoparticules dans la matrice polymère et les obstacles rencontrés (agglomération des nanoparticules), on a opté dans cette partie à la modification de surface des nanoparticules de WO₃ par l'acide oléique afin de minimiser l'agglomération et améliorer la dispersion.

4.2. Caractérisation des nanoparticules WO₃ modifiées par l'acide oléique (WAO)

Dans cette partie, nous présentons les résultats des analyses par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) réalisées sur la poudre de trioxyde de tungstène (WO₃) après modification de surface à l'aide de l'acide oléique. Ces caractérisations ont été effectuées afin de confirmer la réussite de la fonctionnalisation du matériau, en évaluant les éventuelles modifications de la structure cristalline et l'apparition de nouveaux groupes fonctionnels caractéristiques de l'acide oléique.

4.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Afin d'évaluer les éventuelles modifications de la structure cristalline du WO₃ induites par la modification de surface à l'aide de l'acide oléique, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée. Le diagramme de diffraction des nanoparticules de WO₃ et de celle fonctionnalisée à l'acide oléique (WAO), présenté dans la Figure 4.1, révèle une série de pics nets situés aux positions 2θ de 23,06°, 23,56°, 24,20°, 26,55°, 28,72°, 34,11°, 35,51°, 41,78°, 47,20°, 49,88° et 55,70°. Ces pics sont attribués respectivement aux plans cristallographiques (002), (020), (200), (120), (112), (022), (202), (122), (222), (320), (040), (440) et (620), caractéristiques de la phase monoclinique du WO₃ [1, 2].

L'ajout de l'acide oléique n'a pas d'effet significatif sur l'allure du spectre DRX du WO₃ ce qui suggère l'absence d'impact sur la phase cristalline du matériau. En revanche, une diminution notable de l'intensité des pics de diffraction est observée dans l'échantillon WAO comparativement au WO₃, traduisant une réduction du degré de cristallinité induite par le traitement à l'acide oléique. Cette réduction pourrait être attribuée à un effet de masquage partiel des cristallites par la couche organique de l'acide oléique ainsi qu'à une augmentation de la fraction amorphe au sein du matériau traité [3, 4].

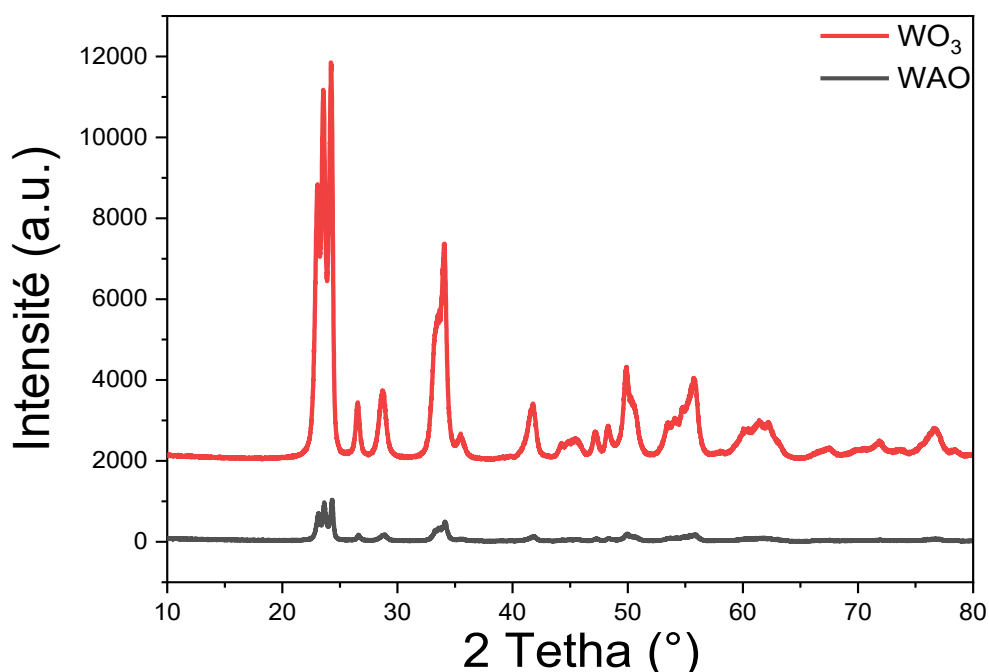


Figure 4.1: spectres DRX des nanoparticules de WO₃ et de WO₃ modifiées par l'acide oléique (WAO)

La taille moyenne des cristallites a été estimée à l'aide de l'équation de Scherrer. L'analyse du pic de diffraction le plus intense, localisé à $2\theta = 24,20^\circ$ et associé au plan cristallin (200), a permis de déterminer une taille moyenne de 20,7 nm pour le WO₃ et de 25,97 nm pour l'échantillon WAO. Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature [5, 6, 3]. Cette augmentation de la taille des particules peut être attribuée à l'action de l'acide oléique, qui, en ralentissant le processus de nucléation et en stabilisant la surface des nanoparticules, favorise une croissance cristalline plus prolongée tout en limitant les phénomènes d'agglomération [7]. Les nanoparticules de WO₃ présentent un degré de cristallinité élevé, évalué à 96,6 %, tandis que celui des nanoparticules fonctionnalisées à l'acide oléique (WAO) est significativement réduit, atteignant 62,51 %. Un résultat similaire a été observé par Farha et al. [3], qui ont rapporté une diminution de la cristallinité du ZnO, passant de 83,75 % à 13,45 % après traitement à l'acide oléique.

4.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été employée afin de confirmer la fonctionnalisation de la surface des nanoparticules de WO₃ par l'acide oléique

(AO). Les spectres FTIR correspondant aux nanoparticules de WO₃ non modifiées et à celles modifiées par l'acide oléique (WAO) sont présentés dans la Figure 4.2.

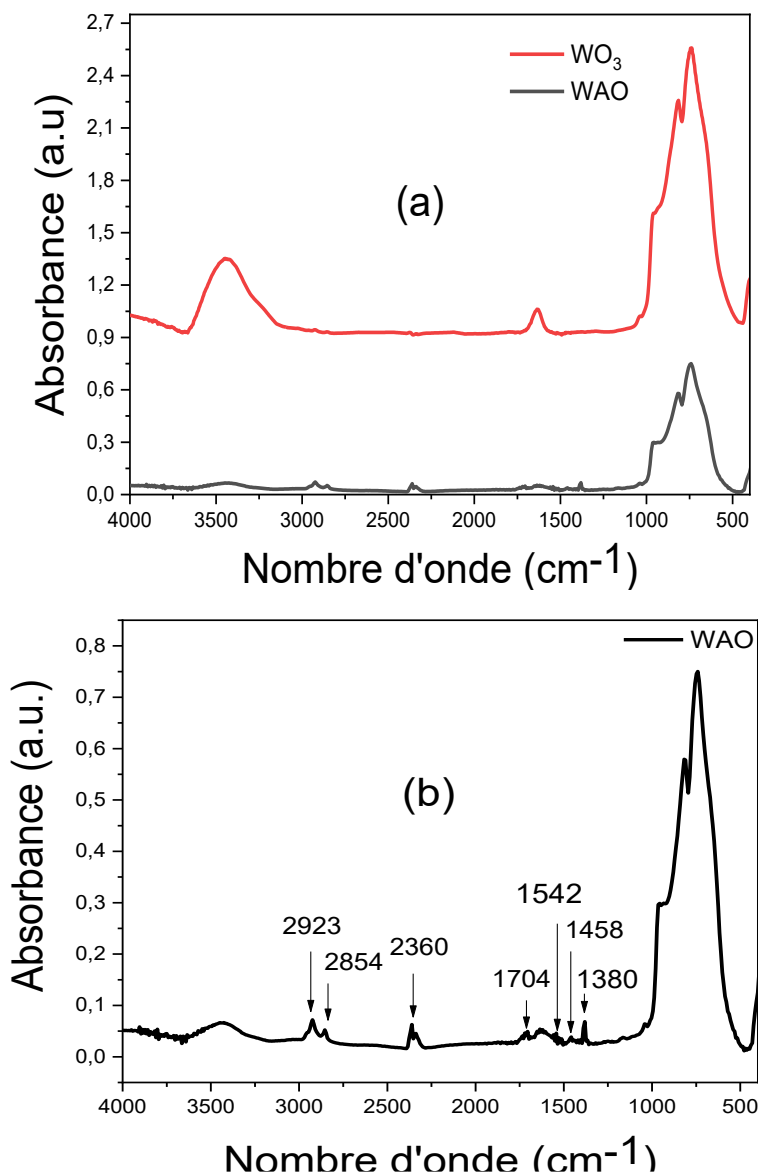


Figure 4.2 : Spectre FTIR des nanoparticules de WO₃ et WO₃ modifiées par l'acide oléique (WAO)

Le spectre FTIR des nanoparticules de WO₃ non modifiées révèle la présence d'une bande large et intense centrée autour de 3444 cm⁻¹, attribuée à l'étirement des liaisons O–H, indiquant la présence d'eau adsorbée à la surface des nanoparticules. Le pic observé à 1627 cm⁻¹ correspond au mode de flexion H–O–H des molécules d'eau [2]. Par ailleurs, la bande située à 964 cm⁻¹ est caractéristique des vibrations d'étirement asymétriques des liaisons W=O [8, 9]. Enfin, les pics étroits observés à 740 et 817 cm⁻¹ sont associés respectivement aux

Chapitre 4 : Etude des nanocomposites à base de PLA renforcés par WO₃ modifiés par l'acide oléique (PLA/WAO)

vibrations d'étirement des liaisons W–O–W et O–W–O, correspondant à l'oxygène pontant et aux interactions tungstène–oxygène au sein du réseau [146, 193].

Dans le spectre FTIR des nanoparticules de WO₃ fonctionnalisées par l'acide oléique (WAO), une diminution notable de l'intensité de la bande située autour de 3444 cm⁻¹ est observée, traduisant une réduction des vibrations d'étirement des groupes hydroxyle (O–H). Cette atténuation peut être attribuée à la formation de liaisons chimiques entre les groupes carboxyliques de l'acide oléique et les groupes –OH présents à la surface du WO₃. Par ailleurs, l'effet hydrophobe induit par la longue chaîne alkyle de l'acide oléique pourrait également limiter l'adsorption de molécules d'eau sur la surface des nanoparticules [11].

En plus des bandes caractéristiques du WO₃, de nouvelles bandes d'absorption sont apparues aux alentours de 2854 cm⁻¹ et 2923 cm⁻¹, correspondant respectivement aux vibrations d'étirement symétrique et asymétrique des groupes méthylène (–CH₂) présents dans la chaîne alkyle de l'acide oléique [11]. La bande à 2360 cm⁻¹ est attribuée à la présence de dioxyde de carbone (CO₂) adsorbé à la surface des nanoparticules [3]. Par ailleurs, le pic observé à 1704 cm⁻¹ est assigné à la vibration d'étirement du groupement carbonyle (C=O) d'un acide carboxylique non complexé, suggérant la présence d'acide oléique libre ou physiquement adsorbé à la surface du WO₃ [5, 12]. Les bandes situées à 1380 cm⁻¹ et 1458 cm⁻¹ sont associées aux vibrations d'étirement symétrique des groupements carboxylates (COO⁻), tandis que celle à 1542 cm⁻¹ correspond à leur mode d'étirement asymétrique. L'apparition de ces bandes caractéristiques des carboxylates confirme la formation de liaisons entre les groupes carboxyliques de l'acide oléique et la surface du WO₃, indiquant une interaction chimique sous forme de complexation carboxylate [3, 13, 14].

Ces résultats spectroscopiques démontrent clairement que la surface des nanoparticules de WO₃ a été efficacement fonctionnalisée par l'acide oléique.

Dans cette section, les nanoparticules de WO₃ à surface modifiée seront utilisées pour l'élaboration de nanocomposites PLA/WAO. L'étude se concentrera sur l'effet de cette modification de surface sur les propriétés physico-chimiques des nanocomposites, notamment en termes de structure cristalline, stabilité thermique, et interactions polymère-nanoparticule.

4.3. Caractérisation des nanocomposites PLA/WO₃ fonctionnalisés par l'acide oléique

En suivant le même protocole expérimental que celui utilisé pour la préparation des nanocomposites PLA/WO₃, des nanocomposites PLA/WAO ont été élaborés avec différentes concentrations de nanoparticules modifiées (1, 3, 5 et 7% en poids).

4.3.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure 4.3 illustre les spectres de diffraction des rayons X (DRX) obtenus pour le PLA pur, ainsi que pour les nanocomposites PLA/WAO. L'ensemble des spectres révèle la présence des pics caractéristiques du PLA, accompagnés des principaux pics de diffraction attribués au WO₃, localisés aux angles 2θ de 23,06°, 23,56°, 24,20°, 26,55°, 34,11° et 35,51°. Ces pics correspondent respectivement aux plans cristallographiques (002), (020), (200), (120), (022) et (202) de la phase monoclinique du WO₃, conformément à la fiche JCPDS n° 71-0131. Par ailleurs, une diminution de la composante amorphe du PLA est observée pour l'ensemble des échantillons contenant du WO₃ modifié par l'acide oléique. Cela est peut-être le résultat d'une meilleure cristallisation du PLA, probablement favorisée par les interactions entre la matrice polymère et les nanoparticules modifiées. Une telle amélioration de la cristallinité pourrait également résulter d'une dispersion plus homogène des charges inorganiques, agissant comme des sites de nucléation et facilitant ainsi la formation de domaines cristallins au détriment de la phase amorphe [4, 5].

Une diminution marquée des intensités des pics du WO₃ modifié a été observée dans les nanocomposites PLA/WAO, par rapport aux nanocomposites PLA/WO₃ non modifiés (Figure 3.5, Chapitre 3). Cette réduction peut être attribuée à l'effet de l'acide oléique, qui enveloppe la surface des nanoparticules, favorisant ainsi une dispersion plus homogène dans la matrice polymère et une répartition plus fine des cristallites, ce qui peut également augmenter la surface spécifique des nanoparticules.

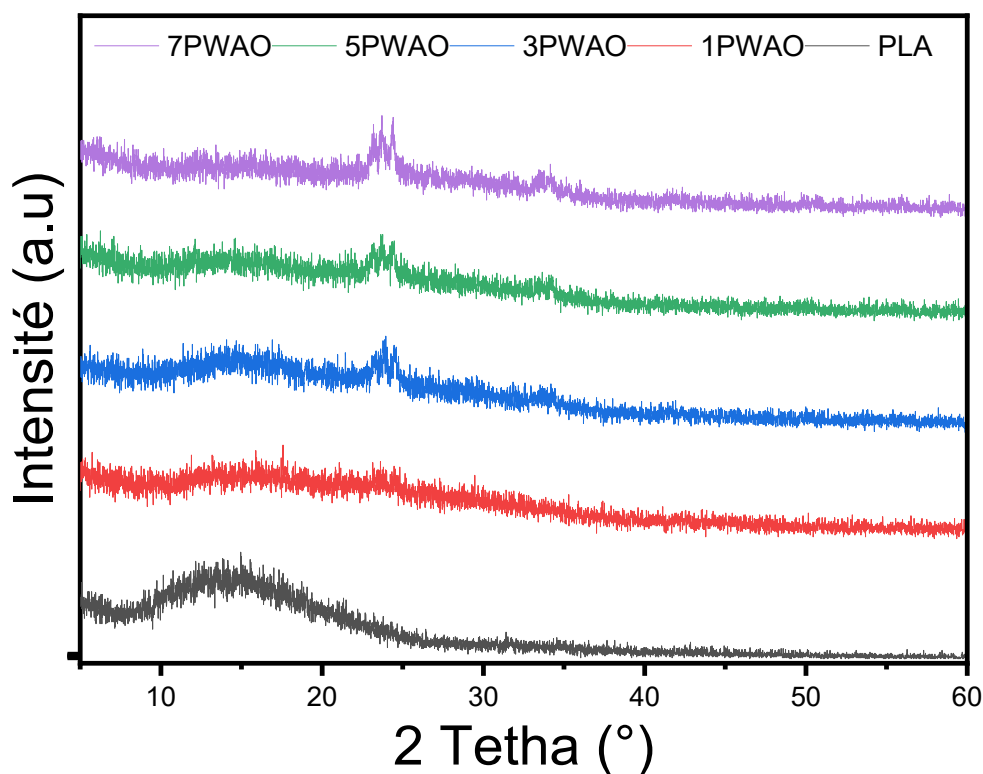


Figure 4.3 : Spectre DRX du PLA et des nanocomposites PLA/WAO

4.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La figure 4.4 présente les spectres FTIR du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃ modifiés à l'aide de l'acide oléique (PLA/WAO), mettant en évidence l'influence de la fonctionnalisation de surface des nanoparticules sur les propriétés spectrales du matériau.

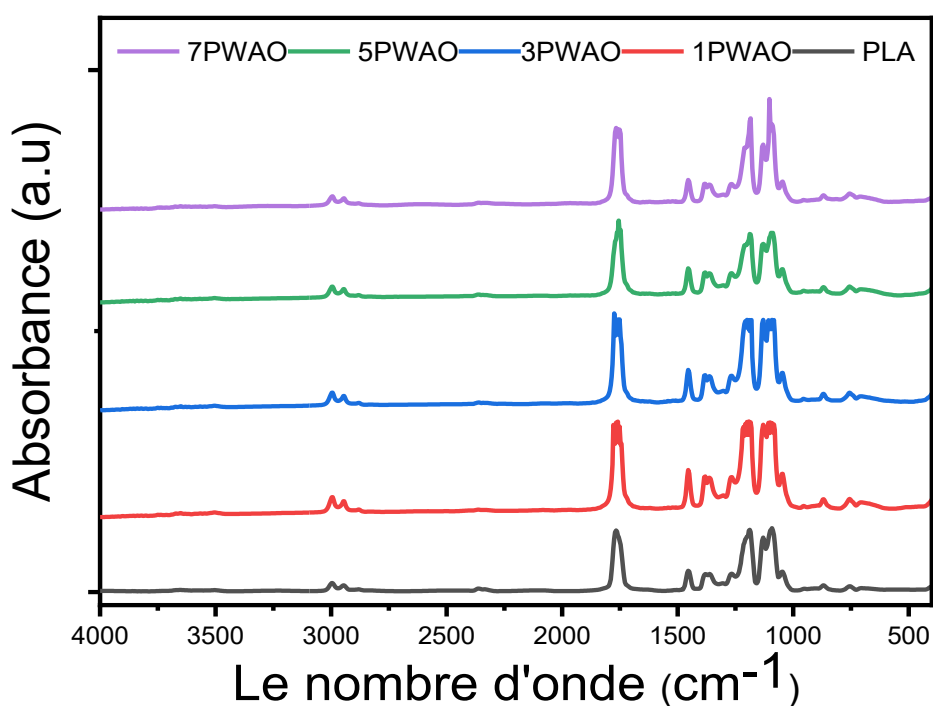


Figure 4.4 : Spectre FTIR des nanocomposites du PLA pur et PLA/WAO

L'ensemble des spectres FTIR présente des bandes caractéristiques à 2939 et 2999 cm^{-1} , attribuées aux vibrations d'élongation C–H des modes asymétriques et symétriques des groupes ($-\text{CH}_3$) et ($-\text{CH}$) [157]. D'autres bandes sont également observées à 1454, 1362, 1185, 1089 et 1757 cm^{-1} , correspondant respectivement à la déformation du groupe CH_3 , à la déformation C–H, à l'étirement C–O, et à l'étirement de la liaison ester O–C=O . Le pic intense à 1757 cm^{-1} est spécifiquement associé à l'élongation de la liaison carbonyle C=O [16, 17].

Il est important de noter que l'incorporation des nanoparticules de WO_3 fonctionnalisées à l'acide oléique dans la matrice de PLA n'a pas entraîné de modification significative des bandes d'absorption caractéristiques du PLA. Cette stabilité spectrale témoigne d'une bonne compatibilité chimique entre les nanoparticules et la matrice, ainsi qu'une interaction limitée au niveau des groupements fonctionnels, indiquant que la structure chimique du PLA est globalement préservée. Les spectres révèlent une augmentation de l'intensité des bandes d'absorption existantes dans le PLA pur, ce qui suggère une incorporation efficace des nanoparticules de WAO au sein de la matrice de PLA [11].

4.3.3. Spectroscopie UV-Visible

Afin d'évaluer les propriétés optiques ainsi que la capacité des nanocomposites PLA/WAO à bloquer les rayonnements ultraviolets, une analyse spectroscopique UV-Visible a été réalisée. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4.1. Cette étude vise à examiner l'effet de la modification de surface des nanoparticules de WO₃ par l'acide oléique sur les performances optiques de ces matériaux. Elle permet notamment de quantifier l'efficacité de ces derniers à bloquer les rayonnements UV, en particulier dans la région critique du spectre située en dessous de 400 nm, et de comparer les propriétés de transmission optique des nanocomposites en fonction de la présence ou non d'une fonctionnalisation des nanoparticules.

4.3.3.1. Absorbance et transmittance des nanocomposites PLA/WAO

La figure 4.5 illustre l'effet de l'incorporation de nanoparticules de WO₃, modifiées par l'acide oléique, sur les propriétés optiques des nanocomposites (transmittance et absorbance). Une augmentation significative de l'absorbance dans les régions UV et visible est observée pour tous les échantillons par rapport au PLA pur, traduisant une interaction accrue avec le rayonnement incident (figure chapitre 3). Cet effet est amplifié lorsque les nanoparticules sont modifiées en surface par l'acide oléique (WAO), notamment entre 200 et 250 nm. Cette fonctionnalisation améliore la dispersion des nanocharges, réduit leur agglomération et accroît la surface d'interaction avec la lumière, conduisant à une meilleure efficacité de blocage UV. L'absorbance croît progressivement avec la teneur en nanocharges WAO, soulignant l'effet synergique de la concentration et de la modification de surface. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Naerin Baek et al [6], qui ont montré une amélioration significative de l'absorption UV dans des films de PLA renforcés par des nanoparticules de TiO₂. L'effet de blocage UV était encore plus marqué lorsque les nanoparticules étaient fonctionnalisées par l'acide oléique (OA-TiO₂), confirmant ainsi le rôle clé de la modification de surface dans l'optimisation des propriétés optiques des nanocomposites à base de PLA. Cette caractéristique représente une propriété fondamentale dans la conception d'emballages destinés à la conservation des produits alimentaires.

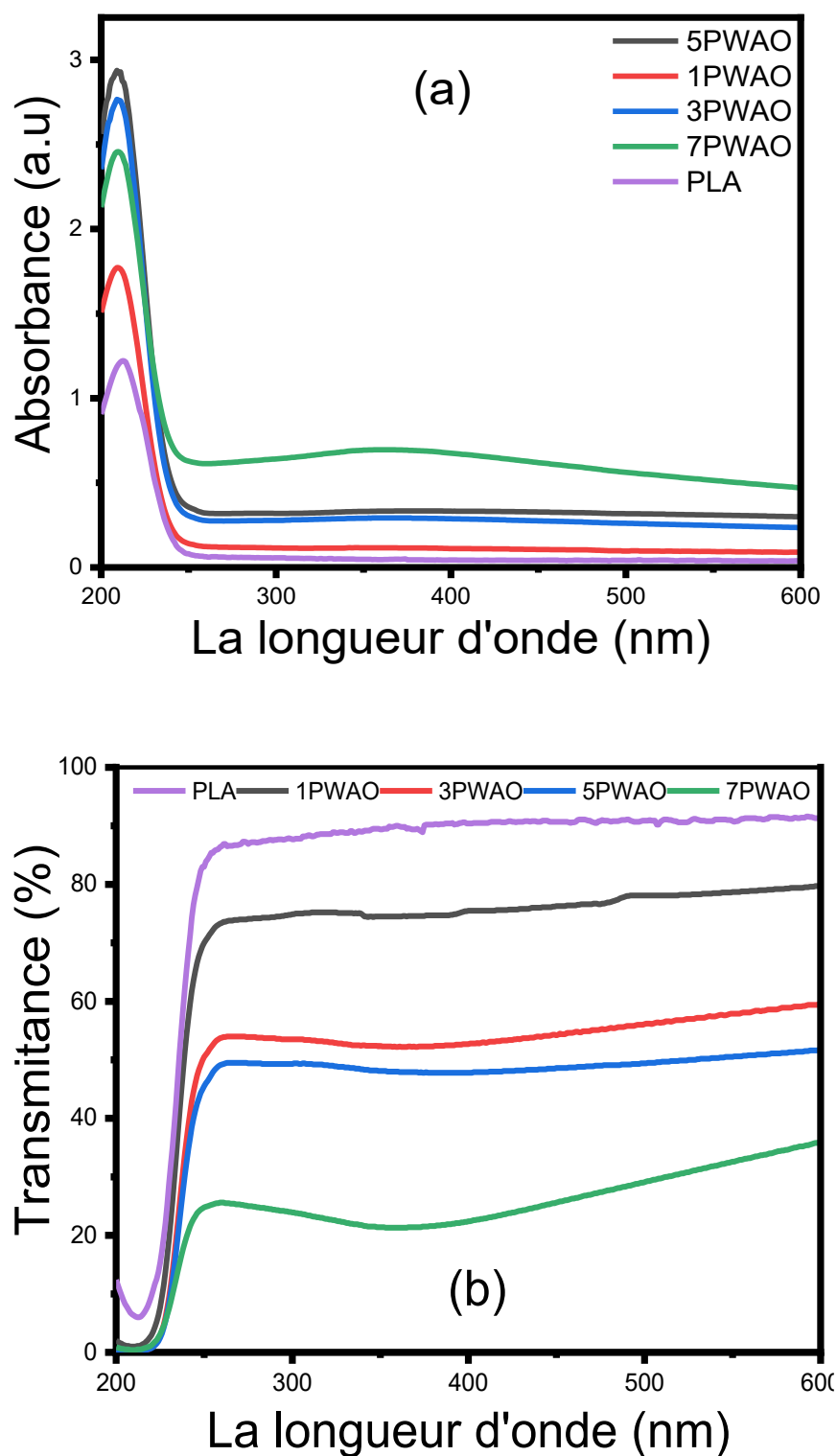


Figure 4.5 : Spectres UV-Vis du PLA pur et des nanocomposites modifiés par l'acide oléique PLA/WAO à des teneurs de (1, 3, 5 et 7% en poids). (a) Absorbance, (b) Transmittance

L'ajout de nanoparticules de WO₃ au sein de la matrice de PLA induit une diminution notable de la transmittance dans la région UV-Visible, comparativement au PLA pur. Cette

Chapitre 4 : Etude des nanocomposites à base de PLA renforcés par WO₃ modifiés par l'acide oléique (PLA/WAO)

atténuation est principalement liée à l'augmentation des phénomènes de diffusion et d'absorption de la lumière provoqués par la présence des nanoparticules, ce qui altère la transparence optique du matériau [18]. Par ailleurs, la fonctionnalisation des nanoparticules de WO₃ à l'aide d'acide oléique accentue davantage cette réduction de transmittance, ce qui suggère une dispersion plus uniforme des charges dans la matrice ainsi qu'une interaction plus efficace entre les nanoparticules et le polymère. Ces facteurs contribuent à améliorer la capacité de blocage des rayonnements UV du nanocomposite.

Tableau 4.1 : Tableau récapitulatif des valeurs de transmittance, pic d'absorbance, blocage des UV (%), par les échantillons PLA/WO₃ et PLA/WAO avec des teneurs en WO₃ de (0, 1, 3, 5 et 7%)

Échantillon	Pic d'absorbance à (214nm)	Blocage des UV (%)	Transmittance (%) à 600nm
PLA	1.21	9	91
1PLA	1.33	55	45
3PLA	1.42	28	72
5PLA	1.65	38	62
7PLA	2.11	42	58
1PWAO	1.76	21	79
3PWAO	2.76	41	59
5 PWAO	2.94	49	51
7 PWAO	2.44	65	35

À une longueur d'onde de 600 nm, le PLA pur présente une transmittance élevée de 91 %, tandis que les nanocomposites PLA/WAO montrent une diminution progressive de la transmittance en fonction de la concentration en nanoparticules. Les valeurs de la transmittance observées sont de l'ordre de 79, 59, 51, 35% pour 1PLA/WAO, 3PLA/WAO, 5PLA/WAO et 7PLA/WAO respectivement. Cette diminution traduit une amélioration des capacités de blocage de la lumière visible, corrélée à l'augmentation de la teneur en nanoparticules de WO₃ modifiées, suggérant une interaction plus marquée avec le rayonnement incident à mesure que la charge en nanoparticules augmente.

4.3.3.2. Energie de band gap des nanocomposites PLA/WAO

L'évolution de l'énergie de la bande interdite observée dans les nanocomposites PLA/WAO (figure 4.6) met en évidence l'influence combinée de la teneur en charges et de leur fonctionnalisation de surface. L'introduction croissante de nanoparticules de WO₃ entraîne une réduction progressive du gap optique, liée à l'apparition d'états électroniques additionnels dans la bande interdite (chapitre 3). En revanche, la fonctionnalisation des nanoparticules par l'acide oléique (WAO) provoque une augmentation du gap par rapport au nanocomposites PLA/WO₃ (tableau 4.2), due à la passivation des défauts de surface, notamment les lacunes d'oxygène, par les chaînes organiques de l'acide oléique et à une dispersion plus homogène limitant les transferts de charge entre les particules. Ces mécanismes combinés favorisent un meilleur confinement électronique et conduisent à un élargissement du gap optique, traduisant une stabilité électronique accrue du matériau. Cette augmentation de l'énergie du gap optique est comparable à celle rapportée dans la littérature pour les nanocomposites PLA/TiO₂ fonctionnalisés [19], où la greffe d'agents organiques sur les nanoparticules d'oxyde métallique modifie leur structure électronique tout en améliorant leur dispersion au sein de la matrice polymère. Par ailleurs, Akamatsu et al.[20] ont démontré que la modification de surface de nanocristaux de CdTe par des alkanethiols induit un décalage vers le bleu des spectres d'absorption et d'émission, traduisant une augmentation de l'énergie du gap optique [20].

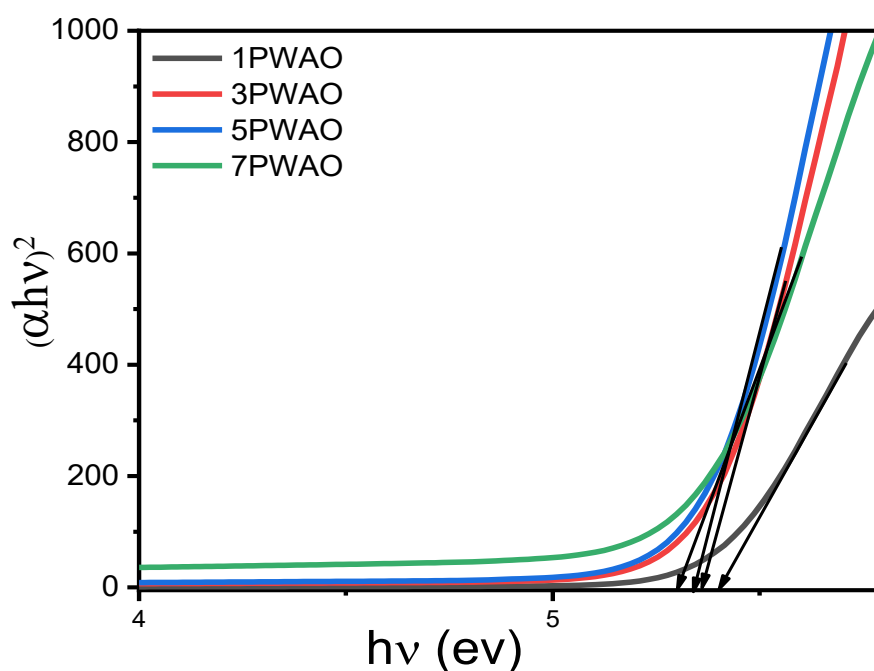


Figure 4.6 : Energie de band gap optique des nanocomposites modifiés par l'acide oléique PLA/WAO à des teneurs de (1, 3, 5 et 7% en poids)

Tableau 4.2 : Valeurs de l'énergie de gap optique des échantillons PLA pur, PLA/WO₃ et PLA/WAO à des teneurs de (1, 3, 5 et 7% en poids).

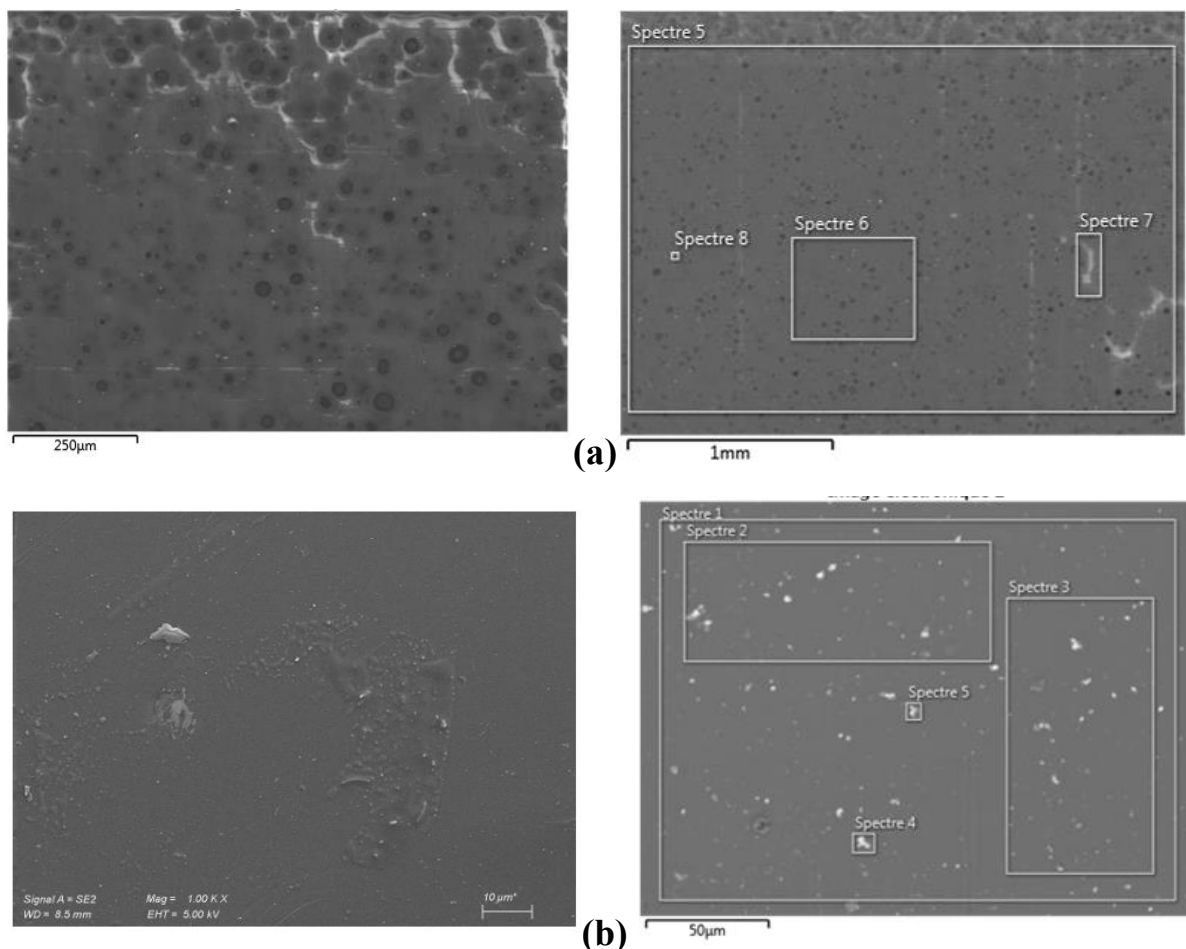
Échantillon	Energie de gap optique (eV)	Échantillon	Energie de gap optique (eV)
PLA	5.39±0.05	PLA	5.39±0.05
1PLA	5.15±0.04	1PWA0	5.36±0.02
3PLA	5.21±0.02	3 PWA0	5.34±0.03
5PLA	5.22±0.01	5 PWA0	5.31±0.08
7PLA	5.21±0.03	7 PWA0	5.26±0.04

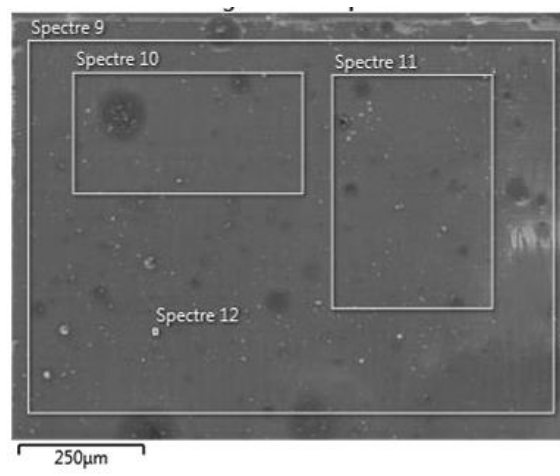
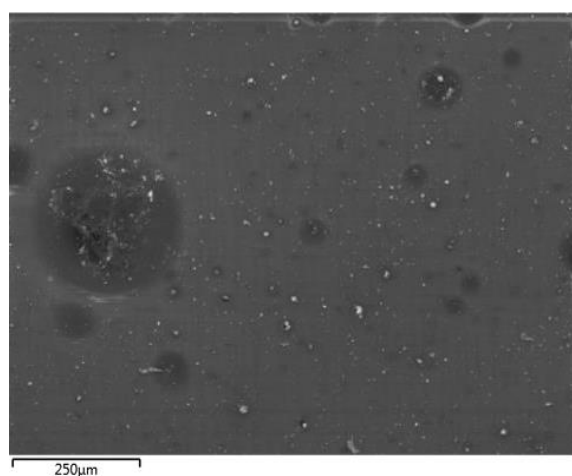
4.3.4. Evolution de la morphologie des nanocomposites PLA/WAO modifié

L'analyse comparative des images MEB de surface des films nanocomposites PLA/WO₃, avant et après modification par l'acide oléique, met en évidence l'influence de la fonctionnalisation de surface des charges de WO₃ sur la morphologie des matériaux (figure 4. 7). Les échantillons non modifiés présentent une dispersion hétérogène des particules de WO₃, caractérisée par la présence d'agglomérats et d'inclusions sphériques de taille variable. Ces

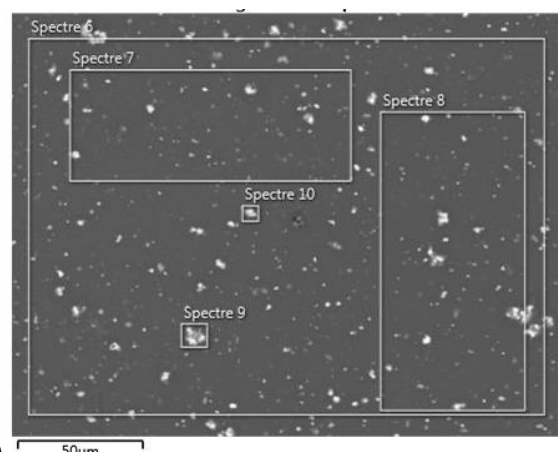
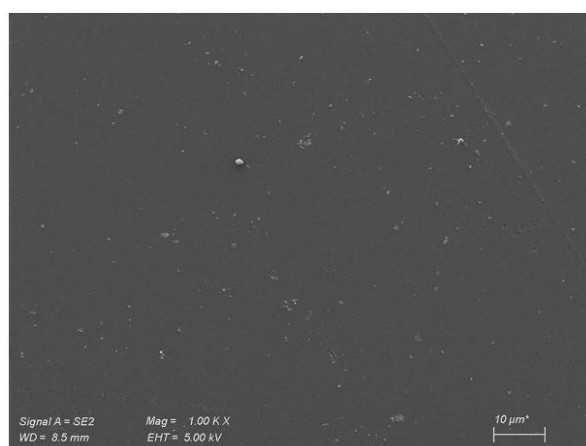
Chapitre 4 : Etude des nanocomposites à base de PLA renforcés par WO₃ modifiés par l'acide oléique (PLA/WAO)

structures, traduisent une interaction limitée entre les charges et le polymère, suggérant une compatibilité interfaciale faible. En revanche, après modification des charges par l'acide oléique, la morphologie observée est nettement plus homogène. Les particules apparaissent mieux réparties et de plus petite taille, avec une surface plus régulière et dépourvue de microfissures. Ces résultats indiquent que l'acide oléique joue un rôle de compatibilisant, améliorant l'adhésion entre le PLA et les nanoparticules de WO₃, favorisant ainsi une dispersion plus uniforme dans la matrice polymère. Cette amélioration est susceptible d'influencer positivement les propriétés mécaniques et fonctionnelles du composite. Une amélioration similaire de la dispersion a été observée dans des nanocomposites de polypropylène (PP) renforcés par des nanotubes de carbones multi-parois (MWCNT). En effet, les analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ont révélé que les MWCNT non fonctionnalisés tendent à former des agrégats, tandis que la modification chimique par des groupes carboxyle favorise une dispersion homogène au sein de la matrice, en supprimant les structures agrégées [21].

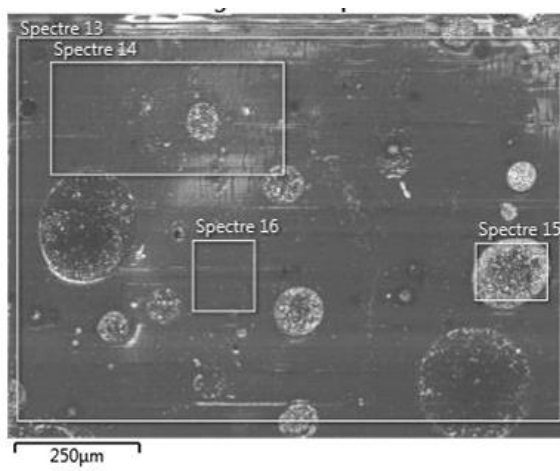
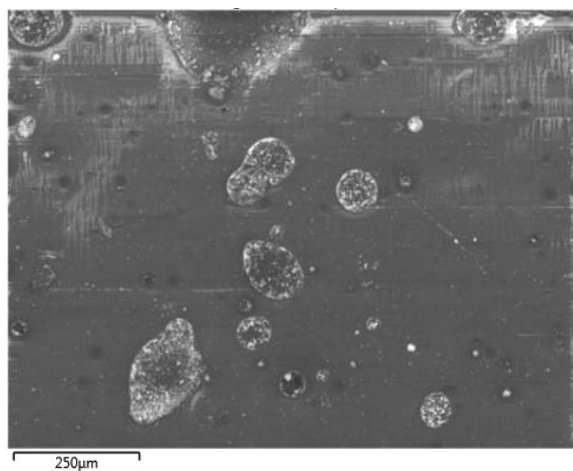




(c)



(d)



(e)

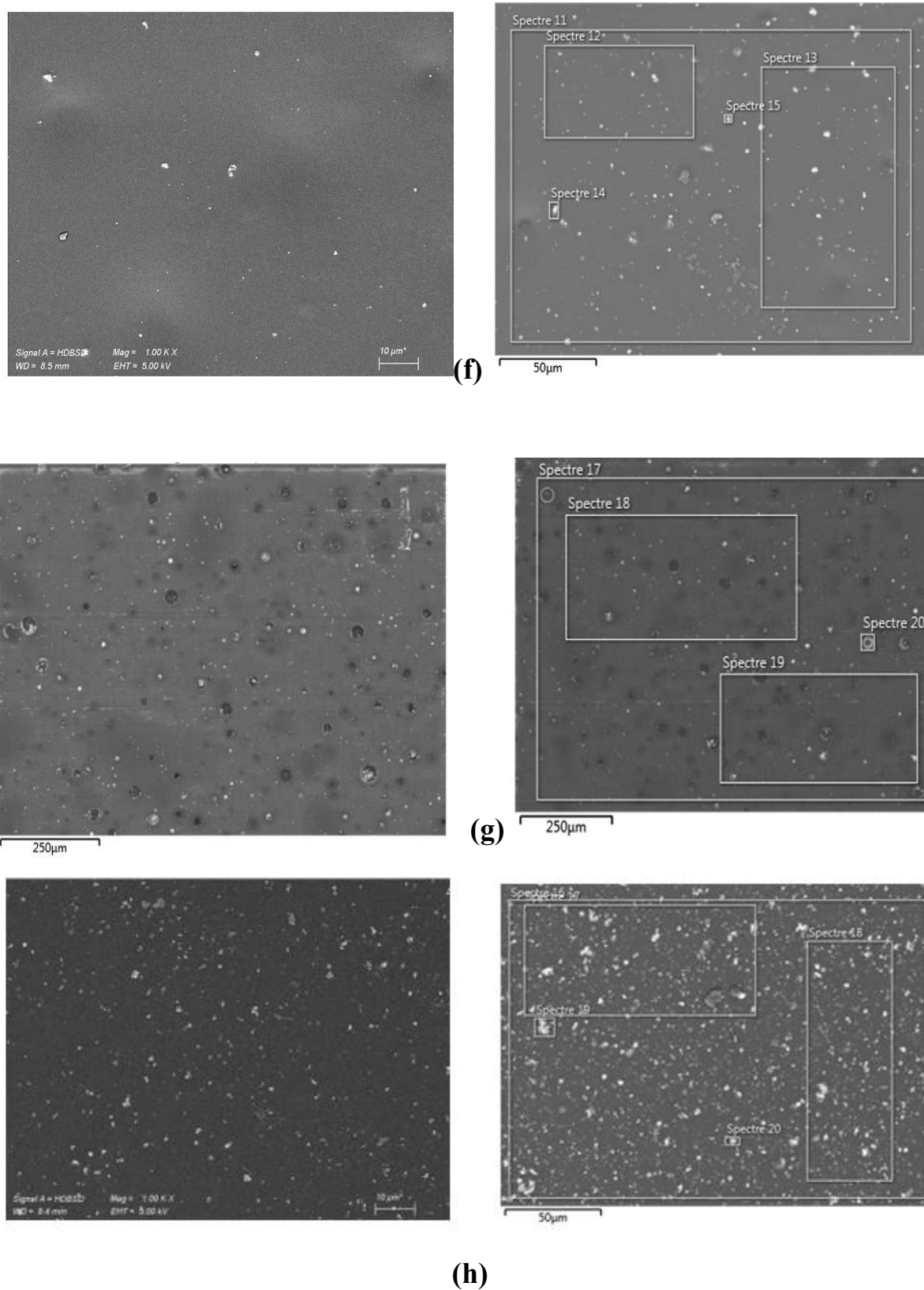
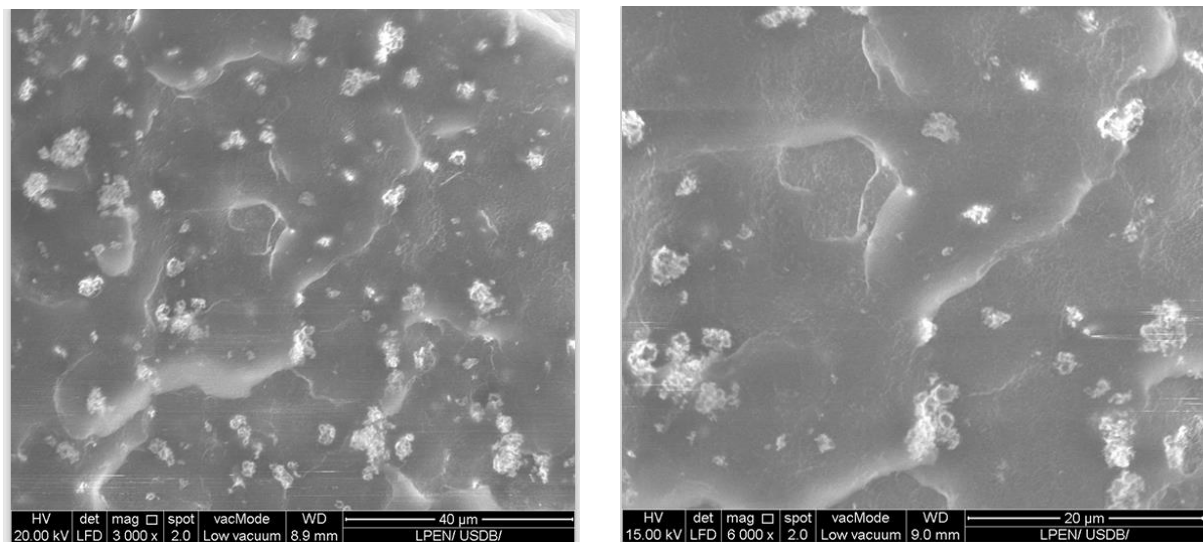
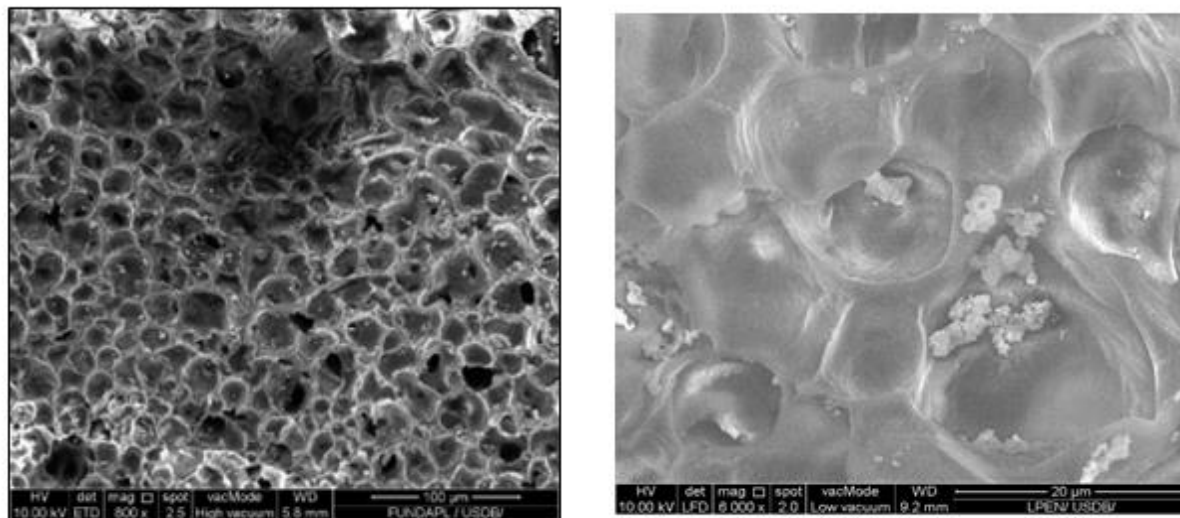


Figure 4.7 : Images MEB des films PLA/WO₃ (a, c, e, g) et PLA/WAO (b, d, f, h) en fonction de la teneur (1, 3, 5 et 7% en poids)

La figure 4.8 illustre les images MEB en coupe transversale des échantillons 7PLA et 7PLA/WAO. Ces images montrent qu'après modification de la surface des nanoparticules de WO₃ par l'acide oléique, une disparition notable de la structure en nid d'abeille est observée. Cette transformation morphologique peut être attribuée à une amélioration de la compatibilité entre les charges inorganiques et la matrice polymère. En effet, l'acide oléique, par sa nature amphiphile (possède à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe), s'ancre sur les nanoparticules via sa fonction carboxyle, tandis que la chaîne aliphatique hydrophobe interagit favorablement avec le PLA, ce qui facilite leur dispersion au sein de la phase polymère. Cette fonctionnalisation de surface réduit l'énergie interfaciale entre les deux phases, favorise une dispersion plus homogène des nanoparticules, et limite les phénomènes d'agrégation et de ségrégation locale. En conséquence, la morphologie observée devient plus uniforme, avec une surface plus lisse. De manière similaire, des travaux de recherche ont montré que l'incorporation de nanoplaquettes de graphène hydrophiles fonctionnalisées dans des films de polyuréthane améliore la dispersion des charges et élimine les structures poreuses associées aux charges non modifiées [22].



(a)



(b)

Figure 4.8 : Images MEB des coupes transversales des nanocomposites (a) : 7PLA/WAO et (b) : 7PLA/WO₃ (surface cryofracturée)

4.3.5. Analyse thermique des nanocomposites PLA/WAO

4.3.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique, illustrée par la figure 4.9, a permis d'évaluer la stabilité thermique du PLA pur et des nanocomposites PLA/WO₃, en mettant en évidence l'effet de la modification par l'acide oléique sur leur comportement thermique.

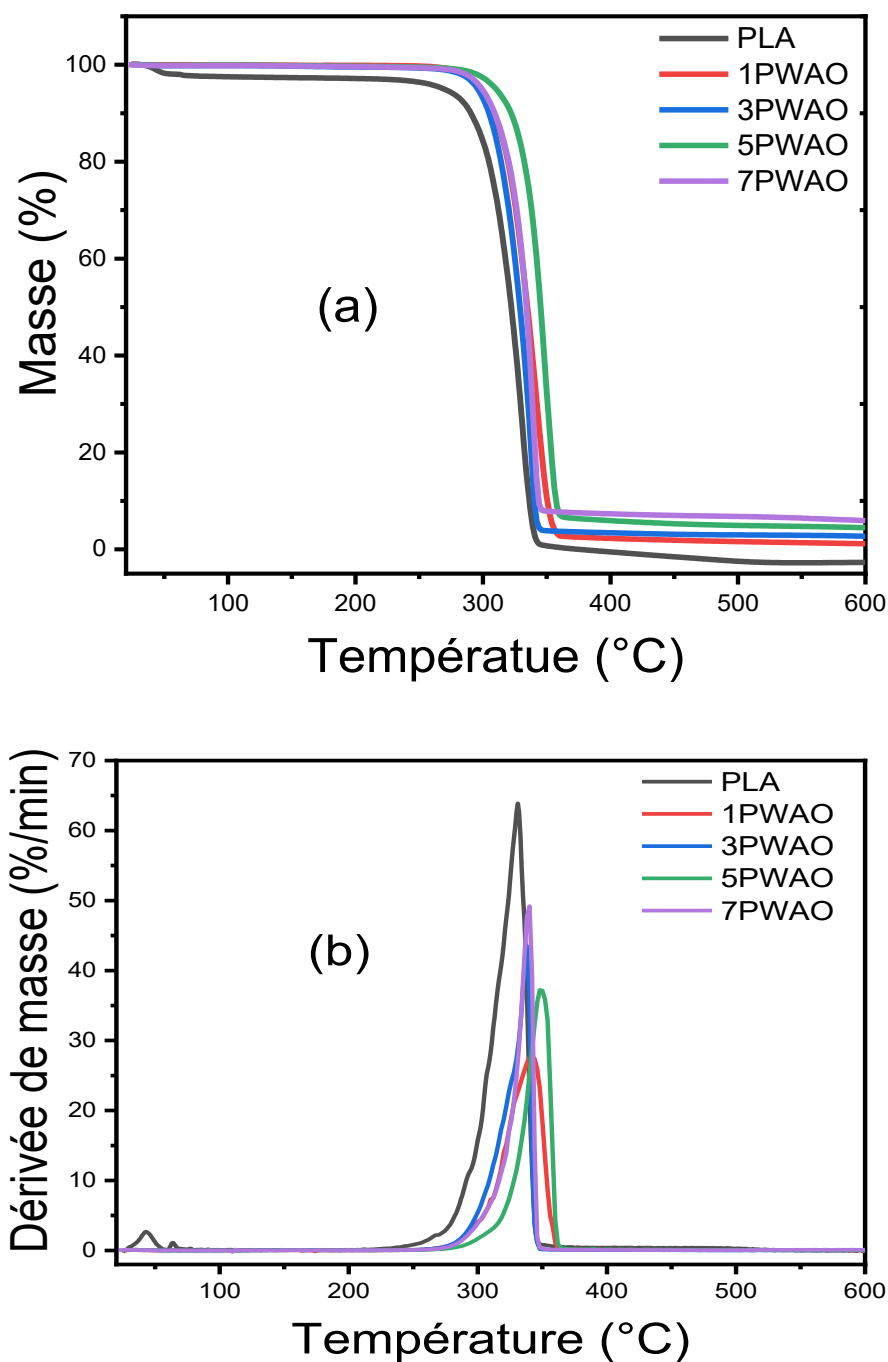


Figure 4.9 : Thermogrammes ATG (a) et DTG (b) du PLA pur et des nanocomposites modifiés par l'acide oléique PLA/WAO à des concentrations de (0, 1, 3, 5 et 7% en poids)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) du PLA et des nanocomposites PLA/ WO_3 modifiés par l'acide oléique (PLA/WAO) révèle une amélioration significative de la stabilité thermique du polymère après incorporation des charges inorganiques. Le PLA pur présente une température de dégradation initiale ($T_{5\%}$) de 269 °C, tandis que les nanocomposites PLA/WAO

Chapitre 4 : Etude des nanocomposites à base de PLA renforcés par WO₃ modifiés par l'acide oléique (PLA/WAO)

affichent des valeurs plus élevées, atteignant jusqu'à 310 °C pour l'échantillon contenant 5 % de WAO. Cette élévation de T_{5%} indique une meilleure résistance à la dégradation thermique induite par l'effet barrière des particules de WO₃ modifiées et leur interaction avec la matrice polymère. De même, la température correspondant à 50 % de perte de masse (T_{50%}) suit une tendance similaire, augmentant de 322 °C pour le PLA à 345 °C pour le composite 5PWOA, confirmant une dégradation plus lente et une meilleure stabilité thermique globale. La température de fin de dégradation (T_{95%}) reste relativement proche de celle du PLA pour les faibles taux de charge. Enfin, la température de dégradation maximale (T_{max}) évolue également à la hausse, passant de 331 °C pour le PLA à un maximum de 348 °C pour 5PLA/WAO, traduisant un décalage du pic de dégradation vers des températures plus élevées. Ces résultats confirment que l'incorporation de WO₃ modifié par l'acide oléique améliore efficacement la stabilité thermique du PLA, en particulier aux concentrations modérées (1–5 %), grâce à un effet protecteur et stabilisant au sein de la matrice polymère.

Tableau 4.3: Stabilité thermique du PLA pur, des nanocomposites PLA/WO₃ et PLA/WAO, caractérisée par les températures T_{5%}, T_{50%}, T_{95%} et T_{max}

Échantillon	T _{5%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{95%} (°C)	T _{max} (°C)
PLA	269 ± 1.5	322 ± 1.2	339 ± 1.8	331.0 ± 1.0
1PLA	281 ± 1.3	318 ± 1.4	389 ± 1.7	330.2 ± 1.1
3PLA	281 ± 1.4	315 ± 1.3	331 ± 1.6	320.9 ± 1.2
5PLA	282 ± 1.2	310 ± 1.5	347 ± 1.8	317.4 ± 1.3
7PLA	268 ± 1.6	304 ± 1.7	326 ± 1.5	310.4 ± 1.2
1PWOA	298 ± 1.3	335 ± 1.5	355 ± 2.1	342 ± 1.3
3PWOA	296 ± 2.3	329 ± 1.4	343 ± 2.3	337 ± 1.5
5PWOA	310 ± 1.4	345 ± 1.9	490 ± 2.7	348 ± 1.7
7PWOA	299 ± 1.6	334 ± 1.2	662 ± 2.4	339 ± 1.6

L'analyse thermogravimétrique comparative entre les composites PLA/WO₃ modifiés par l'acide oléique et ceux contenant du WO₃ non modifié (tableau 4.3) révèle une nette amélioration de la stabilité thermique induite par la modification de surface. Les températures de dégradation initiale (T_{5%}) augmentent significativement avec l'ajout de WAO, atteignant jusqu'à 310 °C pour le composite à 5 % de charge, contre 282 °C pour l'échantillon équivalent

Chapitre 4 : Etude des nanocomposites à base de PLA renforcés par WO₃ modifiés par l'acide oléique (PLA/WAO)

non modifié. Cette amélioration est attribuée à une meilleure dispersion des charges et à des interactions interfaciales renforcées entre le WO₃ modifié et la matrice polymère, favorisées par la présence de l'acide oléique. Les températures médianes ($T_{50\%}$) et maximales ($T_{\max}$) suivent la même tendance, traduisant un ralentissement global du processus de dégradation thermique. Ces résultats soulignent l'intérêt de la fonctionnalisation du WO₃ par l'acide oléique pour améliorer la résistance thermique et les performances globales des nanocomposites à base de PLA.

Des résultats comparables ont été rapportés par Akindoyo et al. [23], qui ont observé une amélioration de la stabilité thermique des composites PLA/hydroxyapatite après modification de la charge. Cette amélioration a été attribuée à une meilleure dispersion des particules au sein de la matrice polymère, favorisant des interactions interfaciales renforcées, notamment par la formation de liaisons hydrogène. Ces interactions contribuent à une répartition plus uniforme de l'énergie thermique dans le matériau, retardant ainsi le début de la dégradation thermique. D'autre part, des travaux ont montré que l'incorporation de charges modifiées à l'acide oléique (OA) dans la matrice polymère (PE/siloxène) améliore considérablement la stabilité thermique. Cette amélioration a été attribuée à une dispersion optimale des charges, ainsi qu'à leur rôle en tant que barrière thermique au sein de la matrice de polyéthylène (PE/OA–siloxène) [4].

4.3.5.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'analyse thermique par DSC a permis d'évaluer l'influence de l'incorporation de nanoparticules de WO₃ fonctionnalisées à l'acide oléique (WAO) sur les propriétés thermiques du PLA, en termes de températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de fusion (T_f) (figure 4.10). Pour la T_g , une légère diminution est observée, passant de 58,0 °C pour le PLA pur à des valeurs comprises entre 56,82 et 57,21 °C pour les nanocomposites modifiés. Cette réduction est attribuée à l'effet plastifiant de l'acide oléique, qui augmente la mobilité des chaînes polymères, réduisant ainsi leur rigidité. En ce qui concerne la température de cristallisation (T_c), une baisse générale est notée, indiquant que la cristallisation se produit à une température plus basse. Toutefois, à une concentration intermédiaire de 5 % de WAO, T_c augmente, suggérant un effet nucléant plus prononcé des charges à cette teneur. À 7 % en poids de WAO, l'effet plastifiant devient dominant, réduisant à nouveau la température de cristallisation (T_c). Concernant la température de fusion, une diminution est observée dans les deux pics de fusion (T_{f1} et T_{f2}). Le T_{f1} de l'épaule passe de 164 °C pour le PLA pur à des

Chapitre 4 : Etude des nanocomposites à base de PLA renforcés par WO₃ modifiés par l'acide oléique (PLA/WAO)

valeurs proches de 161,6 à 162,5 °C pour les nanocomposites, et le pic T_m baisse légèrement également, atteignant 168,09 °C à 5% en poids de WAO. À 7% en poids, on remarque l'élimination de l'épaulement sur le pic de fusion à 160,8 °C, indiquant une perturbation plus marquée de la cristallinité du PLA, avec une possible fusion des cristaux moins stables thermiquement. Ces résultats montrent que l'acide oléique, en plus de son effet plastifiant, influence significativement la cristallisation et la fusion du PLA.

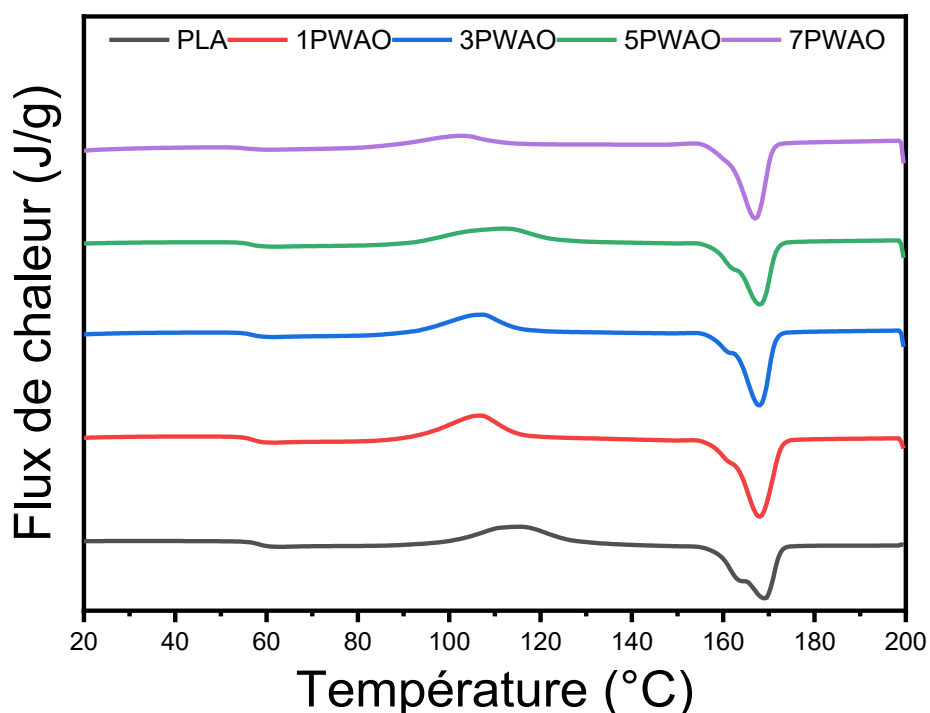


Figure 4.10 : Courbes DSC du PLA pur et des nanocomposites PLA/WAO à des concentrations de (0, 1, 3, 5 et 7% en poids)

La comparaison des résultats obtenus pour le PLA chargé en WO₃ et le PLA chargé en WO₃ modifié par l'acide oléique met en évidence l'influence déterminante de la fonctionnalisation de surface sur le comportement de cristallisation du polymère (tableau 4.4). À faible concentration (1 % en poids), le WAO agit comme agent nucléant, augmentant la cristallinité (jusqu'à 51,03 %) en facilitant la cristallisation lors du refroidissement. Cet effet diminue à 5 % et 7 %, probablement à cause de la saturation, de l'agglomération des particules ou d'une entrave à la mobilité des chaînes de PLA. Donc, l'acide oléique améliore la dispersion mais peut agir comme plastifiant à des concentrations élevées. Des résultats similaires ont été

Chapitre 4 : Etude des nanocomposites à base de PLA renforcés par WO₃ modifiés par l'acide oléique (PLA/WAO)

rapportés par Akindoyo et al. [23], qui ont observé une augmentation de la cristallinité après modification de surface de l'hydroxyapatite (HA). Cette observation suggère que l'HA modifiée agit non seulement comme un site de nucléation hétérogène favorisant la formation de cristallites, mais renforce également la croissance des sphérolites existants.

Tableau 4.4: Résultats DSC du PLA pur, des nanocomposites PLA/WO₃ et PLA/WAO

Echantillon	T _g (°C)	T _c (°C)	T _{fl} (°C)	T _f (°C)	ΔH _c (J/g)	ΔH _m (J/g)	Cristallinité (%)
PLA	58.0	115.0	164	169.0	33.9	37.1	39.9
1PLA	59.0	112.0	163.0	168.0	35.6	36.2	42.3
3PLA	58.0	110.0	162.0	168.0	35.9	38.7	42.9
5PLA	55.0	104.0	--	166.0	28.5	44.5	50.5
1PWAO	57.12	106.93	161.6	168.01	28.82	47.76	51.03
3PWAO	56.82	107.17	161.7	167.95	23.51	40.44	43.21
5PWAO	56.86	111.86	162.51	168.09	27.35	38.34	40.96
7PWAO	57.21	102.47	-	160.80	12.99	40.92	43.72

4.2.6. Propriétés rhéologiques des nanocomposites PLA/WAO

Les analyses rhéologiques constituent un outil fondamental pour étudier l'impact de la modification du WO₃ par l'acide oléique sur le comportement viscoélastique du nanocomposite PLA/WO₃, en fournissant des informations clés sur les interactions interfaciales et la dispersion des charges dans la matrice polymère.

D'après la Figure 3. 15 (Chapitre3), on constate que l'ajout de nanoparticules de WO₃ non modifiées dans le PLA conduit à une augmentation significative des modules de stockage (G') et de perte (G''), traduisant un renforcement de la rigidité, de la stabilité mécanique et de

Chapitre 4 : Etude des nanocomposites à base de PLA renforcés par WO₃ modifiés par l'acide oléique (PLA/WAO)

la ténacité des nanocomposites. La faible dépendance de G' et G'' à la fréquence confirme la formation d'un réseau tridimensionnel stable et homogène.

Après modification de surface des nanoparticules de WO₃ par l'acide oléique (figure 4.11), une augmentation notable des modules viscoélastiques G' (module de stockage) et G'' (module de perte) a été observée pour les nanocomposites PLA/WAO, à l'exception du nanocomposite contenant 7 % en masse de charge. Cette élévation des modules G' et G'' est attribuée à une meilleure dispersion des particules dans la matrice polymère, favorisée par la compatibilisation apportée par l'acide oléique. La réduction des interactions hydrophiles entre les particules et la matrice permet d'éviter l'agglomération et de renforcer efficacement le matériau, tout en maintenant une bonne élasticité. En revanche, à une concentration plus élevée (7 % en poids), une baisse de G' et G'' est constatée, ce qui peut être expliqué par une saturation de la matrice polymère, menant à une dispersion moins homogène, voire à la formation d'agglomérats. De plus, un excès éventuel d'acide oléique non fixé pourrait jouer un rôle de plastifiant, augmentant la mobilité des chaînes de PLA et diminuant ainsi la rigidité globale du composite. Ce comportement est cohérent avec d'autres systèmes nanocomposites, où l'incorporation de CNTs (nanotubes de carbone) modifiés dans une matrice de polypropylène a conduit à une augmentation significative des modules viscoélastiques et à un comportement viscoplastique marqué à haute déformation [21]. De même, Il a été démontré que le greffage de la cellulose nanocristalline (CNC) par le GTMAC (Glycidyl Trimethyl Ammonium Chloride) confère au matériau une meilleure stabilité rhéologique et des propriétés viscoélastiques renforcées, favorisant la formation d'une structure de type gel [24].

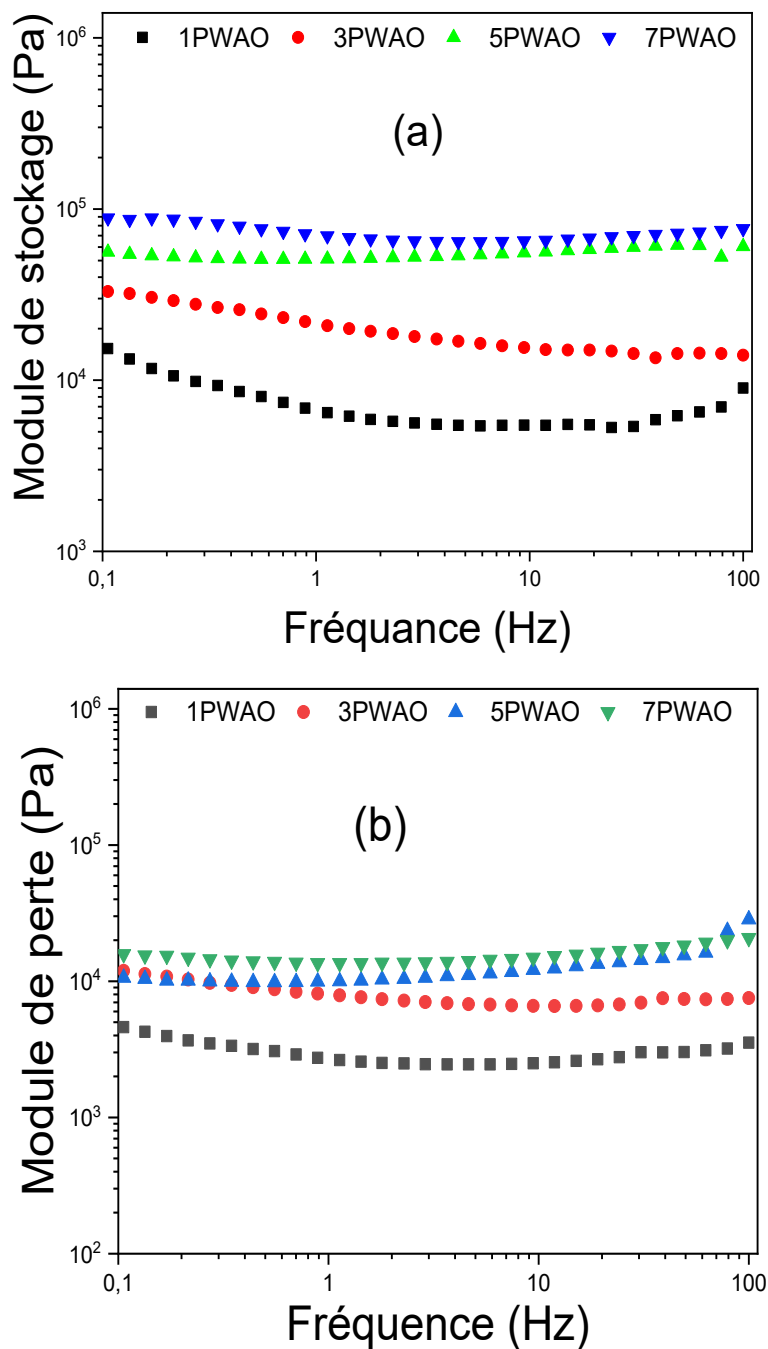


Figure 4.11 : Variation du module de stockage (a) et du module de perte (b), en fonction de la fréquence, des nanocomposites PLA/WAO

La figure 4. 12 présente l'évolution du facteur d'amortissement ($\tan \delta$) en fonction de la fréquence pour les nanocomposites PLA/WO₃ avant et après modification des charges par l'acide oléique. Avant modification, le facteur d'amortissement du PLA pur est relativement élevé, traduisant un comportement plus visqueux. L'ajout progressif de WO₃ entraîne une

Chapitre 4 : Etude des nanocomposites à base de PLA renforcés par WO₃ modifiés par l'acide oléique (PLA/WAO)

diminution notable de $\tan \delta$, particulièrement marquée pour les échantillons contenant 5 % et 7 % de charges, ce qui indique une transition vers un comportement plus élastique, liée au renforcement du réseau polymère par les nanoparticules. Après modification par l'acide oléique, les nanocomposites présentent un facteur d'amortissement plus faible et moins dépendant de la fréquence. Cette évolution témoigne d'une meilleure compatibilité entre les charges et la matrice PLA, favorisant une dispersion homogène des nanoparticules et limitant les phénomènes de dissipation d'énergie interne. Ainsi, la fonctionnalisation des charges par l'acide oléique améliore la stabilité mécanique et le comportement élastique des matériaux sur une large gamme de fréquences.

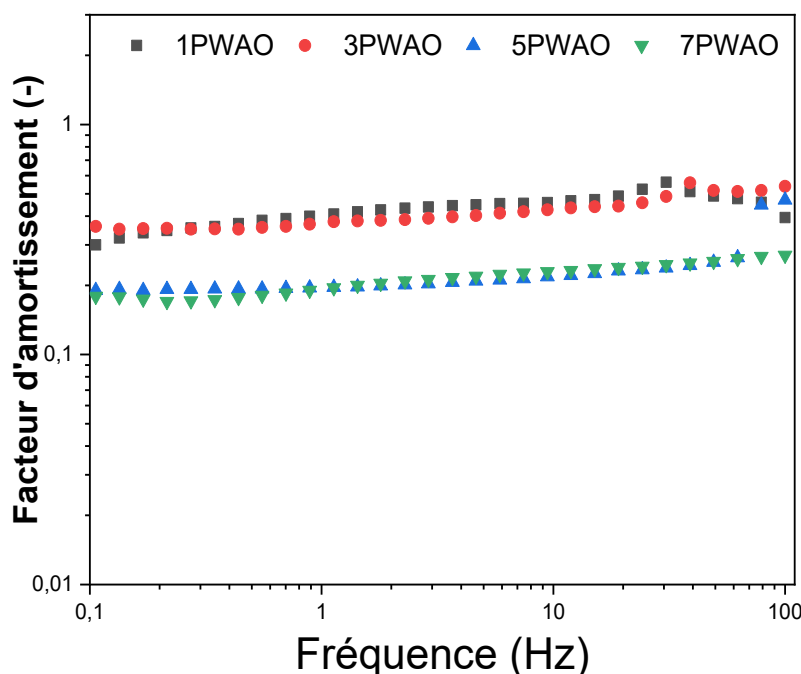


Figure 4.12 : Variation du facteur d'amortissement ($\tan \delta$) en fonction de la fréquence, des nanocomposites PLA/WAO

La figure 4.13 présente l'évolution de la viscosité complexe des nanocomposites PLA/WO₃, modifiés par l'acide oléique (AO), en fonction de la fréquence. Comme observé pour les nanocomposites non modifiés (Figure 3.15), tous les échantillons conservent un comportement typique de rhéofluidifiant, caractérisé par une diminution de la viscosité complexe avec l'augmentation de la fréquence, témoignant d'une structure viscoélastique organisée. Cependant, comparativement aux nanocomposites non modifiés, les systèmes fonctionnalisés à l'acide oléique présentent des viscosités légèrement inférieures, notamment

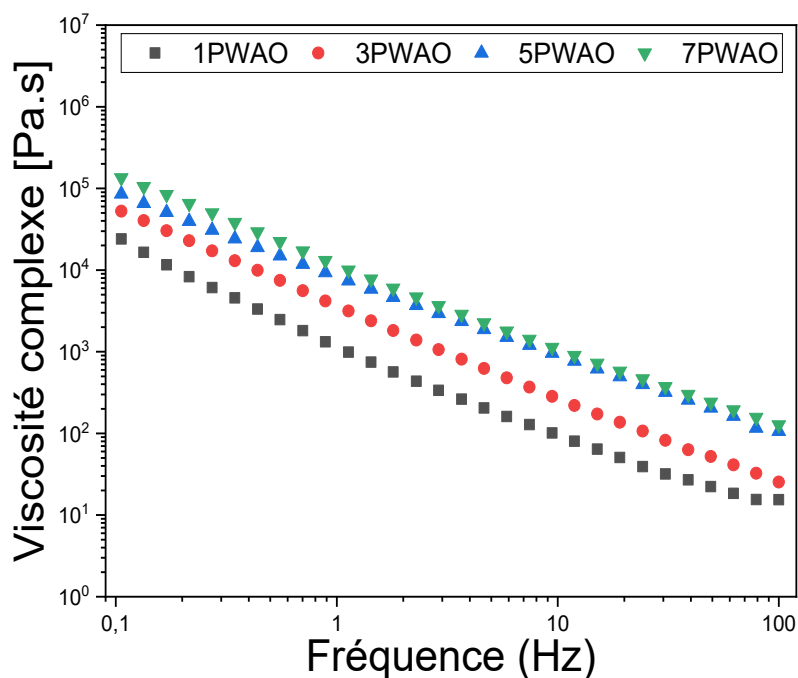


Figure 4.13 : Variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence des nanocomposites PLA/WAO

aux basses fréquences. Cette diminution est attribuée à l'amélioration de la dispersion des nanoparticules de WO₃ modifiées dans la matrice polymère, limitant ainsi la formation d'un réseau tridimensionnel fortement interconnecté. En conséquence, bien que le renforcement mécanique reste perceptible, il est modéré par l'effet plastifiant ou lubrifiant induit par la modification de surface. Ce comportement pourrait favoriser une meilleure processabilité des matériaux sans compromettre de manière significative leurs propriétés mécaniques.

REFERENCES

- [1] Vijaykumar, B. T., Bharati, B., Priyanka, K., Manjunatha, B., and Sannakki, B. "Investigations on dislocation density and strain of polyaniline with WO₃ nanocomposites". In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 1221, n° 1, (2022), 012017.
- [2] Mane, A. T., Navale, S. T., Pawar, R. C., Lee, C. S., and Patil, V. B. "Microstructural, optical and electrical transport properties of WO₃ nanoparticles coated polypyrrole hybrid nanocomposites". Synthetic Metals, v. 199, (2015), 187-195.
- [3] Farha, A. H., Al Naim, A. F., and Mansour, S. A. "Cost-effective and efficient cool nanopigments based on oleic-acid-surface-modified ZnO nanostructured". Materials, v. 16, n°6, (2023), 2159.
- [4] Yue, H., Yan, X., Huang, C., Zhang, H., Yang, J., Fang, L., and Kim, H. S. "Preparation of High-Performance Polyethylene Nanocomposites with Oleic Acid–Siloxene-Supported Ziegler–Natta Catalysts". Molecules, v. 29, n°15, (2024), 3662.
- [5] Hanafy, M. S., Desoky, W. M., Hussein, E. M., El-Shaer, N. H., Gomaa, M., Gamal, A. A., and Guirguis, O. W. "Biological applications study of bio-nanocomposites based on chitosan/TiO₂ nanoparticles polymeric films modified by oleic acid". Journal of Biomedical Materials Research Part A, v. 109, n°2, (2021), 232-247.
- [6] Baek, N., Kim, Y. T., Marcy, J. E., Duncan, S. E., and O'Keefe, S. F. "Physical properties of nanocomposite polylactic acid films prepared with oleic acid modified titanium dioxide". Food packaging and shelf life, v. 17, (2018), 30-38.
- [7] Jovanović, S., Spreitzer, M., Tramšek, M., Trontelj, Z., and Suvorov, D. "Effect of oleic acid concentration on the physicochemical properties of cobalt ferrite nanoparticles". The Journal of Physical Chemistry C, v. 118, n°25, (2014), 13844-13856.
- [8] Pang, H. F., Xiang, X., Li, Z. J., Fu, Y. Q., and Zu, X. T. "Hydrothermal synthesis and optical properties of hexagonal tungsten oxide nanocrystals assisted by ammonium tartrate". physica status solidi (a), v. 209, n°3, (2012), 537-544.
- [9] Najafi-Ashtiani, H., Bahari, A., Gholipour, S., and Hoseinzadeh, S. "Structural, optical and electrical properties of WO₃–Ag nanocomposites for the electro-optical devices". Applied Physics A, (2018), 124, 1-9.
- [10] Chaudhary, V., and Kaur, A. "Enhanced room temperature sulfur dioxide sensing behaviour of in situ polymerized polyaniline–tungsten oxide nanocomposite possessing honeycomb morphology". RSC advances, v. 5, n° 90, (2015), 73535-73544.

- [11] Buzarovska, A., Dinescu, S., Chitoiu, L., and Costache, M. "Porous poly (L-lactic acid) nanocomposite scaffolds with functionalized TiO₂ nanoparticles: Properties, cytocompatibility and drug release capability". *Journal of Materials Science*, v. 53, n°16, (2018), 11151-11166.
- [12] Wu, L., Zhang, Y., Yang, G., Zhang, S., Yu, L., and Zhang, P. "Tribological properties of oleic acid-modified zinc oxide nanoparticles as the lubricant additive in poly-alpha olefin and diisooctyl sebacate base oils". *Rsc Advances*, v. 6, n° 74, (2016), 69836-69844.
- [13] Liu, P., and Su, Z. "Preparation and characterization of PMMA/ZnO nanocomposites via in-situ polymerization method". *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, v. 45, n°1, (2006), 131-138.
- [14] Mansour, S. A., Farha, A. H., Tahoun, B. A., and Elsad, R. A. "Novel magnetic polyaniline nanocomposites based on as-synthesized and surface modified Co-doped ZnO diluted magnetic oxide (DMO) nanoparticles". *Materials Science and Engineering : B*, v. 265, (2021), 115032.
- [15] Yakdoumi, F. Z., Hadj-Hamou, A. S., Rahoui, N., Rahman, M. M., and Abetz, V. "Polylactic acid nanocomposites containing functionalized multiwalled carbon nanotubes as antimicrobial packaging materials". *International journal of biological macromolecules*, v. 213, (2022), 55-69.
- [16] Akshaykranth, A., Jayarambabu, N., Venkatappa Rao, T., Rakesh Kumar, R., and Srinivasa Rao, L. "Antibacterial activity study of ZnO incorporated biodegradable poly (lactic acid) films for food packaging applications". *Polymer Bulletin*, v. 80, n°2, (2023), 1369-1384.
- [17] Feng, S., Zhang, F., Ahmed, S., and Liu, Y. "Physico-mechanical and antibacterial properties of PLA/TiO₂ composite materials synthesized via electrospinning and solution casting processes". *Coatings*, v. 9, n°8, (2019), 525.
- [18] Daikhi, S., Hammani, S., Guerziz, S., Alsaedi, H., Sayegh, S., Bechlany, M., and Barhoum, A. Urchin-like WO₃ Particles Form Honeycomb-like Structured PLA/WO₃ Nanocomposites with Enhanced Crystallinity, Thermal Stability, Rheological, and UV-Blocking and Antifungal Activity. *Polymers*, v.16, n°19, (2024), 2702.
- [19] D'Amato, C. A., Giovannetti, R., Zannotti, M., Rommozzi, E., Minicucci, M., Gunnella, R., and Di Cicco, A. "Band gap implications on nano-TiO₂ surface modification with ascorbic acid for visible light-active polypropylene coated photocatalyst". *Nanomaterials*, v. 8, n°8, (2018), 599.
- [20] Akamatsu, K., Tsuruoka, T., and Nawafune, H. "Band gap engineering of CdTe nanocrystals through chemical surface modification". *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n°6, (2005), 1634-1635.

- [21] Zadhoush, A., Reyhani, R., and Naeimirad, M. "Evaluation of surface modification impact on PP/MWCNT nanocomposites by rheological and mechanical characterization, assisted with morphological image processing". *Polymer Composites*, v. 40, (S1), (2019), E501-E510.
- [22] Heng, L., Wang, B., Li, M., Zhang, Y., and Jiang, L. "Advances in fabrication materials of honeycomb structure films by the breath-figure method". *Materials*, v. 6, n°2, (2013), 460-482.
- [23] Akindoyo, J. O., Beg, M. D., Ghazali, S., Heim, H. P., and Feldmann, M. "Effects of surface modification on dispersion, mechanical, thermal and dynamic mechanical properties of injection molded PLA-hydroxyapatite composites". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 103, (2017), 96-105.
- [24] Tang, Y., Wang, X., Huang, B., Wang, Z., and Zhang, N. "Effect of cationic surface modification on the rheological behavior and microstructure of nanocrystalline cellulose". *Polymers*, v. 10, n°3, (2018), 278.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de recherche a permis de développer et de caractériser de nouveaux nanocomposites à base de PLA incorporant des nanoparticules de trioxyde de tungstène (WO_3) non modifiées et modifiées par l'acide oléique. L'objectif principal était d'améliorer les propriétés structurelles, thermiques, optiques, rhéologiques et biologiques du PLA, tout en préservant son caractère biodégradable. Pour atteindre cet objectif, diverses techniques de caractérisation ont été employées, notamment la spectroscopie FTIR, l'analyse UV-Vis, la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), la rhéologie, la microscopie électronique à balayage (MEB) et les tests d'activité antimicrobienne. Ces analyses ont permis d'évaluer en détail l'impact de l'incorporation et de la modification des nanoparticules sur les propriétés globales des nanocomposites, offrant ainsi une compréhension approfondie des interactions matrice-charge et des mécanismes d'amélioration des performances.

Les spectres DRX ont permis d'évaluer la structure cristalline du PLA et des nanocomposites PLA/ WO_3 . Le PLA pur présente une structure semi-cristalline, tandis que les nanocomposites PLA/ WO_3 montrent en plus les pics caractéristiques du WO_3 , ce qui confirme l'intégration réussie des nanoparticules de WO_3 dans la matrice. Bien que ces nanoparticules favorisent la nucléation et améliorent l'organisation des chaînes polymériques, leur effet sur la cristallinité globale du PLA reste limité.

L'analyse FTIR a révélé que les interactions entre les nanoparticules de WO_3 et le PLA sont principalement de nature physique, avec une conservation des bandes caractéristiques du PLA pur.

L'ajout de nanoparticules de WO_3 dans la matrice PLA réduit la transmittance UV-visible des nanocomposites, améliorant ainsi leur capacité de blocage UV, surtout à des concentrations plus élevées de WO_3 . L'énergie de bande gap diminue avec l'augmentation de la teneur en WO_3 indiquant un couplage électronique renforcé.

L'analyse MEB en coupe transversale a révélé une structure en nid d'abeille dont la taille des pores augmente avec la concentration en WO_3 . Les nanoparticules modifient l'agencement des chaînes polymériques et s'agglomèrent dans les pores, surtout à forte concentration.

Conclusion générale

L'analyse thermogravimétrique montre que l'ajout de nanoparticules de WO₃ améliore la stabilité thermique des nanocomposites PLA/WO₃, avec une réduction de la perte de masse initiale et une élévation des températures de dégradation (T5%, T50%, T95%) pour des concentrations modérées (1-5%). Toutefois, à une concentration plus élevée de WO₃ (7%), ces températures diminuent légèrement, suggérant que l'aggrégation des nanoparticules pourrait favoriser la dégradation thermique.

L'analyse DSC a démontré une augmentation de 20 % de la cristallinité avec des concentrations plus élevées de nanoparticules de WO₃, indiquant un effet nucléant renforcé, bien que les températures de transition vitreuse et de fusion soient restées globalement inchangées. L'élimination de l'épaule de fusion à forte teneur en WO₃ suggère un processus de fusion plus homogène.

Les tests rhéologiques ont révélé que l'incorporation de nanoparticules de WO₃ améliore les propriétés mécaniques du PLA, en augmentant la rigidité et la stabilité thermique du matériau grâce à la formation d'un réseau interne structuré.

Les nanocomposites PLA/WO₃ ont montré une activité antimicrobienne contre la souche fongique *Candida albicans*, mais aucune contre les bactéries *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus*. Cette différence pourrait être due aux structures distinctes des parois cellulaires fongiques et bactériennes.

Ces résultats mettent en évidence le potentiel prometteur des nanocomposites PLA/WO₃ pour des applications avancées nécessitant des propriétés mécaniques, thermiques et de blocage des rayons UV.

La modification des nanoparticules de WO₃ à l'aide de l'acide oléique a permis d'optimiser leur compatibilité avec la matrice PLA et d'améliorer davantage les performances des nanocomposites :

Les spectres DRX montrent que l'ajout de WO₃ modifié par l'acide oléique au PLA réduit la phase amorphe du polymère, indiquant une amélioration de sa cristallinité, probablement due à une meilleure dispersion des nanoparticules et à leur rôle de sites de nucléation.

Les spectres FTIR montrent que les bandes caractéristiques du PLA sont conservées après l'ajout de nanoparticules de WO₃ modifiées, indiquant une bonne compatibilité chimique

Conclusion générale

et une préservation de la structure du polymère. L'intensification de ces bandes suggère une incorporation efficace des nanoparticules dans la matrice.

L'analyse UV-Visible montre que l'ajout de nanoparticules de WO_3 modifiées à l'acide oléique dans le PLA améliore l'absorbance et réduit la transmittance dans les régions UV et visible, renforçant ainsi leur capacité à bloquer les rayons UV. Cette amélioration est due à une meilleure dispersion des nanoparticules et à une interaction améliorée entre les charges et la matrice polymère, avec une efficacité croissante à mesure que la concentration des nanoparticules modifiées augmente. La fonctionnalisation des nanoparticules de WO_3 par l'acide oléique augmente l'énergie du gap optique des nanocomposites PLA/ WO_3 , en raison de la passivation des défauts de surface et d'une meilleure dispersion des particules, ce qui améliore la stabilité électronique du matériau.

L'analyse MEB des nanocomposites PLA/ WO_3 modifiés par l'acide oléique montre une dispersion améliorée des nanoparticules, avec une taille réduite, une répartition plus homogène et une élimination des microfissures. En coupe transversale, la disparition de la structure en nid d'abeille indique une meilleure compatibilité interfaciale et une morphologie plus lisse, contribuant à l'amélioration des propriétés mécaniques et fonctionnelles.

L'analyse ATG montre que la modification des nanoparticules de WO_3 par l'acide oléique améliore la stabilité thermique du PLA, avec des températures de dégradation ($T_5\%$, $T_{50}\%$, T_{max}) plus élevées pour les composites contenant de 1 à 5 % en poids de WAO, ce qui est attribuée à l'effet barrière et stabilisateur des charges uniformément dispersées dans la matrice polymère.

L'analyse DSC montre que l'incorporation de nanoparticules de WO_3 fonctionnalisées à l'acide oléique réduit légèrement la température de transition vitreuse (T_g) du PLA en raison de l'effet plastifiant de l'acide oléique. La température de cristallisation (T_c) diminue globalement, mais augmente à 5 % de WAO, suggérant un effet nucléant, tandis que la température de fusion (T_f) baisse à 7 %, avec la présence d'un seul pic indiquant une perturbation de la cristallinité.

La modification des nanoparticules de WO_3 par l'acide oléique entraîne une augmentation des modules viscoélastiques, sauf à 7 % en poids de charge, où une diminution est notée, probablement en raison de la saturation de la matrice et de l'effet plastifiant de l'acide oléique. Cette fonctionnalisation réduit également le facteur d'amortissement ($\tan \delta$), grâce à

une meilleure élasticité et une dispersion plus homogène des nanoparticules. De plus, les nanocomposites modifiés présentent une viscosité complexe légèrement plus faible à basse fréquence, facilitant leur mise en œuvre sans compromettre leurs propriétés mécaniques.

Dans l'ensemble, l'ajout de WO_3 , a significativement amélioré plusieurs propriétés clés du PLA, notamment la cristallinité, la stabilité thermique, les performances rhéologiques, le blocage des UV, et l'activité antifongique. Cependant, la modification des particules de WO_3 par l'acide oléique permet de franchir une étape supplémentaire en assurant une compatibilité interfaciale renforcée et une dispersion homogène des charges. Ces résultats montrent que les nanocomposites PLA fonctionnalisés offrent un potentiel prometteur pour des applications variées, notamment dans les emballages actifs, le biomédical et l'électronique flexible.

Pour les travaux futurs, il serait pertinent d'explorer plusieurs axes complémentaires :

- La biodégradabilité en conditions environnementales réelles,
- La compatibilité avec d'autres polymères biosourcés,
- Ainsi que l'optimisation des procédés de mise en forme à l'échelle industrielle.