

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA 1

Faculté des sciences
Département de chimie



MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique

-Thème-

**Elaboration et caractérisation d'un bio-
nanocomposite à base de PEG/PLA/TiO₂.**

Réalisé par :

M^{me}. Ould Rebai Meriem et M^{elle}. Laichi Houria Romaiassa

Membres	Grade		Affiliation
Mr M. KARS	Maitre de conférences	Président	USTHB
Mme N. CHERIFI	Maitre de Recherche A- HDR	Examinatrice	CRAPC
Mme T. BENKACEM	Maitre de conférences	Promotrice	USDBlida1
Mr S. HAMMANI	Maitre de conférences	Co-promoteur	USDBlida1

Blida1 2023

Remerciement

Nous remercions tout d'abord Dieu le tout puissant de nous avoir illuminé et ouvert les portes du savoir et de nous avoir donné la volonté et le courage pour accomplir ce travail.

Nous tenons à remercier profondément et sincèrement :

Notre promotrice ***Mme. T. BENKACEM*** et notre Co-promoteur ***Mr. S HAMMANI***, qui ont bien voulu sacrifier une partie de leurs temps pour contribuer à la réalisation de ce travail, Nous les remercions sincèrement et chaleureusement pour leurs précieux conseils, leurs disponibilités et leurs compréhensions.

A **Mr. M. KARS** qui nous a fait l'honneur de présider ce jury et à **Mme. N. CHERIFI** Qui a eu l'obligeance de faire partie du jury et de juger notre travail, qu'ils trouvent ici nos sincères remerciements.

Nous n'oublierons pas d'adresser nos vifs remerciements et notre reconnaissance à notre chef d'option, qui était présente durant notre cursus autant qu'organiciens à nous motivés et nous encouragés, **Mme SALHI NASSIMA**.

Nous remercions sincèrement Monsieur **Dr. HADJSADOUK** directeur du laboratoire d'analyse fonctionnelle des procédés chimiques LAFPC/USDB.

Nous remercions sincèrement Monsieur **Dr. BOUTOUMI** et son ingénieur de laboratoire, **Mme CHAILI SAMIA** ainsi toute son équipe pour leurs aides et d'avoir accepté de travailler dans leurs laboratoires toute au long de notre stage.

Nous remercions sincèrement Monsieur **LAICHI YACINE** pour son aide ; ses encouragements et les analyses de caractérisations qu'il nous a aidés de les réalisés au niveau du centre de recherche CRAPC à Bousmail.

Nous remercions également sincèrement madame **S. DAIKHI** et l'équipe du laboratoire de recherche physicochimique moléculaire et macromoléculaire pour leurs aides et leurs encouragements. Ainsi que, toutes les personnes qui nous ont aidés et encouragés et contribué ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Avec une immense joie, je dédie ce modeste travail à ceux que j'aime et
qui sont chers à mon cœur :

A mes chers parents qui m'ont toujours éclairé mon chemin et que dieu me
les gardes :

Ma chère mère pour sa gentillesse, son affection, sa tendresse ses
encouragements éternels et sans elle rien n'aurait été possible.

Mon cher père pour son encouragement, sa patience et son aide continuel le
long de mon chemin d'étude.

A ma fierté et honneur mes chers frères : Yacine et Abd el Hakim

A ma chère sœur : Keltoum et mes chères belle-sœur Ryma et Soumia,
ainsi que mes neveux Wassim et Ouweis et ma nièce Amira.

Pour tout ce qui ont fait pour moi et qui n'ont jamais cessé de me soutenir
moralement et me souhaite toujours la réussite.

A mes adorables amies et qui sont chers à mon cœur : Rania, Fella, Hiba,
Mouna, Mounira et à mon âme-sœur Fella et sans oublier BELLAG
Khadidja.

A celles qui n'ont jamais cessé de me soutenir tout au long de mon
parcours universitaire : à Khadidja et Hadjar et que ce travail soit
l'expression de ma profonde affection.

A mon binôme Meriem pour son attachement et sa compréhension.

Enfin, à tous les gens qui m'ont soutenue durant mon parcours de loin ou
de près.



Romaissa

Dédicaces

*Je dédie ce travail à :
À mon Cœur et ma fille ‘‘ Safaa ’’*

À ma mère, que j'aime plus que tout au monde, qu'elle trouve dans cet humble travail l'expression de toute ma reconnaissance et toute ma gratitude. C'est elle qui m'a toujours accompagné et ne m'a jamais oublié dans ses prières. Tous les éloges que je pourrais exprimer ne saurait être digne de ce qu'elle représente pour moi.

À mon cher père, qui m'a soutenu tout au long de ma carrière avec encouragements et motivation, je te remercie père pour tous.

*A ma chères sœurs : **Mounia** et son famille.*

*A mes chers frères : **Abd Elhamide** et sa famille, **Yacine** et sa famille , et mon cher frère **Hicham**, je vous remercie pour tous les sacrifices.*

À mon amie et mon bien-aimée Laichi Houria Romaissa.

A mes amies et collègues : Samia, kahina, Amira, Asma, Romaissa.

Et à tous ceux qui sont dans mon coeur.



Meriem

Résumé

Au fil de notre vie quotidienne, les biopolymères sont devenus des composants de plus en plus essentiels car ils sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels en vue de limiter les effets néfastes des polymères synthétiques sur l'environnement, et sur la vie humaine. Cependant, ces matériaux présentent certaines limites d'utilisation, tels que de mauvaises propriétés de barrières aux ultraviolets (UV), une faible résistance mécanique et thermique, d'où la nécessité de leurs modifications à travers l'ajout de renfort minéraux dans ces matrices. C'est dans cette optique que ce travail s'inscrit et porte sur la synthèse de bio nanocomposites à base de polymères biodégradables : le polyéthylène glycol (PEG) et le polyacide lactique (PLA), avec ou sans ajout de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) synthétisé à partir d'isopropoxyde de titane ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$) par la méthode sol-gel. Différentes techniques de caractérisation comme la Spectroscopie IRTF, la Diffraction des rayons X, l'Analyse thermogravimétrique, notamment la caractérisation rhéologique, ont été mises en œuvre.

Ces matériaux présentent un intérêt évident dans des applications diverses.

Mots clés : bio-nanocomposites Polyéthylène glycol, Polyacide lactique, Isopropoxyde de titane, TiO_2 , Sol-Gel, Activité antibactérienne, rhéologie.

ملخص:

على مدار حياتنا اليومية، أصبحت البيوليمرات العضوية مكونات أساسية بشكل متزايد لأنها تستخدم في العديد من القطاعات الصناعية للحد من الآثار الضارة للبيوليمرات الاصطناعية على البيئة وعلى حياة الإنسان. ومع ذلك، فإن لهذه المواد قيوداً معينة على الاستخدام، مثل الخصائص السيئة للحواجز فوق البنفسجية (UV)، والمقاومة الميكانيكية والحرارية المنخفضة، مما يتطلب الحاجة إلى تعديلها من خلال إضافة جزيئات معدنية نانومترية إلى البيوليمار.

يهدف هذا العمل إلى تصنيع المركبات النانوية TiO_2 ودمجها في خليط من البيوليمرات PEG/PLA بناءً على البيوليمرات القابلة للتحلل الحيوي : تحضير هاته المواد المصنعة تمت بطريقة sol-gel. تشخيص هاته المواد المصنعة بإضافة أو بدون إضافة (TiO_2) يتم بواسطة FTIR Spectroscopy و X-ray Diffraction و Thermogravimetric Analysis، بما في ذلك التشخيص الريولوجي. و ان لهذه المواد أهمية واضحة في مختلف التطبيقات.

كلمات مفتاحية : المركبات الحيوية النانوية، بولي إيثيلين جليكول، حمض البولي لاكتيك، ايزوبروبوكسيد التيتان sol-gel، TiO_2 ، نشاط مضاد للبكتيريا.

Abstract

Over our daily lives, biopolymers have become increasingly essential components due to its large use in many industrial sectors in order to limit the harmful effects of synthetic polymers on the environment, and on human life. However, these materials have certain limitations of use due to their poor properties of ultraviolet (UV) barriers, low mechanical and thermal resistance, hence the need for their modifications through the addition of mineral reinforcement.

The aim of this work is the synthesis of bio-nanocomposites based on biodegradable polymers: polyethylene glycol (PEG) and polylactic acid (PLA), with or without the addition of titanium dioxide nanoparticles (TiO_2) synthesized from titanium isopropoxide ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) by the sol-gel method.

Different characterization techniques such as FTIR, Spectroscopy, X-ray Diffraction, Thermogravimetric Analysis, including rheological characterization, have been implemented. These materials are of obvious interest in various applications.

Keywords: bio-nanocomposites Polyethylene glycol, Polylactic acid, Titanium isopropoxide, TiO_2 , Sol-Gel, Antibacterial activity, Rheology.

Listes des symboles et abréviations

- FTIR** : Spectroscopie Infrarouge a Transformé de Fourier
- DMA** : Analyse mécanique dynamique
- DMTA** : Analyse thermomécanique dynamique
- DRX** : Diffraction des rayons X
- DSC** : Analyse enthalpique différentielle
- DTG** : Dérivé perte de masse
- EDX** : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
- MEB** : Microscopie électronique à balayage
- DLS** : analyse par diffusion dynamique de la lumière
- UV** : spectroscopie Ultraviolet Visible
- CHCl₃** : Chloroforme
- PLA** : Poly acide lactique
- PEG** : Polyéthylène glycol
- POE**: Poly oxyde d'éthylène
- FDA**: U.S. Food and Drug Administration
- PA**: Principe actif
- Ti (OCH(CH₃)₂)₄** : Isopropoxide de titane
- TiO₂** : Dioxyde de titane
- NPs** : nanoparticules
- R** : Rendement (%)
- L** : Taille des cristaux (nm)
- Θ** : Angle de Bragg (rad)
- m** : Masse (Kg)
- G'** : module élastique (Pa)
- G''** : module visqueux (Pa)
- τ** : contrainte de cisaillement (Pa)
- γ̇** : vitesse de cisaillement (1/s)
- η*** : viscosité complexe (Pa.s)
- G*** : Module viscoélastique (Pa)
- β**: Largeur à demi-hauteur du pic principal de diffraction (rad)
- %** : Pourcentage.

Liste des illustrations, graphiques et tableaux

Figure 1. 1 : Structure de polyéthylène glycol.....	9
Figure 1. 2 : Structure moléculaire du PLA.....	10
Figure 1. 3 : Représentation des deux énantiomères de l'acide lactique.....	10
Figure 1. 4. : Application Biomédicale de PLA.....	12
Figure 1. 5 : les structures cristallines anatase et rutile du dioxyde de titane.....	16
Figure 1. 6 : Courbes d'écoulement pour différents systèmes.	21
Figure 2. 1 : Organigramme de la préparation de nano particules de TiO ₂ par procédé sol-gel.	23
Figure 2. 2 : Organigramme de la préparation des mélanges PLA ₇₀ PEG ₃₀ xTiO ₂	25
Figure 3. 1 : Spectres ATR-FTIR des nanopoudres de TiO ₂	30
Figure 3. 2: Diffractogramme de rayons X de TiO ₂	31
Figure 3. 3 : Distribution de taille en DLS de TiO ₂	32
Figure 3. 4 : Micrographies MEB de TiO ₂ obtenu par procédé sol-gel	33
Figure 3. 5 : MEB-EDX du TiO ₂	34
Figure 3. 6 : Distribution de taille en DLS des mélanges PEG ₇₀ PLA ₃₀ avec 0, 1, 3 et 5 % de TiO ₂	34
Figure 3. 7. Thermogramme de l'analyse thermogravimétrique TGA des mélanges PEG ₇₀ PLA ₃₀ à 0%, 1% et 5 % en TiO ₂	36
Figure 3. 8. Thermogramme de l'analyse thermogravimétrique DTG des mélanges PEG ₇₀ PLA ₃₀ à 0%, 1% et 5 % en TiO ₂	36
Figure 3. 9 : Analyse enthalpique différentielle des mélanges PEG ₇₀ PLA ₃₀ à 0%, 1% et 5 % en TiO ₂	38
Figure 3. 10 : Diffractogrammes de rayons X des mélanges PEG ₇₀ PLA ₃₀ xTiO ₂	38
Figure 3. 11 : Micrographes MEB des mélanges PEG ₇₀ PLA ₃₀ à 0 et 3% en TiO ₂	39
Figure 3. 12 : Spectres UV-Visible des bio-nanocomposites PEG ₇₀ PLA ₃₀ xTiO ₂	40
Figure 3. 13 : Calcul du gap des nanopoudres de TiO ₂ dans le cas d'un gap direct.....	41
Figure 3. 14 : Energie de gap calculée des mélanges PEG ₇₀ PLA ₃₀ xTiO ₂	42
Figure 3. 15 : Spectres FTIR-ATR du composite PLA-PEG.....	44
Figure 3. 16 : Spectres FTIR des bio- nanocomposites -PEG/PLA-xTiO ₂ dans l'intervalle 4000-400 cm ⁻¹).....	44
Figure 3. 17. Evaluation de la zone d'inhibition.	46
Figure 3. 18 : Variation des modules de perte, module de conservation et la viscosité complexe en fonction de la température des gels PEG/PLA avec (0, 1, 3 et 5%) de TiO ₂ nanoparticules.	48
Figure 3. 19 : Variation des propriétés viscoélastique (G', G'', η * et Tan (δ) en fonction de la fréquence des gels PEG/PLA avec (0, 1, 3 et 5% en TiO ₂ nanoparticules).	50

Figure 3. 20 : Variation des modules de perte et de conservation en fonction de temps des gels PEG/PLA avec (0, 1 et 5%) de TiO ₂ nanoparticules.....	51
Figure 3. 21 : Variation de la viscosité complexe en fonction de temps des gels PEG/PLA avec (0, 1 et 5%) de TiO ₂ nanoparticules.	51
Tableau I. 1 : Quelques exemples de composites polymères/TiO ₂ et leurs applications.	17
Tableau II. 1 : Produits chimiques utilisés dans la synthèse du TiO ₂	22
Tableau II. 2 : La composition des mélanges préparés.	24
Tableau II. 3 : Produits chimiques utilisés dans la préparation du mélange PEG/PLA/TiO ₂	24
Tableau III. 1 : Valeurs des tailles des grains de TiO ₂	32
Tableau III. 2 : Valeurs des diamètres moyens (nm) des mélanges à différentes pourcentages massiques de TiO ₂ obtenues par DLS.....	35
Tableau III. 3 : Résultats TGA des mélanges PEG ₇₀ PLA ₃₀ -xTiO ₂	37
Tableau III. 4 : Energie de gap calculée pour les bio-nanocomposites PEG ₇₀ PLA ₃₀ xTiO ₂	41

Sommaire

Remerciement	
Résumé	
Listes des symboles et abréviations	
Liste des illustrations, graphiques et tableaux	
INTRODUCTION GENERALE.....	4
I- REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I. 1. Nano composites	7
I. 2. Bio-nanocomposites	7
I. 3. Les Biopolymères.....	7
I. 4. Les biopolymères synthétiques.....	7
I. 5. Applications des biopolymères.....	8
I. 6. Polyéthers : bio-éliminables et hydrophiles	8
I. 7. Polyéthylène glycol (PEG)	8
I. 8. Polyacide lactique (PLA).....	10
I. 9. Etat de l'art sur les mélanges de polymères à base de PEG et de PLA	13
I. 10. Matériaux nanocomposites polymères/TiO ₂	15
I. 10. 1 Le dioxyde de titane TiO ₂	15
I. 10. 2 Différentes formes structurales d'oxyde de titane.....	15
I. 10. 3 Propriétés et applications des nanocomposites polymère/TiO ₂	16
I. 11. Introduction à la rhéologie.....	17
I. 11. 1. Mise en œuvre des propriétés rhéologiques	18
I. 11. 2. Comportement rhéologique des matériaux.....	20
II. PARTIE EXPERIMENTALE.....	22
II. 1. . Synthèse du TiO ₂ par la méthode sol-gel :.....	22
II. 1. 1 Matériels utilisés.....	22
II. 1. 2. Préparation des échantillons	22
II. 2. Préparation des mélanges PEG/PLA/TiO ₂	23
II. 3. Techniques de caractérisation.....	26
II. 3. 1. Diffraction par rayons-X.....	26
II. 3. 2. Mesure de la taille des matériaux par Diffusion Dynamique de la lumière (DLS)	26
II. 3. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)	27
II. 3. 4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	27
II. 3. 5. Spectroscopie ultraviolet-visible.....	28
II. 3. 6. Analyse thermogravimétrique.....	28
II. 3. 7. Caractérisation rhéologique	28
III.RESULTATS ET DISCUSSION.....	22

III.1 Caractérisation de nanoparticules de TiO ₂ synthétisées	30
III. 1. 1. Par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	30
III. 1. 2. La diffraction des rayons X :	30_Toc140007184
III. 1. 3. Détermination de la taille des grains par la Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	32
III. 1. 4. La microscopie électronique à balayage	33
III.2 Caractérisation de bio-nanocomposite à base de PEG/PLA/TiO ₂	34
III.2.1 La Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	34
III.2.2 Thermogravimétrie des bio-nanocomposites <i>PEG₇₀PLA_{30-x}TiO₂</i>	35
III.2.3 Caractérisation par diffraction des rayons X des bio -nanocomposites :	38
III.2.4 La microscopie électronique à balayage :	39
III.2.5 Spectroscopie ultraviolet-visible	40
III.2.6 Caractérisation par IRTF des bio-nanocomposites <i>PEG₇₀PLA_{30-x}TiO₂</i> synthétisés : ..	43
III.2.7 Evaluation de l'activité antibactérienne	45
III.2.8 Analyse des propriétés rhéologiques à l'état gel	47
Conclusion Générale	51
Références Bibliographiques	54

INTRODUCTION GENERALE

Au fil de notre vie quotidienne, les biopolymères sont devenus des composants de plus en plus essentiels car ils sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels. L'intérêt pour ces matériaux repose sur la facilité de leur synthèse et sur leur très grande diversité de composition, d'architecture et de fonctionnalisation et, pour nombre d'entre eux, de leur non-toxicité.

Les polymères synthétiques dégradables par contact avec des cellules vivantes appelés polymères biodégradables, font actuellement l'objet d'un grand nombre de recherche visant à proposer de nouvelles structures macromoléculaires originales. En effet, elles sont soit éliminées de l'organisme après dégradation en CO₂ et H₂O ou soit dégradées en oligomères excrétés par filtration rénale.

Parmi les polymères synthétiques les plus utilisés, le polyéthylène glycol (PEG) et le polyacide lactique (PLA) occupent une place privilégiée. Cependant, ces matériaux présentent certaines limites d'utilisation, tels que de mauvaises propriétés de barrières aux ultraviolets (UV), une faible résistance mécanique et thermique.

L'élaboration de bio-nanocomposites, qui sont définis comme une combinaison entre un biopolymère et une nanocharge inorganique tel que le dioxyde de titane, offre souvent des propriétés mécaniques, thermiques et barrières nettement supérieures par rapport au bio polymère ou au polymères composites conventionnels dus aux interactions qui s'établissent entre la matrice polymère et la charge à une échelle nanométrique, même à de faible taux de charge (en poids).

Les propriétés particulières du dioxyde de titane, telle que sa non-toxicité pour l'environnement, sa grande inertie chimique, sa stabilité mécanique, mais aussi sa biocompatibilité, en font donc un agent de renforcement de choix, et peuvent permettre de conférer au matériau des propriétés thermiques, mécaniques ou optique améliorées.

L'objectif de notre travail est l'élaboration de bio-nanocomposites à base de polymères biodégradables : le polyéthylène glycol (PEG) et le polyacide lactique (PLA), avec ou sans ajout de nanoparticules de dioxyde de titane (TiO₂) ; synthétisé à partir d'isopropoxyde de titane (Ti(OCH(CH₃)₂)₄) par la méthode sol-gel ;

Afin de favoriser leur utilisation dans différents domaines notamment dans le domaine médical ou cosmétique, en proposant une méthode d'encapsulation d'un principe actif par les deux polymères PEG/PLA et son influence sur les différentes caractéristiques.

Dans le présent travail, sera tout d'abord présenté un état de l'art donnant une vue générale sur des polymères, biopolymères et nano composites puis sur tout ce qui concerne les polymères PEG, PLA et le dioxyde de titane TiO_2 . Ainsi que les nano-composites à base de TiO_2 .

La seconde partie résume les matériels et méthodes utilisés dans notre travail : elle traitera dans un premier temps la synthèse du TiO_2 par la méthode sol-gel puis dans un deuxième temps l'élaboration des mélanges PEG/PLA/ TiO_2 .

Les principales techniques expérimentales de caractérisations utilisées au cours de ce travail seront décrites.

La troisième partie de ce mémoire présente les résultats obtenus pour cette étude et leur discussion. Dans un premier temps, les principales caractéristiques de TiO_2 seront présentées. Ensuite l'évolution des caractéristiques structurelle, thermiques et rhéologiques des mélanges PEG/PLA de composition pondérale 70 /30, avec différents pourcentages massiques (0%, 1 %, 3 % et 5 %) en TiO_2 sera abordée.

Les propriétés du matériau bio-nanocomposite obtenu seront utilisées par la suite pour l'évaluation de l'activité antibactérienne sur les deux souches *Escherichia coli* et *Staphylococcus aureus*, sont les principales bactéries responsables des infections enregistrées en milieu hospitalier ainsi qu'elles sont même extrêmement résistantes aux antibiotiques.

Enfin, une conclusion générale permettra de faire le point sur les résultats obtenus. Des perspectives mettront en lumière de futurs axes de recherche.

***I- REVUE
BIBLIOGRAPHIQUE***

I. 1. Nano composites

Un matériau est considéré comme composite lorsqu'il est composé d'au moins deux phases et qu'il combine les avantages en termes de propriétés de chacun de ses composants pris indépendamment tout en réduisant les inconvénients de chacun de ses composants (1), (2). Les matériaux tels que le bois, les os et les mélanges de polymères non miscibles sont inclus dans cette définition très large. Un nanocomposite sera défini comme un composite dont l'une des phases aura au moins une dimension de l'ordre du nanomètre.

I. 2. Bio-nanocomposites

Les "bio-nanocomposites" sont des systèmes hybrides multiphasés composés d'une matrice biopolymère (polymère biodégradable et/ou biocompatible) dans laquelle des charges de taille nanométrique sont dispersées. Pour des applications à durée de vie limitée, comme dans les emballages ou dans le domaine biomédical, les biopolymères sont une alternative intéressante aux polymères synthétiques non dégradables classiques. Cependant, certaines propriétés de ces polymères doivent être améliorées pour répondre aux exigences industrielles. En incorporant des nanocharges, ces améliorations peuvent être obtenues.

I. 3. Les Biopolymères

Les biopolymères sont des polymères présents dans des organismes vivants ou synthétisés par ceux-ci. Ils comprennent notamment les polymères provenant de ressources renouvelables qu'on peut polymériser pour fabriquer des bioplastiques (3). Les biopolymères peuvent constituer à l'avenir des solutions intéressantes pour remplacer les emballages en plastique (sacs plastiques...), consommateurs de pétrole, et non biodégradables (4).

I. 4. Les biopolymères synthétiques

Ils sont obtenus par voie fermentaire, on les appelle biopolymères synthétiques ou chimio-synthétiques en raison de leur mode de fabrication. En effet, celui-ci consiste en une polycondensation (chauffage) de monomères naturels ou identiques aux naturels. Le plus connu est le PLA (Poly Acide Lactique) (5).

I. 5. Applications des biopolymères

Trois grands créneaux d'applications sont identifiés par rapport aux propriétés des biopolymères : la médecine, l'agriculture et les emballages (6).

Les biopolymères sont utilisés dans des applications de courte durée, où leur biodégradabilité représente un avantage (7). Ils sont également utilisés dans des applications plus durables (8).

I. 6. Polyéthers : bio-éliminables et hydrophiles

La plupart des polyéthers sont des polymères hydrophiles et biocompatibles. Ils se combinent avec des polymères hydrophobes pour produire des copolymères séquencés amphiphiles et facilitent la solubilisation des copolymères résultants en milieu aqueux.

Parmi les polyéthers, le PEG est sans doute le plus utilisé. Les avantages relatifs à son utilisation sont nombreux. De plus, de nombreux PEG de masses molaires variables sont disponibles commercialement tout en gardant un faible coût. (9) Il est également autorisé par la FDA et est donc reconnu comme utilisable pour des applications biomédicales comme la confection de système de délivrance de principes actifs (PA) (10). Le PEG peut cependant être éliminé par filtration rénale (sous condition d'une masse molaire inférieure à 20 000 g.mol⁻¹; il est donc considéré comme bio-éliminable.

Dans notre étude, nous avons utilisé le Polyéthylène glycol (PEG) et le polyacide lactique (PLA) que nous allons décrire plus particulièrement.

I. 7. Polyéthylène glycol (PEG)

Le PEG appartient à la famille des polyéthers, dont la structure moléculaire est donnée à la figure 1. 1. Il est généralement admis que les dénominations polyéthylène glycol (PEG), polyéthylène oxide (PEO) et polyoxyde d'éthylène (POE) font référence à la même molécule, bien que LEE et al (11) fasse une distinction d'un point de vue chimique (le PEG se terminerait par des groupements hydroxyles, tandis que le PEO se terminerait par des groupements méthyles). L'appellation PEG est couramment utilisée pour des masses molaires de moins de 20 000 g.mol⁻¹, et POE pour des masses supérieures (11).

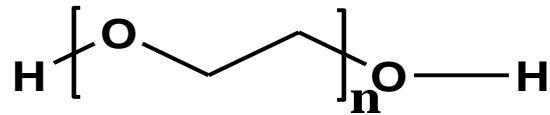


Figure 1. 1 : Structure de polyéthylène glycol.

❖ Caractéristique de PEG

Le polyéthylène glycol est un polymère semi-cristallin, hydrophile et biocompatible que l'on peut synthétiser par polymérisation anionique, cationique ou par ouverture circulaire d'un monomère d'éthylène glycol. La polymérisation anionique est souvent préférable car il s'agit d'un processus avec peu de transfert de chaîne et de terminaison, ce qui permet une distribution de masse étroite. Les masses moléculaires obtenues vont en général de 200 g.mol⁻¹ à 2 000 000 g.mol⁻¹. Le PEG est un liquide visqueux incolore ayant une masse de moins de 600 g.mol⁻¹ et un solide cireux, et blanc lorsqu'il a une masse supérieure à 800 g.mol⁻¹. (12)

Néanmoins, les PEG ayant une masse molaire inférieure à 400 g.mol⁻¹ présentent une certaine toxicité.

❖ Domaine d'applications de PEG

Le PEG est hautement hydrosoluble, non toxique, biochimiquement stable et peu coûteux, il a été le polymère le plus couramment utilisé pour le couplage covalent de médicaments aux fins de l'administration de médicaments (13), (14). En ce qui concerne le développement de médicaments anticancéreux, l'objectif est d'améliorer la pénétration tumorale des médicaments anticancéreux (15) en les enveloppant de PEG, ce qui réduit également les effets secondaires négatifs des médicaments sur les patients (16).

En tant que l'un des rares polymères synthétiques biocompatibles approuvés par la FDA comme ingrédient des produits alimentaires, cosmétiques et hygiéniques, il est partout dans notre vie quotidienne, et son acceptation réglementaire pour l'usage interne a donné lieu à de nombreuses applications médicales, entre autres comme laxatif osmotique, un fusogène réparant les nerfs blessés et les membranes cellulaires, suppresseur de stress oxydatif et promoteur de régénération axonale (17).

Le PEG est de plus en plus utilisé en pharmacothérapie comme polymère de choix pour la bioconjugation. Il sert aussi comme épaississant ou gélifiant à la base de nombreux produits cosmétiques (savon liquides, crèmes hydratantes, shampooing... etc.) ainsi que des agents paramédicaux (gels hydroalcooliques) (18), (19).

I. 8. Polyacide lactique (PLA)

Le PLA (figure 1. 2) est un polyester aliphatique, linéaire, thermoplastique rigide qui peut être semi cristallin ou amorphe (20).

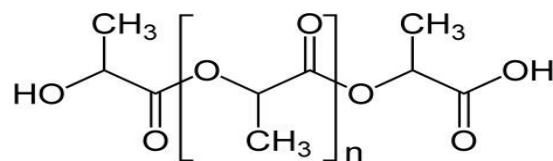


Figure 1. 2 : Structure moléculaire du PLA.

Le Poly (acide lactique) peut être produit par polymérisation, condensation de l'acide lactique issu des ressources renouvelables en utilisant des biotechnologies basées sur la fermentation de l'amidon et d'autres polysaccharides, fournis par le maïs, sucre, pommes de terre, et d'autres biomasses (21), (22). L'acide lactique est une des plus petites molécules optiquement actives. Il existe deux stéréoisomères distincts de l'acide lactique : l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (Figure I.9). La forme la plus abondante dans la nature est l'isomère L. (23)

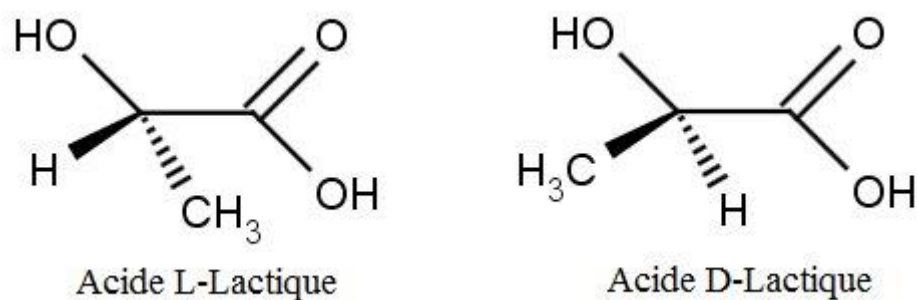


Figure 1. 3 : Représentation des deux énantiomères de l'acide lactique.

❖ **Propriétés du PLA**

Le PLA présente cependant des caractéristiques intéressantes permettant son utilisation dans de multiples champs d'applications.

- Le PLA est caractérisé par une très haute rigidité et une faible élongation à la rupture. Tout comme le polystyrène, il est très cassant sous sa forme pure.
- Le PLA est un polymère semi-cristallin avec une température de fusion de la phase cristalline autour de 175 °C et une température de transition vitreuse de la phase amorphe autour de 60 °C.
- Les propriétés optiques du PLA sont excellentes en termes de transparence et de brillance.
- C'est un matériau très perméable à la vapeur d'eau, ce qui en fait un matériau de choix pour des applications telles que les textiles ou les emballages de légumes frais mais qui limite fortement son utilisation dans les emballages plus « étanches », comme par exemple les produits secs.
- Les PLA ne sont pas solubles dans l'eau, l'alcool (éthanol, méthanol), l'éther isopropylique et les hydrocarbures non substitués.
- Parmi les autres caractéristiques uniques du PLA, on peut citer une excellente réactivité chimique ou encore des propriétés bactériostatiques ainsi que piézoélectriques obtenues sous certaines conditions.

Ces propriétés intéressantes sont combinées à une faible vitesse de cristallisation associée à une température de transition vitreuse relativement basse (55-60 °C). Cela a pour effet de limiter l'usage du PLA pour certaines applications nécessitant de la résistance à la température. À noter cependant que des solutions existent telles que l'ajout d'additifs de nucléation ou la modification des procédés ou paramètres de transformation permettant la cristallisation du PLA.

❖ **Domaines d'application du PLA**

La bonne stabilité dimensionnelle, ainsi que le caractère « non toxique » du PLA en ont fait le principal matériau utilisé pour l'impression 3 D par filament fondu.

À noter que ces caractéristiques en font aussi un matériau de choix pour la fabrication d'implants ou prothèses biocompatibles et résorbables notamment sous la forme d'un copolymère avec l'acide glycolique permettant un contrôle de la vitesse de dégradation dans le corps humain (24), (25).

Des applications ont été développées dans la production de nappes pour la fabrication de films de paillage agricole ou pour la conversion en produits d'hygiène comme les couches, les robes ou blouses pour les hôpitaux ou applications similaires.

Les applications typiques du PLA incluent : tous les différents types d'emballages, tels que les sacs à provisions, les fourchettes et cuillères jetables et divers vêtements jetables.

Le PLA et ses copolymères sont utilisés dans le domaine biomédical sous forme d'implants ou d'autres dispositifs (Figure 1. 4).

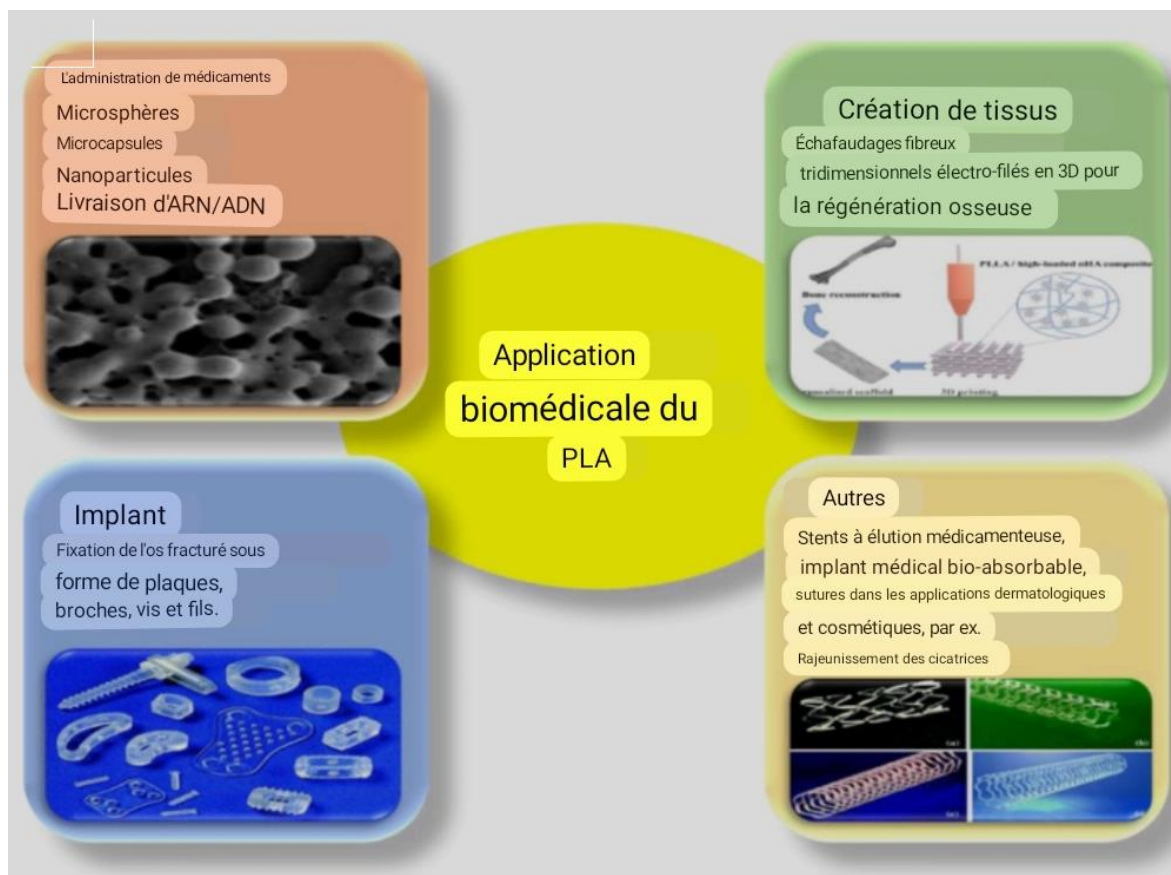


Figure 1. 4. : Application Biomédicale de PLA.

Après avoir présenté dans les parties précédentes les principales propriétés du PEG et du PLA, nous décrivons dans cette partie un état de l'art sur les mélanges de polymères à base de PLA et de PEG.

I. 9. Etat de l'art sur les mélanges de polymères à base de PEG et de PLA

Le mélange acide polylactique (PLA) et PEG est principalement utilisé pour des applications nécessitant un mélange biodégradable. Sans plastifiant, le PLA est dur et cassant. Mélangé avec le PEG, le système offre une meilleure élongation à la rupture que le PLA seul. Cependant, ces mélanges ne sont pas stables à température ambiante et leurs propriétés mécaniques décroissent avec le temps.

Gui et al (26) notent sur leurs travaux réalisés sur les mélanges de PLA/poly éthylène glycol-co- acide citrique (PEGCA), préparés par le chauffage et mélangeage dans un mélangeur interne, que pendant le traitement thermique, le PEGCA retardent la fusion du PLA et ont abaissé la viscosité des mélanges. AL et al (27) étudia l'influence de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation par DSC et la morphologie du mélange par microscopie à force atomique. L'influence de la composition du mélange sur la cristallisation du PEG est clairement observable pour des mélanges contenant plus de 70% de PLA. Pour une vitesse de refroidissement identique de 1 °C/min, le taux de cristallinité du PEG décroît de 60% pour un mélange contenant 70% de PLA à 40% pour un mélange contenant 80% de PLA. Le PEG n'est alors plus capable de cristalliser sous forme de sphérulites. Dans un mélange contenant 90% de PLA, le PEG n'est plus capable de cristalliser du fait de l'environnement défavorable créé par les structures cristallines de PLA formées à plus haute température. De plus, une vitesse de refroidissement rapide défavorise la cristallinité du PEG dans le mélange. Des temps plus longs sont nécessaires pour que le PEG cristallise dans des mélanges riches en PLA, à cause du réarrangement du PEG dans une zone déjà cristallisée.

La perte de cristallinité du PEG lorsqu'il est associé à un autre polymère est également observée, par DSC et microscopie optique (28). Pour un mélange contenant deux polymères semi-cristallins PEG/Polybutylène succinate (PBSU), Cette étude révèle que la cristallisation du PEG dépend fortement de la composition du mélange.

Pour des mélanges riches en PEG, le PBSU cristallise en nombreuses et petites sphérolites Choi et al. (29) dans leurs étude sur le mélange polyéthylène glycole (PEG) greffé sur PLA par l'analyse calorimétrique différentielle (DSC) ont montré que la température de transition vitreuse (Tg) du PLA-PEG a diminué de plus de 20°C comparé à celle du PLA, et exhibe un domaine de Tg large compris entre 15 et 56°C suivant le taux du PEG.

La température de fusion a faiblement diminuée de 169,6°C pour le PLA à 163,1°C pour PLA-PEG40. Le module de Young du PLA est abaissé par 66% de 1,2 GPa à 0,4 GPa, tant que l'allongement à la rupture du PLA a augmentée par 380 % de 4,7% à 17,9%. Ces résultats expliquent que le PEG greffé a affecté les propriétés mécaniques du PLA. Il a aussi facilité la dégradation hydrolytique surtout à des taux de PEG supérieurs à 20%.

Une autre étude menée par Li et al. (30) sur un mélange PEG/Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) réticulé, par DSC et microscopie optique et comparé avec les propriétés de l'homopolymère PEG seul, rapporte que lorsqu'il est mélangé avec le PMMA un décalage de la température de fusion vers les plus basses températures est observé. Cependant, elle augmente avec la composition croissante de PEG dans le mélange PEG/PMMA. La cristallinité du PEG diminue également lorsqu'il est mélangé avec le PMMA. Ceci a été attribué à la réduction de taille des structures cristallines, aux changements d'énergie de surface dans les cristaux à l'augmentation de défauts dans les cristallites ou encore à un changement de structure du PEG cristallisé.

Un mélange complètement miscible à l'état fondu de PEG/ Polyether ether sulfone (PES) caractérisé par DSC et microscopie optique indique que la cristallisation du PEG est significativement perturbée par le polymère associé. Pour des mélanges contenant plus de 50% de PES, le PEG n'est plus capable de cristalliser. (31)

Feng et al. (32) se sont intéressés au système PLA/polyamide (PA) et ont mis en évidence deux Tg à des températures légèrement déplacées relativement aux Tg des deux homopolymères. La diminution des températures des phases du mélange résulte de la formation de ponts hydrogène entre les groupements du PLA et du PA. Ces interactions induisent la miscibilité partielle du système et sont responsables aussi de ses bonnes propriétés mécaniques par suite à la diminution de la taille des sphérolites du PLA.

Un mélange de PLA avec polyéthylène glycol (PEG) (33) a été rapporté comme miscible, généralement pour des applications qui ciblent la biodégradabilité à court terme. Malgré la miscibilité entre eux, ces polymères présentent une faible résistance thermique et une température de transition vitreuse basse, donc ils n'apportent rien pour l'amélioration des propriétés thermiques du PLA.

Hammani et al. (34) dans leur étude sur un mélange PMMA/PEG avec différentes proportions pondérales en PMMA et PEG (70/30 et 30/70) rapportent que le mélange est immiscible avec une séparation de phases remarquable dans le mélange riche en PEG.

I. 10. Matériaux nanocomposites polymères/TiO₂

Pour améliorer les propriétés des matériaux composites, les scientifiques ont eu recours à des composites contenant des faibles charges avec des tailles de grains plus petites, conduisant au développement de microcomposites et la tendance récente dans la recherche sur les composites est dominée par les nanocomposites.

I. 10. 1 Le dioxyde de titane TiO₂

Le TiO₂ est un matériau chimiquement stable, non toxique et biocompatible, appartenant à la famille des oxydes métalliques de transition. C'est un produit réfractaire ayant une température de fusion de 1892°C sous oxygène et de 1843°C sous air (35); il est le pigment blanc le plus utilisé qui remplace le blanc de plomb. Il est obtenu à partir du minerai du titane.

I. 10. 2 Différentes formes structurales d'oxyde de titane

Le dioxyde de titane est présent dans la nature sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase et la brookite. Le rutile et l'anatase sont les formes principalement utilisées dans les applications industrielles. La forme brookite pourrait être intéressante en raison de ses bonnes propriétés diélectriques, mais sa synthèse reste difficile à maîtriser. Dans tous ces composés, le titane exerce une coordination oxygénée octaédrique et leurs charpentes, 3D, ne diffèrent que par le mode d'association des octaèdres TiO₆ qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets. Dans les réseaux d'oxygène, respectivement hexagonal compact et cubique face centrée, les octaèdres TiO₆ sont liés par des arêtes et des sommets dans le rutile et uniquement par des arêtes dans l'anatase (Figure 1 5).

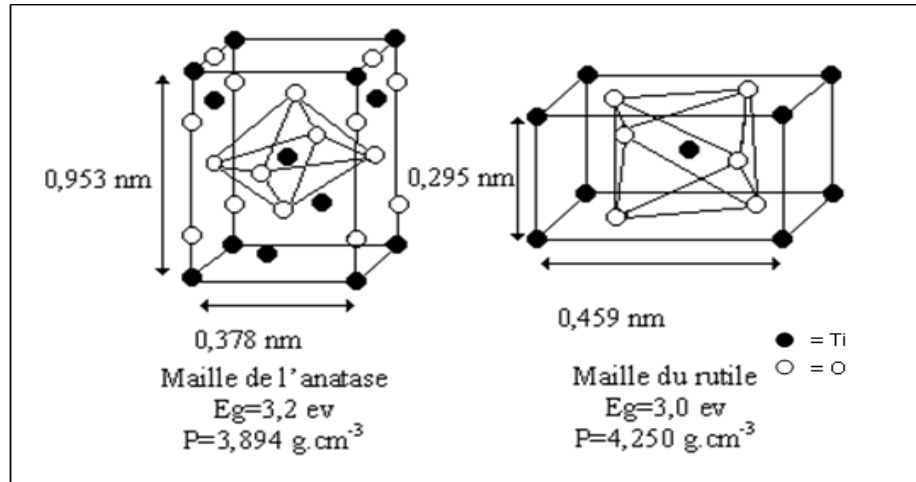


Figure 1. 5 : les structures cristallines anatase et rutile du dioxyde de titane.

I. 10. 3 Propriétés et applications des nanocomposites polymère/TiO₂.

L'importance de cet oxyde est liée à sa grande inertie chimique, à sa stabilité mécanique, mais aussi à la non toxicité et à la biocompatibilité de l'oxyde TiO₂; l'importance de ce dernier point peut être appréciée par l'utilisation systématique dès 1920 de l'oxyde de titane TiO₂ comme pigment blanc (peinture, plastiques, papiers, textiles, polymères...) en lieu et place de composés à base de plomb ou de zinc.

Cet oxyde peut ainsi être utilisé dans l'oxydation photo-catalytique de matière organique dissoutes dans l'eau (traitement des eaux usées) (36) (37), dans la photo-oxydation de NO (38) ou dans la photo-électrolyse de l'eau (39). La détection de matières gazeuses telles que NO₂ (40), CO (41), O₂, H₂ ou EtOH (42), est une autre application prometteuse de l'oxyde de titane.

Il a aussi été montré que la conversion de Ti⁴⁺ en Ti³⁺ sous l'action de la lumière ultraviolette confère à la surface de l'oxyde de titane un caractère amphiphile (hydrophobe en l'absence de radiation et hydrophile après irradiation) conduisant à des applications intéressantes comme les revêtements anti-buée et auto-nettoyants (43).

Enfin de nombreuses céramiques font appel à l'oxyde de titane, soit pour réduire la température de frittage de cet oxyde hautement réfractaire (44), soit pour l'associer à d'autres oxydes dans le but d'obtenir des matériaux à propriétés intéressantes.

Dans le domaine des matériaux hybrides organique-inorganique, l'utilisation de l'oxyde de titane permet d'obtenir de nouveaux matériaux présentant à la fois une haute transparence, une basse température d'élaboration et une bonne stabilité thermique (45).

D'autre part, Le dioxyde de titane est souvent utilisé comme agent antibactérien dans les matrices polymères pour des applications d'emballages (46) - (48).

Tableau I. 1 : Quelques exemples de composites polymères/TiO₂ et leurs applications.

Nature composites polymères/TiO₂	Applications	Références
TiO ₂ -Ag/PVC.	Agent antibactérien.	(49)
TiO ₂ /Ag/polyéthylène glycol (PEG600)		(50)
TiO ₂ (anatase) /polypropylène.		(51)
PLA/TiO ₂ .		(52)
GC/PEG/TiO ₂		(53)
		(54)
PLA/TiO ₂ .	Biorecognition des médicaments anticancéreux	(55)
Poly (succinate de butylène) /TiO ₂	photodégradation	(56)
TiO ₂ /Poly (alcool polyvinylique) (PVA)		(57)
PE haute densité/TiO ₂	Réparation osseuse	(58)
Chitosane (CS)/TiO ₂	Photocatalyse et agent antibactérien	(59), (60), (61)

D'après la synthèse bibliographique tous les auteurs semblent dire plus ou moins la même chose, l'efficacité des particules de TiO₂ en termes de propriétés antibactériennes est réelle pour des tailles de particules inférieures à 100 nm.

I. 11. Introduction à la rhéologie

La rhéologie est la science des déformations et de l'écoulement de la matière, des contraintes qui en résultent et des efforts qu'il faut appliquer pour les obtenir (62). Le principe des tests de rhéologie est l'application d'une force sur le matériel à étudier et la mesure de sa déformation et/ou sa résistance.

Son domaine d'application couvre l'ensemble des fluides complexes, tels que les polymères, les émulsions et les tensioactifs.

Il est nécessaire de connaître le comportement de ces matières pour leur mise en œuvre.

La rhéologie dynamique permet d'étudier le caractère viscoélastique d'une solution ou d'un gel.

I. 11. 1. Mise en œuvre des propriétés rhéologiques

- **Principe de cisaillement**

Le mouvement de cisaillement est le mouvement d'un échantillon entre deux surfaces planes, l'une immobile, l'autre animée d'un déplacement parallèle à la première. Les forces de cisaillement F sont les forces de frottement qui apparaissent à la surface de ces deux couches, et s'exercent tangentiellement à leur surface. (63)

- **Contrainte de cisaillement τ**

La contrainte de cisaillement τ est définie comme la force de cisaillement rapportée à l'unité de surface ; elle est définie par l'équation $\tau = \frac{dF}{dS}$ et s'exprime en $N.m^{-2}$ ou Pa.

- **Déformation**

La déformation ϵ , déformation à contrainte normale ou γ déformation par cisaillement est une quantité sans dimension ; Sous l'action de contrainte, le matériau va se déformer.

La déformation de cisaillement est définie par l'équation (1) :

$$\gamma = \frac{du(x,t)}{dx} \quad \text{Equation 1}$$

L'expression de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ est donnée par l'équation (2), il s'agit de la dérivée par rapport au temps de la déformation de cisaillement :

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} \quad \text{Equation 2}$$

$\dot{\gamma}$: À la dimension de l'inverse d'un temps et s'exprime en s^{-1} .

- **Analyse rhéologique en mode dynamique**

Les propriétés viscoélastiques ne sont pas faciles à déterminer par des mesures de cisaillement simple, et leur caractérisation ne fournit pas dans ce mode de mesure des paramètres clés identifiables. C'est pourquoi, la détermination des propriétés viscoélastiques des suspensions est réalisée en mode dynamique, La détermination des propriétés viscoélastiques de certains matériaux passe par la mise en place d'une analyse oscillatoire. Ce type de test consiste à imposer à l'échantillon un cisaillement oscillatoire de pulsation donnée ω . Lors de ces tests, la contrainte $\sigma(t)$ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}(t)$ évoluent sinusoïdalement au cours du temps.

Les modules G' et G'' sont les paramètres qui représentent le degré relatif des comportements élastique et visqueux des matériaux viscoélastiques. Ils sont aussi appelés module de conservation (G') et de perte (G'').

Le module viscoélastique G^* possède deux composantes : le module de conservation (élastique) G' , partie réelle de G^* , et le module de perte (visqueux), G'' , partie imaginaire de G^* .

$$G^* = G' + iG''$$

Le rapport de la contrainte maximum τ_0 et de la déformation maximum γ_0 donne le module complexe. $G^* = \tau_0 / \gamma_0$

Les grandeurs rhéologiques caractéristiques de l'échantillon, sont donc (64) :

$$G^* = \tau_0 / \gamma_0 \text{ Le module de cisaillement}$$

$G' = G^* \cos \delta$ Le module élastique ou de conservation (correspond à l'énergie élastique emmagasinée)

$G'' = G^* \sin \delta$ Le module visqueux ou de perte (caractérise l'énergie dissipée sous forme de frottements visqueux)

δ Le déphasage entre contrainte et déformation, avec $\tan \delta = G'' / G'$.

Par conséquent, la mesure de l'angle de déphasage donne une information sur le comportement de la suspension, ainsi :

- si $\delta < 45^\circ$ alors $\tan \delta < 1$ et donc $G' > G''$: le fluide présente un comportement à dominante élastique (un gel par exemple).

- si $\delta > 45^\circ$, $\tan \delta > 1$, $G' < G''$: le fluide présente un comportement majoritairement visqueux (un liquide par exemple). (65)

Parmi les différentes mesures d'oscillation sur des matériaux viscoélastiques, on distingue en particulier le balayage en déformation. Dans ce cas, la fréquence ω est maintenue constante et G^* , G' , et G'' sont mesurés en fonction de l'amplitude de déformation. G^* , G' et G'' restent constants jusqu'à une certaine valeur critique γ_c , c'est la région de comportement viscoélastique linéaire dans laquelle les modules sont indépendants de la déformation appliquée.

I. 11. 2. Comportement rhéologique des matériaux

- **Fluides newtoniens et non newtoniens**

Un corps Newtonien est un liquide qui présente une viscosité constante (quel que soit vitesse de cisaillement ou la contrainte appliquée). L'eau est un corps newtonien, les solvants organiques, des huiles minérales et le lait.

La majorité des fluides présentent toutefois des comportements non newtoniens qui font appel à l'utilisation de modèles rhéologiques plus complexes pour décrire leur comportement en écoulement. Un corps non Newtonien est un liquide dont la viscosité mesurée est apparente car elle dépend de la vitesse de cisaillement ou de la contrainte appliquée.

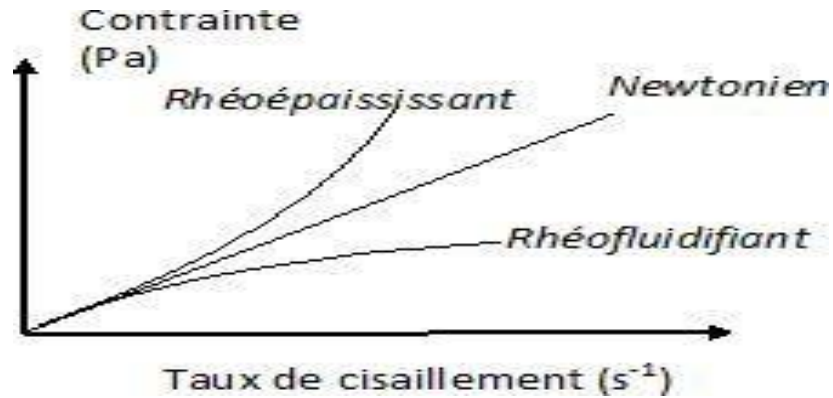


Figure 1. 6 : Courbes d'écoulement pour différents systèmes.

- **Les fluides indépendants du temps**

En cisaillement simple, le comportement de l'écoulement de cette classe de matériaux peut être décrit par des relations de la forme :

$$\tau = f(\dot{\gamma})$$

Avant de présenter les différents modèles utilisés pour décrire ces comportements fluides, il nous est apparu nécessaire de définir les comportements rhéologiques les plus usuels :

- Le type le plus commun et qui est de loin le plus fréquent est le comportement rhéo-fluidifiant, caractérisé par une diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement : le fluide devient moins visqueux.
- Le comportement rhéo-épaississant (à l'opposé du précédent) est plus rarement observé. La viscosité augmente à mesure que le taux de cisaillement croît : le liquide devient plus visqueux et donc plus épais.

II. PARTIE
EXPERIMENTALE




Ce chapitre présente les modes opératoires de la synthèse des nanoparticules de dioxyde de titane et des bio-nanocomposites PEG/PLA/TiO₂ à différente teneur en TiO₂, ainsi que les produits et le matériel utilisés. Cette partie est suivie d'une description des techniques de caractérisations des matériaux obtenus.

II. 1. . Synthèse du TiO₂ par la méthode sol-gel :

II. 1. 1. Matériels utilisés

Le tableau ci-après présente une fiche de données sur les différents produits utilisés dans cette étude.

Tableau II. 1 : Produits chimiques utilisés dans la synthèse du TiO₂.

Produit	T° fusion	T ébullition (°C)	Solubilité	Masse volumique (g/cm ³)	Pictogramme
Isopropoxide de titane Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	14 à 17 °	232	S'hydrolyse dans l'eau	0,905	
Acide nitrique 65%	-32 °	120 – 121	non déterminé	1,39 – 1,41 à 20°C	
Ethanol 99°	-114	78	Dans l'eau	0.79	

II. 1. 2. Préparation des échantillons

Nous avons synthétisé des nanoparticules du dioxyde de titane TiO₂ par le procédé Sol-Gel (**Figure 2. 1**). Le précurseur organométallique utilisé est l'isopropoxyde de titane Ti(OCH(CH₃)₂)₄.

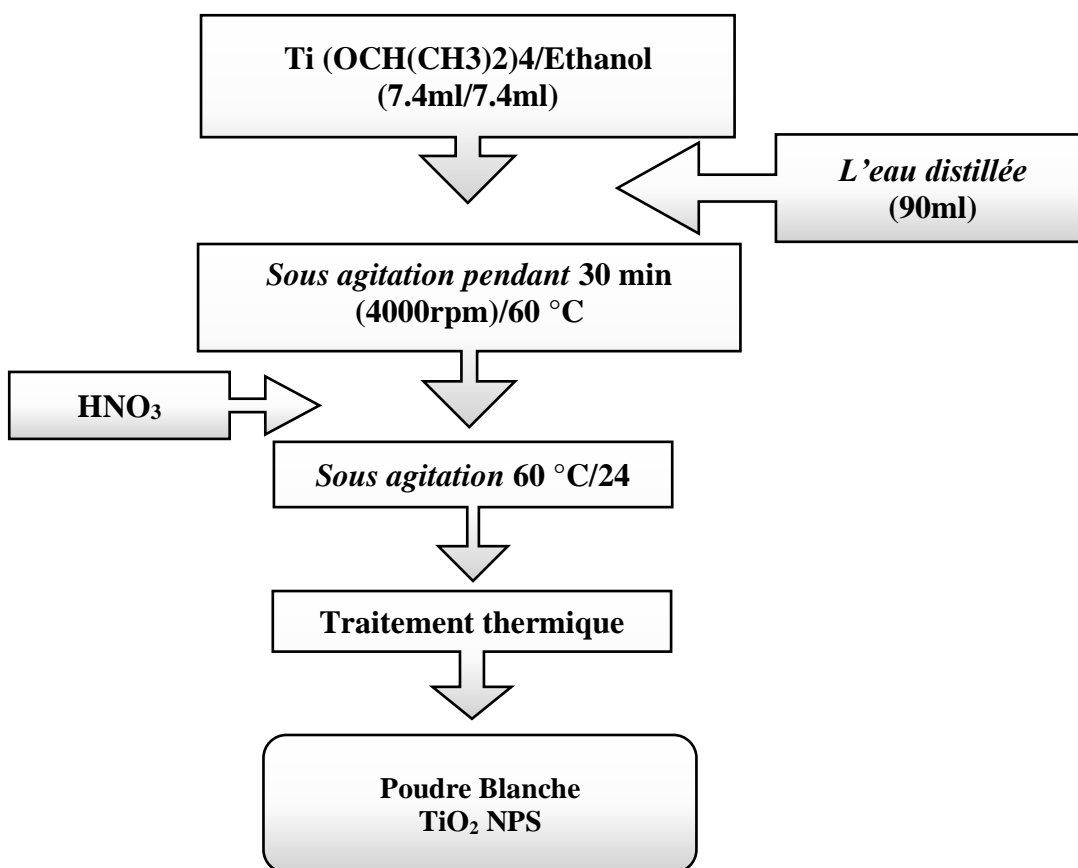


Figure 2. 1 : Organigramme de la préparation de nano particules de TiO_2 par procédé sol-gel.

Un mélange de $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ dilué dans un volume égal d'éthanol est mis sous agitation pendant 30 minutes ; une quantité d'eau distillée avec un rapport molaire eau/alcoxyde égal à 200 est ajoutée. Cette solution, portée à 60 °C, est peptisée par de l'acide nitrique dont le rapport molaire H^+/Ti est égal à 20. Ces conditions permettent tout d'abord d'activer la réaction d'hydrolyse. Inversement, elles ralentissent les réactions de polycondensation via un mécanisme de peptisation. La suspension est maintenue sous agitation. Le solvant est éliminé par simple évaporation. Une dernière étape consiste en un traitement thermique à 500 °C dans un four à moufle **Nabertherm**, avec une vitesse de chauffe de 5°C/min et un palier de trois (3) heures à la température 500°C, pour assurer l'élimination des groupements organiques.

II. 2. Préparation des mélanges PEG/PLA/ TiO_2


Pour la préparation des mélanges PEG/PLA/ TiO_2 à différentes fractions pondérales de TiO_2 , La composition de nos mélanges est présentée dans le tableau ci-dessous.

Tableau II. 2 : La composition des mélanges préparés.

Produits/Pourcentages	1%	3%	5%	7%
PLA (g)	0.3	0.3	0.3	0.3
PEG (g)	0.7	0.7	0.7	0.7
TiO ₂ (g)	0.01	0.03	0.05	0.07
Chloroforme (ml)	10	10	10	10

Le tableau suivant présente une fiche technique sur les différents produits utilisés dans la synthèse de nos matériaux.

Tableau II. 3 : Produits chimiques utilisés dans la préparation du mélange PEG/PLA/TiO₂

Produit	Donné physico-chimique	Sécurité
PEG6000	<p>Point de fusion : 60 °C Solubilité : 550 g/l Densité : 1,2 g/cm³ (20 °C) pH value: 5 - 7 (100 g/l, H₂O, 20 °C) Nom IUPAC: poly(ethylene oxide), poly(oxyethylene)</p>	
PLA	<p>Formule : (C₃H₆O₃)_n Masse molaire : 90.08g/mol Point de fusion : 176°C T°eb : 60 °C Density : 1.25-1.28 g/cm³ Solubilité : soluble dans THF, chloroforme, dichlorométhane Forme : solide</p>	
Chloroforme	<p>Formule : CHCl₃ Masse molaire : 119 ,38 T°eb : 61,1 °C Densité (20/4) : 1.488 Solubilité : 1,488 Forme : liquide</p>	

Pour la préparation de mélange PEG/PLA/TiO₂ l'organigramme (Figure 2. 2) résume les étapes de préparation :

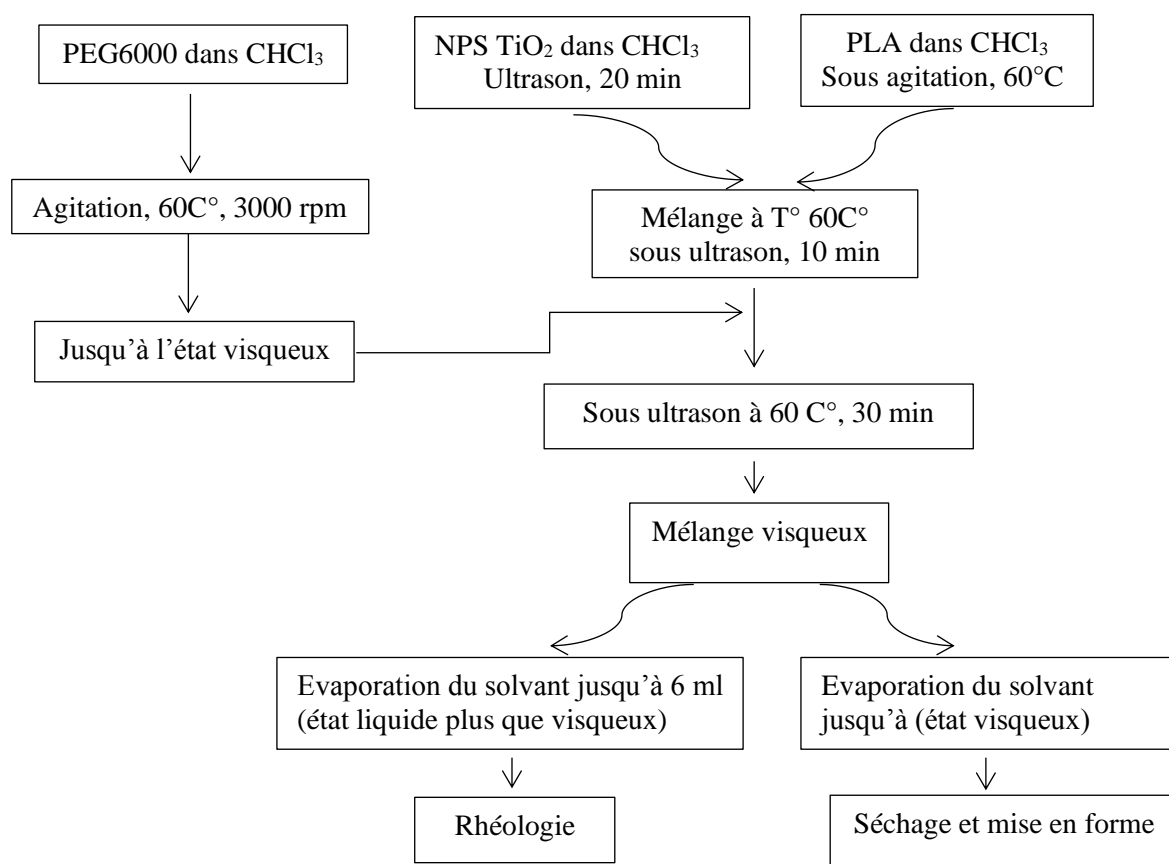


Figure 2. 2 : Organigramme de la préparation des mélanges PLA₇₀PEG_{30x}TiO₂.

- Préparation des solutions

La solution de PEG a été préparée dans un bécher de 50 ml en dissolvant 0,7 g de PEG6000 dans 10 ml de chloroforme sous agitation à 60 °C, jusqu'à ce que ce dernier prenne la forme du gel.

Les solutions TiO₂ / PLA en proportions variables (1 %, 3 et 5% en masse de dioxyde de titane) ont été préparés comme suit :

Dans un bécher nous avons dissous 0,3 g de PLA dans 10 ml de chloroforme sous agitation à 60 °C pendant 20 minutes. Dans un autre volume de 10 ml de chloroforme nous avons dispersé une masse appropriée du TiO₂ par ultrasonication à 60 °C. La suspension obtenue est ensuite mélangée à la solution de PLA et laissé agiter par ultrasons à 60 °C pendant 10 min, puis mélangée à la solution de PEG. En fin le mélange PEG/PLA/TiO₂ est maintenu sous agitation à 60 °C jusqu'à l'obtention de bio-nanocomposite sous la forme désirée.

II. 3. Techniques de caractérisation

Dans cette partie nous allons présenter les différentes techniques mises en œuvre pour la caractérisation de nos matériaux obtenus dans les conditions décrites précédemment.

II. 3. 1. Diffraction par rayons-X

La diffraction des rayons X apporte des informations sur la structure cristalline du solide. Cette technique consiste à faire interagir un rayonnement X avec l'échantillon. L'absorption qui en résulte induit des transitions d'électrons des couches internes des atomes.

Les différentes directions de diffraction et l'intensité diffractée permettent l'obtention d'un diffractogramme dont les pics dépendent de la structure cristalline, de la taille des cristallites et des déformations de la maille.

Nous avons utilisé cette technique pour l'identification des différentes phases constituant nos échantillons.

L'analyse a été réalisée au moyen d'un appareil type D8 ADVANCE BRUKER. L'échantillon est balayé par un rayonnement de longueur d'onde $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,541 \text{ \AA}$ produit par une anticathode de cuivre. Le générateur est fixé à 45 kV. Les données sont collectées dans une gamme angulaire comprise entre 0° - 80° en mode 2θ .

II. 3. 2. Mesure de la taille des matériaux par Diffusion Dynamique de la lumière (DLS)

Cette technique est basée sur l'analyse des fluctuations de l'intensité de la lumière diffusée par les particules avec le temps. Ces dernières sont dues au mouvement Brownien aléatoire des nanoparticules. Par conséquent, le comportement statistique de ces fluctuations d'intensité diffusée peut être lié à la diffusion des particules dispersées dans une suspension diluée. Étant donné que les grosses particules diffusent plus lentement que les petites particules, il est facile d'établir une relation entre la taille des particules et les fluctuations mesurées de l'intensité de la lumière.

La taille des particules a été déterminée à l'aide d'un appareil de type Horiba NANO PARTICALE ANALYZER SZ-100

II. 3. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un fin faisceau d'électrons pour obtenir une image de cette surface. L'interaction faisceau d'électrons-matière génère d'une part des électrons et d'autre part des photons X. Il existe deux types d'électrons émis par l'échantillon :

- des électrons secondaires, de faible énergie, qui sont détectés avec le détecteur « SE ». Ils donnent une image en contraste topographique.
- des électrons rétrodiffusés, plus énergétiques, qui sont collectés par le détecteur « BSE ». Ils donnent une image en contraste chimique : les éléments lourds (numéro atomique élevé) apparaissent plus brillants que les éléments légers.

Quant aux photons X, ils sont collectés grâce au détecteur EDX qui permet une analyse chimique avec une limite, à savoir que cette mesure est locale.

L'appareil utilisé est de type (EX FEI) Prisma EX de la société Thermofisher.

II. 3. 4. Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier repose sur l'étude des interactions entre la composante électrique de la radiation incidente avec les moments dipolaires des groupements chimiques constituant l'échantillon. Chaque bande du spectre d'absorption est caractéristique d'un mode de vibration. La spectroscopie infrarouge fournit ainsi des renseignements sur la nature des groupements d'atomes et sur leur environnement chimique.

L'étude par spectroscopie infra rouge a été réalisée sur un appareil de type PERKIN ELMER, type Spectrum Two avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de scans égal à 4. Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} , et les spectres sont obtenus par la technique de transmission sur des pastilles translucides.

Celles-ci sont obtenues par dispersion d'environ 1% d'échantillon dans une matrice KBr et compression du mélange à l'aide d'une presse hydraulique en appliquant une pression de 10 kPa.

II. 3. 5. Spectroscopie ultraviolet-visible

La spectroscopie UV-Visible est basée sur l'interaction entre la lumière et la matière, qui fournit des informations sur les caractéristiques optiques des matériaux.

Le spectre est enregistré à l'aide d'un appareil type UV-1800 SHIMADZU, piloté par ordinateur muni d'un logiciel de traitement, dans la région 800-200 nm.

II. 3. 6. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) permet la mesure de la variation (perte) de masse d'un échantillon grâce à une microbalance et apporte des informations sur les transformations qu'il peut subir à une température donnée.

L'appareillage utilisé est un analyseur thermique simultané TG/ATD/DSC type SDT Q600 de chez TA Instruments.

L'analyse thermique s'est faite allant de 25°C jusqu'à 600°C avec une montée en température de 10 °C/min. L'échantillon à analyser se présente sous forme de pastille.

II. 3. 7. Caractérisation rhéologique

Le comportement rhéologique des mélanges a été étudié en régime dynamique. Le but de l'étude rhéologique est le suivi de l'évolution des valeurs des paramètres viscoélastiques de nos matériaux à l'état gel au cours du temps. Elle nous permettra de juger de la stabilité des mélanges obtenus.

Les paramètres G' , G'' , τ et γ (Cf. chapitre I. paragraphe I. 15) ont été déterminés dans la région de viscoélasticité linéaire et caractérisent le comportement élastique et visqueux du gel.

L'appareil utilisé est un rhéomètre à contrainte et déformation imposée de type MCR 302 Anton Paarphysica (Anton Paar, GmbH, Germany). La géométrie utilisée est de type con-plan avec un diamètre de plateaux de $\phi = 60$ mm.

L'analyse est faite à 37 °C avec un gap $d = 0,121$ mm pour des fréquences allant de 0,1 à 100 Hz. L'analyse des données est faite à l'aide du logiciel Rheoplus US200.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie, nous présentons les résultats issus de la caractérisation des matériaux ; TiO_2 , obtenus par le procédé sol-gel, calciné à $500\text{ }^\circ\text{C}$ et les nano-biocomposites PEG/PLA/ TiO_2 ; élaborés par la méthode de dispersion en solution. Les différents échantillons préparés sont désignés $\text{PEG}_{70}\text{PLA}_{30}\text{TiO}_2\text{-x}$, où les indices 70 et 30 expriment les proportions pondérales de PEG et PLA respectivement, et x exprime la fraction massique de TiO_2 utilisée, = 0%, 1%, 3% ou 5%.

III.1 Caractérisation de nanoparticules de TiO_2 synthétisées

III. 1. 1. Par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La figure 3. 1. présente le spectre infrarouge obtenu pour le TiO_2 entre 1000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . L'examen détaillé du spectre nous a permis de détecter différentes bandes d'absorption.

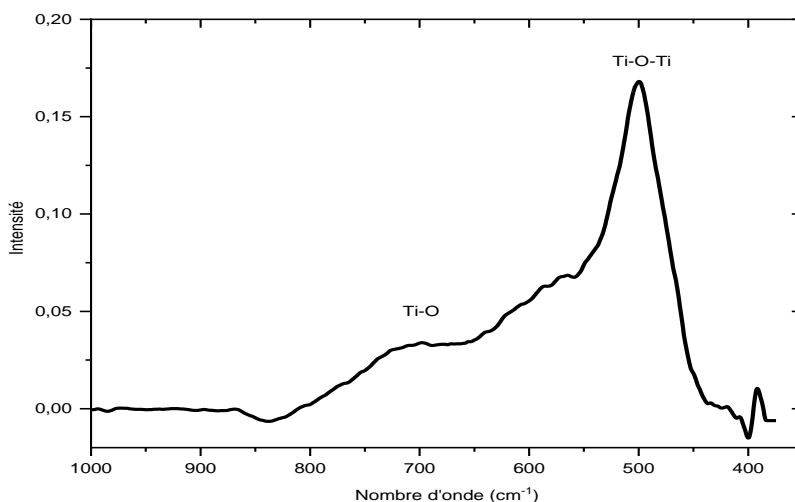


Figure 3. 1 : Spectres ATR-FTIR des nanopoudres de TiO_2 .

L'identification a été effectuée par analogie à d'autres études (66)- (68). Comme le montre le spectre FTIR du TiO_2 , la large bande d'absorbance observée dans la gamme $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations d'étirement Ti-O et Ti-O-Ti.

III. 1. 2. La diffraction des rayons X :

La caractérisation par DRX de la poudre de TiO_2 (calciné à 500°C), nous a permis de déterminer sa structure cristalline d'une part et d'autre part d'estimer la taille des grains. La figure 3. 1 présente le diffractogramme de rayons X de TiO_2 .

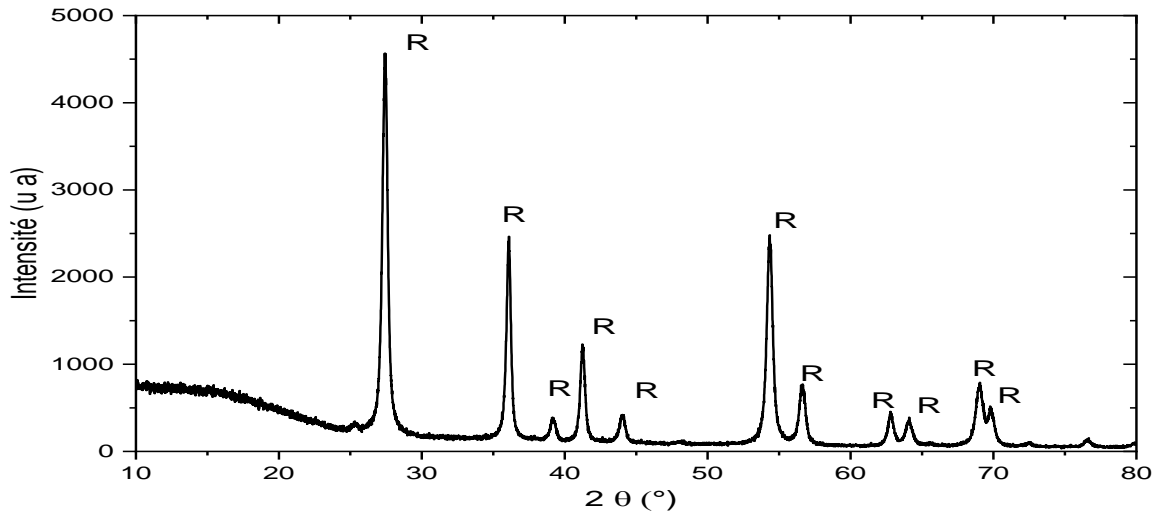


Figure 3. 2: Diffractogramme de rayons X de TiO₂

Rappelons que la transformation Anatase → Rutile est irréversible (69)

Généralement la transformation de la phase anatase de TiO₂ en phase rutile s’observe dans le domaine de température 600 -1000°C. D’après quelques auteurs. La cristallisation de TiO₂ commence dès 60°C, l’anatase se forme aux environs de 600°C, au-dessus de cette température il y a coexistence des deux phases (Anatase / Rutile), au-dessus de 700 °C la poudre se transforme en rutile. Certains auteurs comme (69) - (71) Ont montrés que les premières cristallites de la phase rutile s’observent après calcination à 800 °C.

Dans notre cas, le diffractogramme obtenu montre que l’on est en présence de la structure rutile de TiO₂.

- **Détermination de la taille des grains :**

Les valeurs de la taille des grains calculée à partir de l’équation de Scherrer (72) (eq. 3. 1) sont regroupées dans le Tableau 3. 1.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \text{ ----- [3 - 1]}$$

D : diamètre moyen des cristallites.

λ : longueur d’onde des rayons X utilisés.

θ : L’angle de diffraction .

k : facteur qui dépend de la forme des cristallites pris égale à 0,9 dans notre cas en supposant qu'on a des grains pratiquement sphériques.

β : est la largeur à mi-hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ

Si on utilise la largeur intégrale, largeur du rectangle ayant même surface et même hauteur que la raie, le diamètre calculé est un diamètre moyen.

Tableau III. 1 : Valeurs des tailles des grains de TiO₂.

TiO ₂ *Phase	Plan	2 théta (deg)	Intensité *(u.a)	FWHM	D (nm)
Rutile	110	27,42	4415	0,40	21,36
	101	36,08	2302	0,34	22,98
	111	41,25	1163	0,36	24,64
	210	44,04	408	0,46	19,47
	211	54,34	2462	0,46	20,29
	220	56,66	758	0,48	19,65
	112	69,08	773	0,44	22,91

La taille moyenne des cristallites est de 22 nm, de manière générale, il faut bien noter que la poudre obtenue est de taille nanométrique.

III. 1. 3. Détermination de la taille des grains par la Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

Une analyse DLS de TiO₂ est réalisée afin de déterminer le diamètre moyen des NPs. La figure 3. 3 présente la distribution de taille de TiO₂.

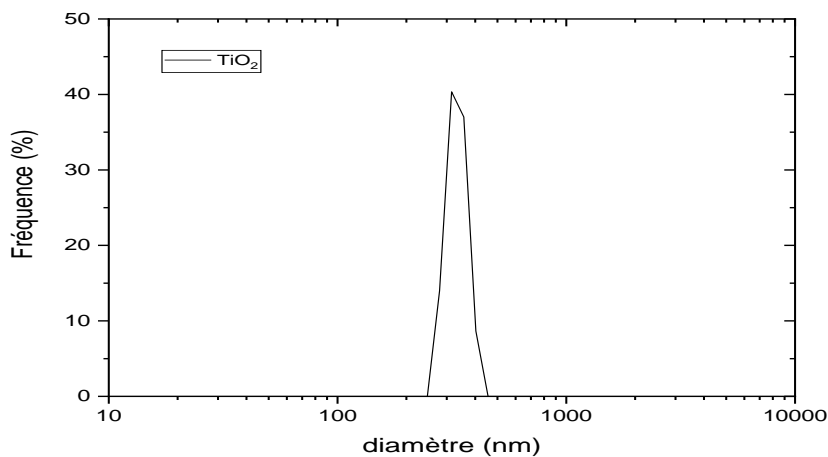


Figure 3. 3 : Distribution de taille en DLS de TiO₂.

La taille moyenne mesurée par la diffusion dynamique de la lumière est de $34,7 \pm 2,3$ nm, bien légèrement de même ordre de grandeur que la taille des grains calculée à partir de l'équation de Scherrer. Autrement dit, le TiO₂ est de taille nanométrique.

III. 1. 4. La microscopie électronique à balayage

La figure 3. 3 montre des micrographies MEB pour le TiO₂ synthétisé.

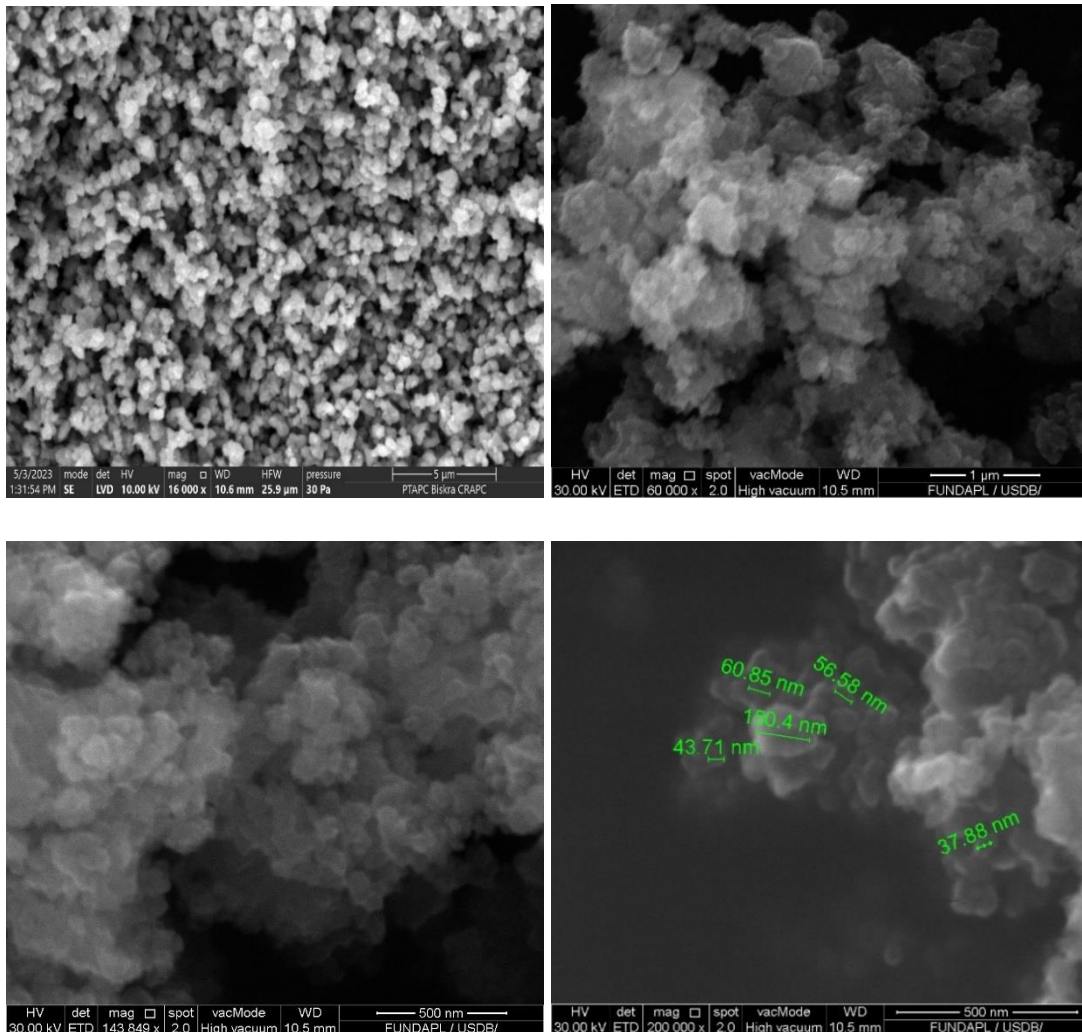


Figure 3. 4 : Micrographies MEB de TiO₂ obtenu par procédé sol-gel

Les études morphologiques de surface montrent que le TiO₂ se présente sous forme d'agglomérats constitués de particules fines, de morphologie sphérique et de taille nanométrique étayée par les analyses de DRX et DLS.

Quant à l'EDX présenté en figure 3. 5, montre que les seuls éléments présents sont le Titane et l'oxygène, ce qui confirme que le TiO₂ synthétisé est pure.

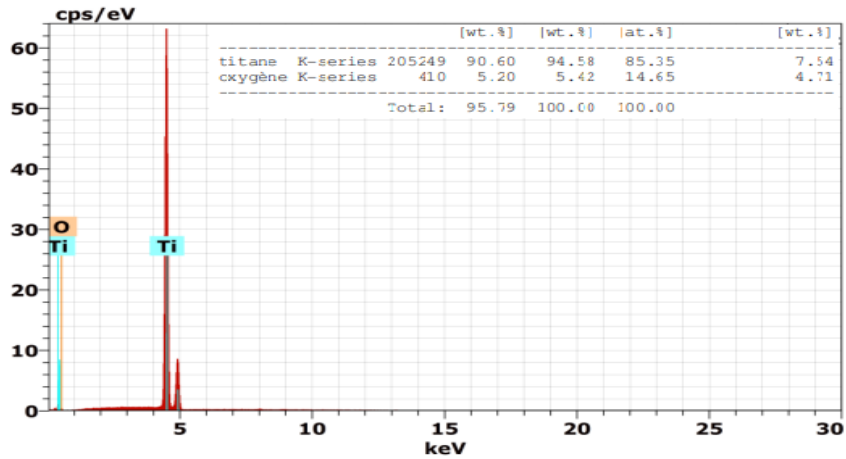


Figure 3. 5 : MEB-EDX du TiO₂

III.2 Caractérisation de bio-nanocomposite à base de PEG/PLA/TiO₂

III.2.1 La Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

La figure 3. 6 regroupe l'évolution des distributions granulométriques obtenues par DLS.

La distribution granulométrique des matériaux obtenus est monomodale, avec une population très fine, constituée de particules dont les diamètres sont inférieurs à 1 µm. En présence de TiO₂, elle est décalée vers les plus grandes tailles par rapport à celle de mélange PEG₇₀PLA₃₀, elle s'étend jusqu'à 800 nm.

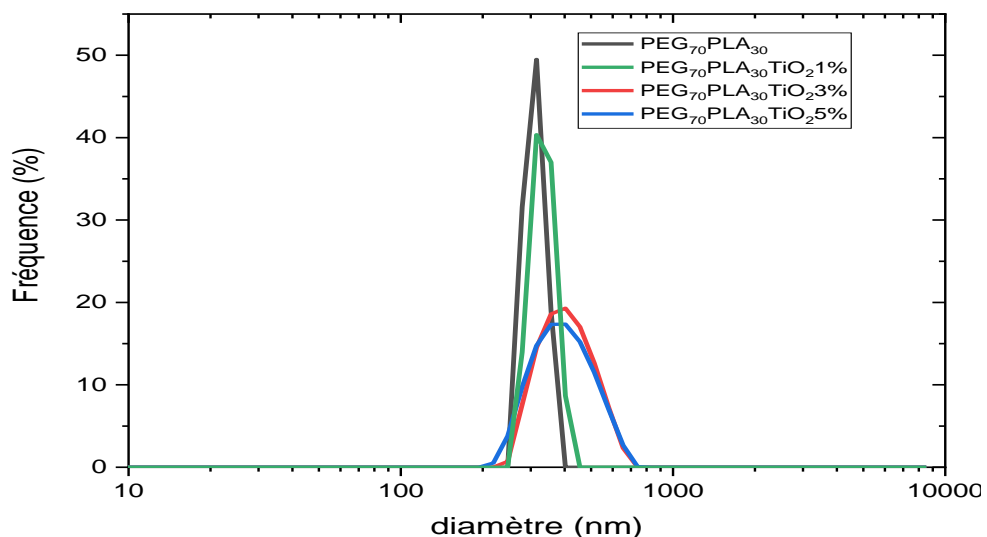


Figure 3. 6 : Distribution de taille en DLS des mélanges PEG₇₀PLA₃₀ avec 0, 1, 3 et 5 % de TiO₂.

Les valeurs des diamètres moyens obtenues sont regroupées dans le tableau III. 2.

Tableau III. 2 : Valeurs des diamètres moyens (nm) des mélanges à différentes pourcentages massiques de TiO_2 obtenues par DLS.

	<i>La taille moyenne des particules (nm)</i>
<i>PEG₇₀ PLA₃₀</i>	210 ± 83
<i>PEG₇₀ PLA₃₀TiO₂ 3%</i>	307 ± 80,6
<i>PEG₇₀ PLA₃₀TiO₂ 5%</i>	373,9 ± 22,8

Nous observons une augmentation de la taille des particules.

III.2.2 Thermogravimétrie des bio-nanocomposites $PEG_{70}PLA_{30-x}TiO_2$

L'analyse de stabilité thermique des mélanges permet de fournir des informations sur leurs comportements lors de traitement thermique. Nous rapportons sur la figure 3. 7 les évolutions des pertes de masses relatives en fonction de la température, ainsi que leurs courbes dérivées sur la figure 3. 7.

L'analyse par TG du mélange **PEG₇₀ PLA₃₀** révèle trois pertes en masse. Les trois pertes en masse se produisent respectivement dans les intervalles suivants : 27-273 °C (perte en masse de 7,8 %), 276-355 °C (perte en masse de 23,7 %) et 355-428 °C (perte en masse de 67,8%).

L'ajout de TiO_2 a amélioré sensiblement la stabilité thermique de notre bio-nanocomposites **PEG₇₀ PLA₃₀**, on distinct seulement deux phases de dégradation. Pour le bio-nanocomposite sans TiO_2 la première phase est située entre 270 et 350°C d'une perte de masse de l'ordre de 30%, suivie d'une perte de masse totale de 96% entre 350 et 418°C.

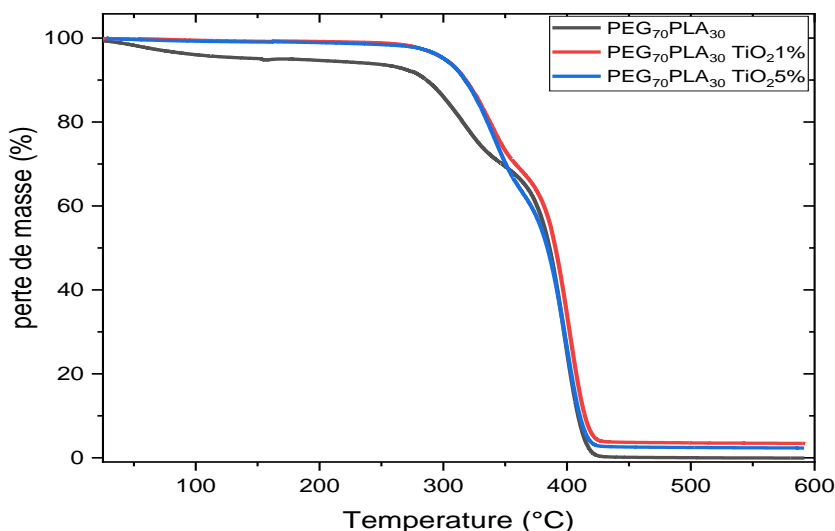


Figure 3. 7. Thermogramme de l'analyse thermogravimétrique TGA des mélanges PEG₇₀ PLA₃₀ à 0%, 1% et 5 % en TiO₂.

La première perte en masse correspond à l'élimination de l'eau libre et de l'eau de surface (faiblement liée) et/ou de solvant. La seconde et la troisième perte, au-delà de 300°C est attribuée à une dégradation des deux polymères PLA, PEG respectivement.

L'apparition de deux pics distincts sur le thermogramme DTG (figure 3. 8) montre que la dégradation des différents échantillons se fait en deux étapes. De telles constatations ont été faites au cours de la dégradation thermique des mélanges PEG/PLA étudiés par ferrarzi et al. (78).

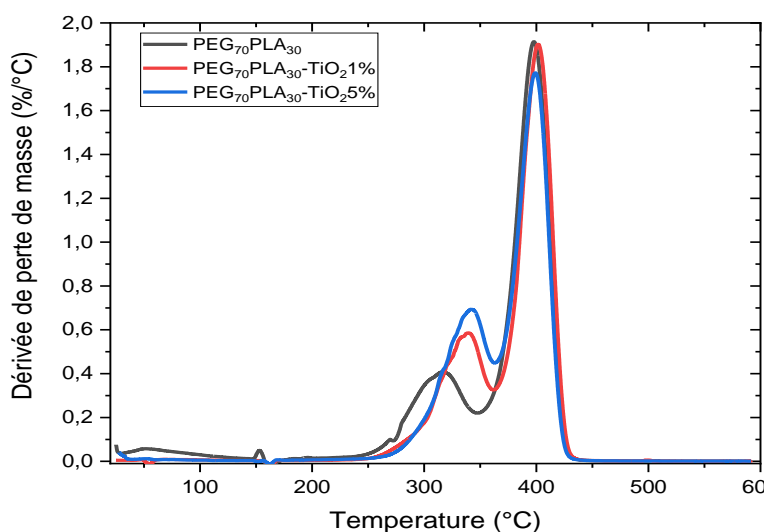


Figure 3. 8. Thermogramme de l'analyse thermogravimétrique DTG des mélanges PEG₇₀ PLA₃₀ à 0%, 1% et 5 % en TiO₂.

La température correspondant au début de décomposition d'un polymère ($T_{\text{début}}$) est essentielle pour évaluer sa stabilité thermique. Le tableau III. 3 englobe les valeurs des températures de début de dégradation $T_{\text{début}}$, et les valeurs des températures de dégradation maximales, déterminées à partir des dérivées des courbes ATG (T_{max}).

Tableau III. 3 : Résultats TGA des mélanges PEG₇₀ PLA_{30-x}TiO₂.

	Etape 1 (°C)			Etape 1 (°C)	Residue (%)
	$T_{\text{début}}$	T_{max}	T_f	T_{max}	(à 500°C)
PEG ₇₀ PLA ₃₀	272,97	316,9	355,66	397,88	0,02
PEG ₇₀ PLA ₃₀ -TiO ₂ 1%	312,58	334,41	370,28	401,69	3,53
PEG ₇₀ PLA ₃₀ -TiO ₂ 5%	311,45	346,83	371,91	399,58	2,45

D'après les résultats du tableau III. 4, nous pouvons constater que la présence de TiO₂ dans le mélange PEG₇₀ PLA₃₀ permet d'augmenter la température de début de dégradation ($T_{\text{début}}$). Une faible teneur en TiO₂ de 1% dans le mélange a permis d'augmenter sa température de décomposition de 28 °C. Ceci peut être attribué aux nanoparticules de TiO₂, agissant comme étant une barrière à la diffusion des produits volatils dans la matrice PEG/PLA en conduisant à une amélioration de la stabilité thermique des mélanges. (79), (80)

Les valeurs de taux de résidu déterminé à 500°C, après décomposition complète de ces mélanges affichent une amélioration considérable. Cette augmentation est due à la matière inorganique alors que la matrice s'est totalement dégradée. L'augmentation du taux résiduel génère un chemin de diffusion plus long pour les produits de décomposition (81), (82).

De plus, les thermogrammes DTG montrent une diminution de la distance entre les deux pics PLA/PEG. Ces résultats peuvent s'expliquer par une tendance vers la miscibilité de ces mélanges.

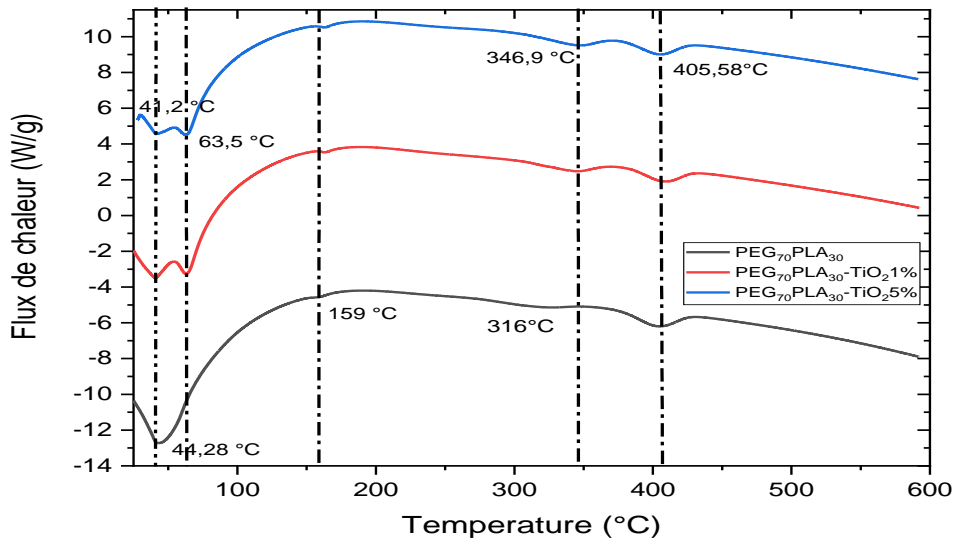


Figure 3. 9 : Analyse enthalpique différentielle des mélanges PEG₇₀PLA₃₀ à 0%, 1% et 5 % en TiO₂.

La présence de TiO₂ dans le mélange montre deux températures de fusion pour le PEG (figure 3. 9), la première à 41,22 °C attribué au PEG interagie avec le TiO₂ et la deuxième température à 63,5°C. Cette dernière est du même ordre de grandeur que celle obtenue par Hammani (34), qui a utilisé le même PEG et observe un pic à 60 °C caractéristique de la fusion du PEG seul.

III.2.3 Caractérisation par diffraction des rayons X des bio -nanocomposites :

La figure 3. 10 présente les diffractogrammes de rayons X des bio-nanocomposites PEG-PLA à différentes compositions en TiO₂.

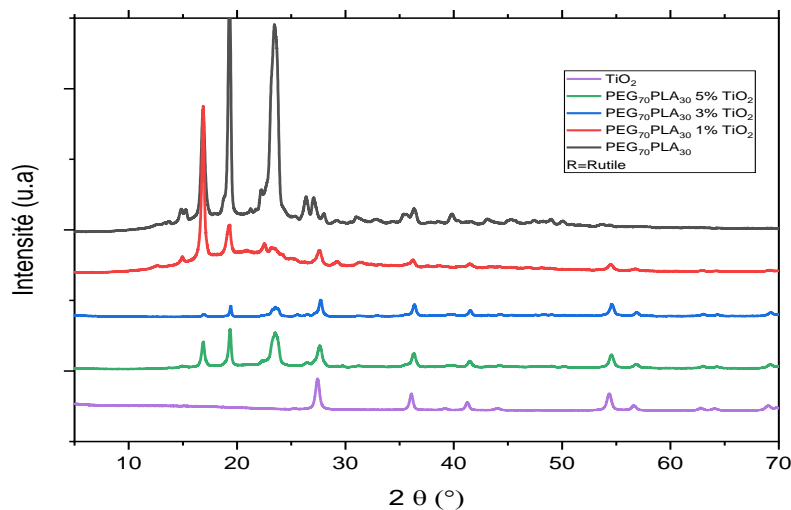


Figure 3. 10 : Diffractogrammes de rayons X des mélanges PEG₇₀ PLA₃₀ xTiO₂.

La diffraction des rayons X réalisée sur le composite *PEG₇₀ PLA₃₀*, présente des pics de diffraction caractéristiques à $2\theta = 19,30^\circ$, $23,26^\circ$ correspondants aux plan (120), (032), respectivement, associés au PEG (83) - (85). Ces pics ne présentent aucun déplacement après insertion du TiO_2 .

On distingue néanmoins des pics à $2\theta = 14,96^\circ$; $16,86^\circ$ relative au polymère PLA (84).

A partir de 1 % en masse de TiO_2 , le pic de diffraction principal de la phase Rutile (pour $2\theta = 27.62^\circ$) est visible. De plus, lorsque la proportion de TiO_2 augmente, d'autres pics de diffraction, pour $2\theta = 36.26^\circ$ et 54.63° apparaissent. Ce résultat confirme clairement la présence des nanoparticules TiO_2 dans les mélanges *PEG₇₀ PLA₃₀ xTiO₂* préparés, ainsi augmente la cristallinité des bio-nanocomposites.

III.2.4 La microscopie électronique à balayage :

Les figures 3. 11 représentent les micrographies obtenues par MEB des mélanges *PEG₇₀ PLA₃₀* à 3 % en TiO_2 .

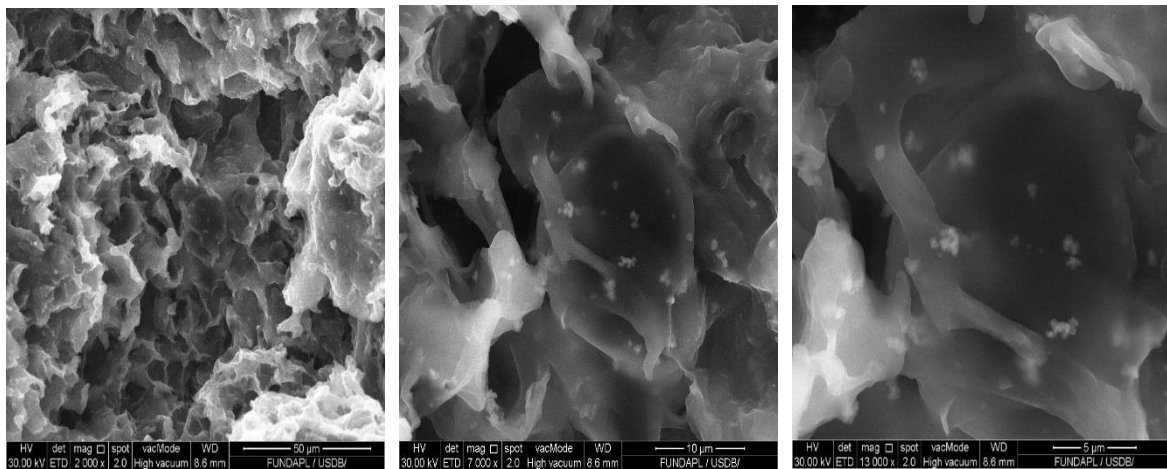


Figure 3. 11 : Micrographes MEB des mélanges *PEG₇₀ PLA₃₀* à 0 et 3% en TiO_2

On remarque la présence des trous dans le bio- nano composite, ce qui peut être attribué au détachement des particules de la phase dispersée pendant la fracturation de l'échantillon. On remarque aussi une bonne dispersion de nanoparticules de TiO_2 à l'interface entre le PLA et le PEG avec la présence de quelques agrégats.

III.2.5 Spectroscopie ultraviolet-visible

La figure 3. 12 représente les spectres UV-Visible des bio-nanocomposites PEG₇₀ PLA₃₀-x TiO₂. Les spectres UV-Visible indiquent clairement que quel que soit le taux de TiO₂, l'allure générale de tous les spectres obtenus est identique.

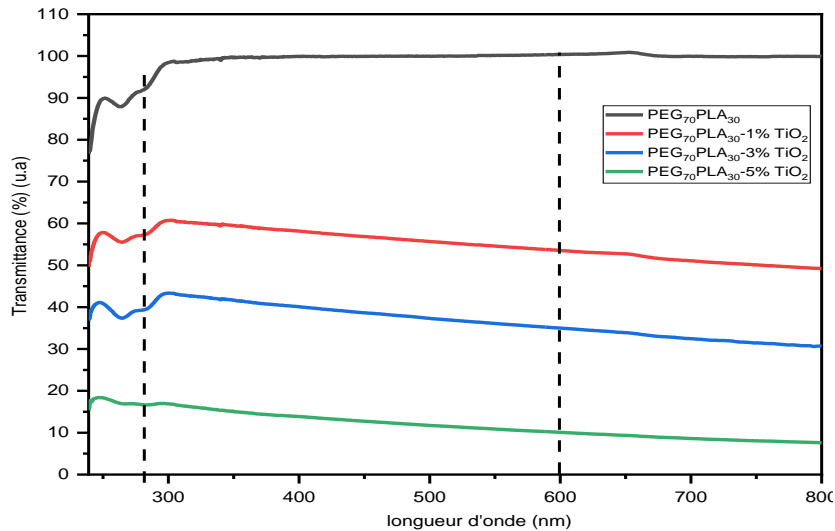


Figure 3. 12 : Spectres UV-Visible des bio-nanocomposites PEG₇₀ PLA₃₀ xTiO₂.

Ces courbes montrent que le mélange PEG₇₀ PLA₃₀ présente une très faible absorption dans le visible et une absorption modérée dans le domaine UV, alors que les bio-nanocomposites manifestent une absorption caractérisée par un seuil d'absorption dans le domaine ultraviolet. Cette absorption est due à la présence des cristallites des semi-conducteurs TiO₂ et elle confirme le résultat de la caractérisation structurale concernant l'incorporation des cristallites des semi-conducteurs dans les matrices polymères.

➤ Calcul du gap

Pour avoir une idée sur le gap nous utilisons l'équation III. 1.

$$(\alpha hv)^2 = A(Eg - hv) \quad \text{III. 1}$$

La valeur du gap est déterminée en traçant $(\alpha hv)^2$ en fonction de hv et en extrapolant la courbe.

La figure 3. 13 donne la variation du carré du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons.

La mesure du gap par cette méthode donne $E_g(\text{TiO}_2) = 3,74 \text{ eV}$. Cette valeur est supérieure à la valeur rapportée dans la littérature qui vaut $3,02 \text{ eV}$ pour l'oxyde de titane sous sa forme massive. Cette différence est probablement liée à la taille moyenne des grains.

Bien que cette mesure soit loin des données bibliographiques, elle nous donne une idée de la variation du gap en fonction de la taille moyenne des grains. Plusieurs auteurs mentionnent que, dans le cas de matériaux de taille nanométrique, des effets de confinements quantiques conduisent à une augmentation du gap énergétique. (86)-(88).

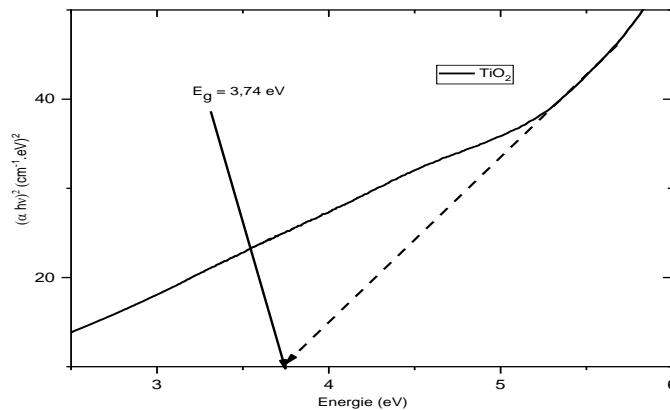


Figure 3. 13 : Calcul du gap des nanopoudres de TiO_2 dans le cas d'un gap direct.

Le tableau III. 4 ci-dessous résume les valeurs de la bande gap E_g des mélanges **PEG₇₀ PLA₃₀ xTiO₂** obtenues à partir des courbes de Tauc (figure 3. 14).

Tableau III. 4 : Energie de gap calculée pour les bio-nanocomposites PEG₇₀ PLA₃₀ xTiO₂.

n.	PEG ₇₀ PLA ₃₀	Band gap energie (eV)
1	0% TiO ₂	4,38
2	1% TiO ₂	3,55
3	3% TiO ₂	3,43
4	5% TiO ₂	2,91

La bande interdite des bio-nanocomposites diminue avec l'augmentation de la concentration de TiO₂.

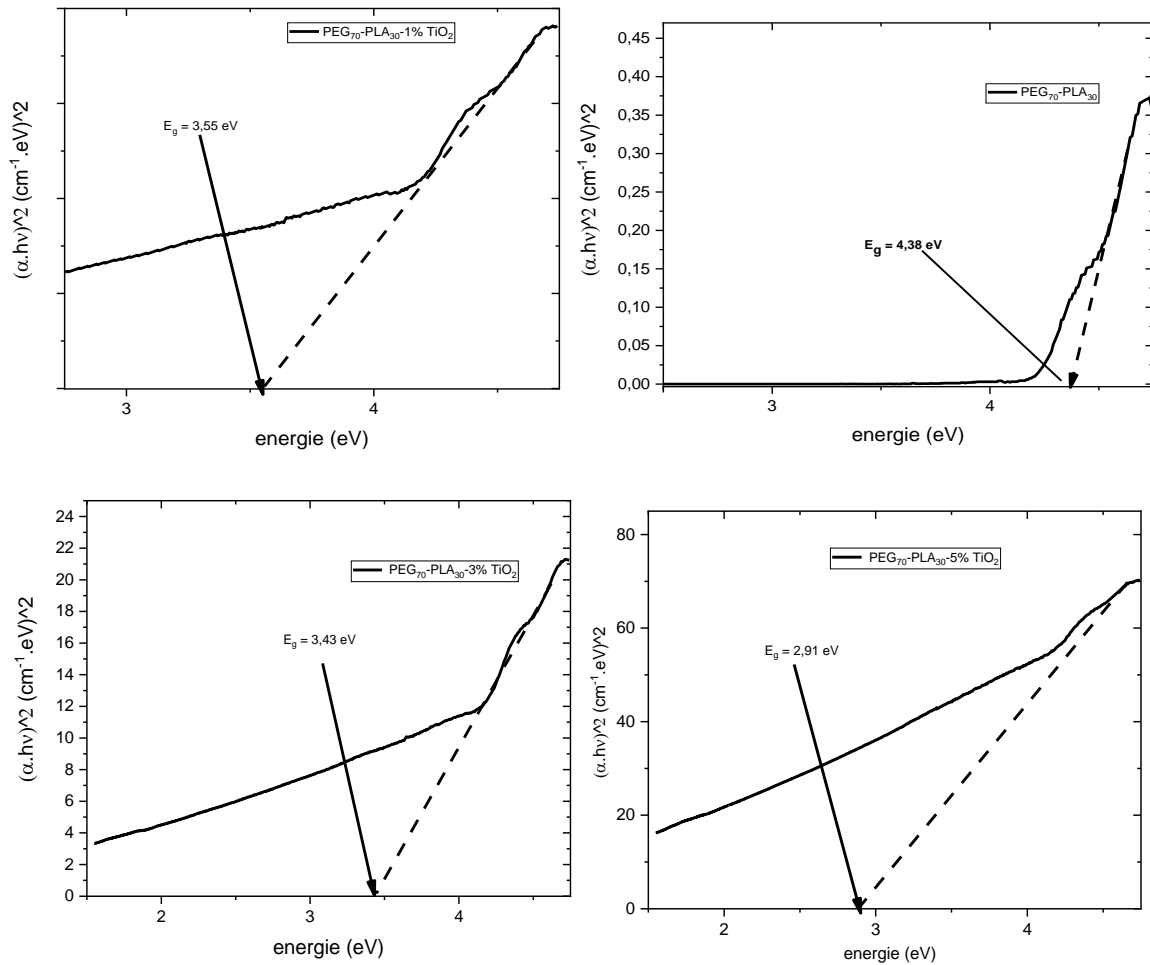


Figure 3.14 : Energie de gap calculée des mélanges $\text{PEG}_{70}\text{PLA}_{30}\text{ xTiO}_2$

On voit clairement que les valeurs de l'énergie du gap optique dépendent de la présence des nanoparticules TiO_2 .

On observe une diminution du gap optique des mélanges $\text{PEG}_{70}\text{PLA}_{30}\text{ xTiO}_2$ par rapport au mélange $\text{PEG}_{70}\text{PLA}_{30}$.

L'augmentation de l'absorption et la diminution de l'énergie de gap peuvent être attribuées aux transitions dues au transfert de charges entre TiO_2 et la matrice polymère. Ainsi, la présente étude indique que la dispersion des nanoparticules de TiO_2 ajuste les propriétés optiques du mélange $\text{PEG}_{70}\text{PLA}_{30}$ de manière significative et, par conséquent, augmente la possibilité de leur utilisation dans des dispositifs optiques plus variés.

III.2.6 Caractérisation par IRTF des bio-nanocomposites PEG₇₀ PLA_{30-x}TiO₂ synthétisés :

Le spectre IRTF du composite PEG₇₀ PLA₃₀ est présenté dans la Figure 3. 15. Il est caractérisé par la présence de bandes d'absorption nettes et intenses à **1757 cm⁻¹** et **1111 cm⁻¹** caractéristiques aux modes de vibrations des groupements C=O et de la liaison C-O, de groupement éther C-O-C, respectivement.

- La bande à **3471 cm⁻¹** relative aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyle terminaux.
- Le pic d'absorption situé vers **2885 cm⁻¹**, attribué au mode de vibration d'élongation de la liaison C-H.

Nous observons aussi ; les bandes et pics caractéristiques suivants :

- Un pic à **1341 cm⁻¹** lié à la vibration de déformation de CH dans le plan
- Un pic vers **1456 cm⁻¹** relatif à la vibration de déformation des groupements CH₃ asymétriques.
- Un pic intense vers **1467 cm⁻¹** correspondant aux vibrations déformation des groupements -CH₂
- Deux pics intenses à **842 et 959 cm⁻¹** relatifs aux vibrations d'élongation des liaisons C-C.

Ces attributions sont en bon accord avec les résultats obtenus dans la littérature (89)-(92). De plus les pics à **756 cm⁻¹** et à **691 cm⁻¹** correspondent à la phase cristalline et à la phase amorphe, respectivement.

Ils indiquent que le PLA plastifié par PEG, possède une morphologie semi-cristalline (93).

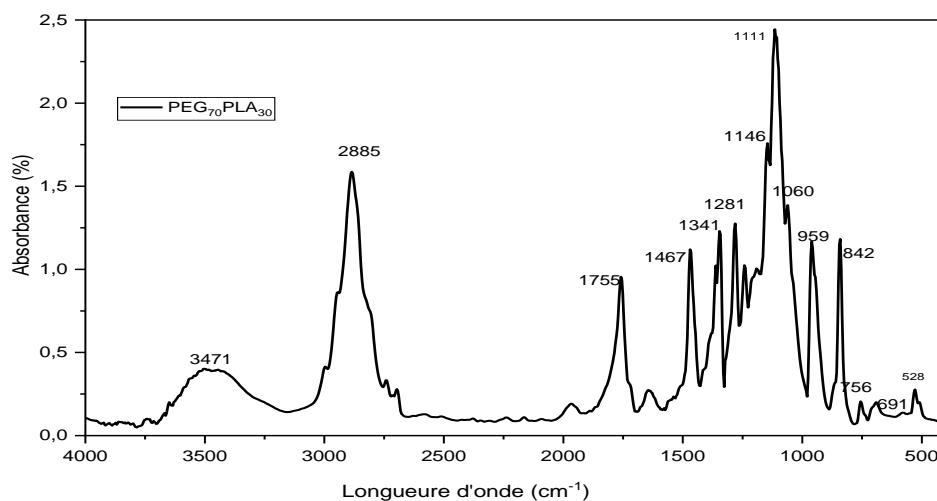


Figure 3. 15 : Spectres FTIR-ATR du composite PLA-PEG.

La figure 3. 16 présentes les spectres FTIR de mélange PLA-PEG à différents taux de TiO₂ dans la région 4000-400 cm⁻¹.

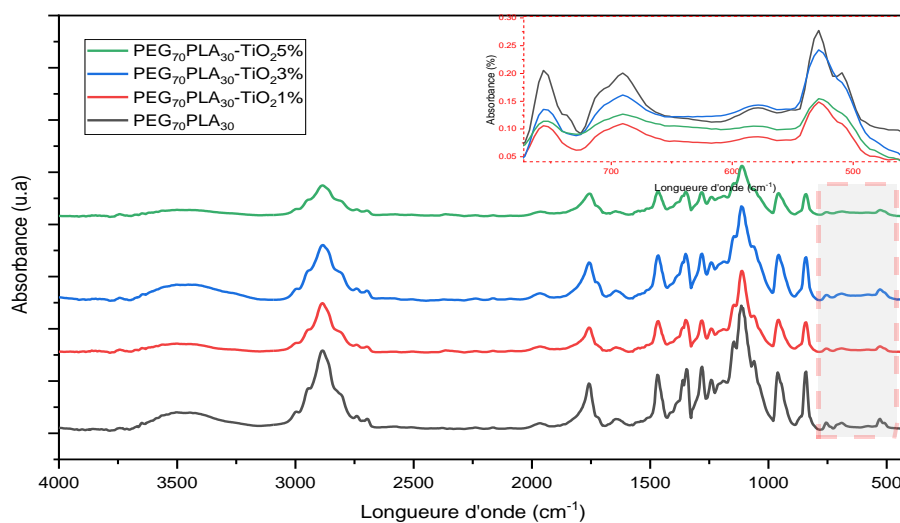


Figure 3. 16 : Spectres FTIR des bio- nanocomposites -PEG/PLA-xTiO₂ dans l'intervalle 4000-400 cm⁻¹)

On constate que la présence de dioxyde de titane montre plusieurs changements dans les bandes d'absorptions et leurs intensités dans la région $750-400\text{ cm}^{-1}$ ce qui confirme l'existence d'interactions moléculaires entre le **PEG₇₀ PLA₃₀** et le TiO₂. Cependant on ne note aucune évolution en fonction de la teneur en TiO₂, peuvent être dus aux interactions faibles entre les nanoparticules de TiO₂ et les chaînes de mélange **PEG₇₀ PLA₃₀** ou interférence (94) (95)

III.2.7 Evaluation de l'activité antibactérienne

Afin d'évaluer l'activité antibactérienne des différents matériaux élaborés sous forme de disques de diamètres de 8-9 mm environ ont été préparées à partir de ces derniers et des tests antibactériens ont été effectués sur ces disques. Nous avons adopté la méthode de l'antibiogramme standard. Cette technique est basée sur l'évaluation de la zone d'inhibition en mesurant le diamètre des disques, imprégnés des échantillons à tester.

Les premiers tests antibactériens ont été réalisés sur deux souches de bactéries fréquentes en pathologie humaine : une souche Gram négatif, **Escherichia Coli**, et une souche Gram positif, **Staphylococcus aureus**.

Une suspension bactérienne de (S. aureus ou E. coli) a été ensemencée sur milieux gélosés (Trypticase soja + AGAR). Par la suite, les différents matériaux ont été placés sur le milieu gélosé puis incubées à $35 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h. Les résultats sont présentés sur la figure 3.17.

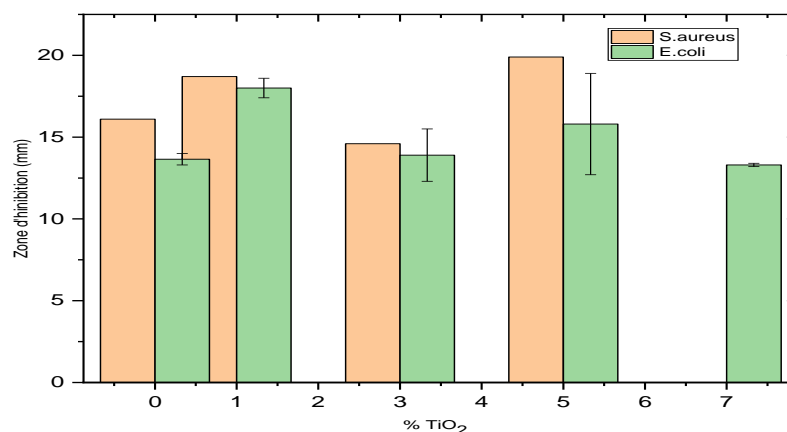
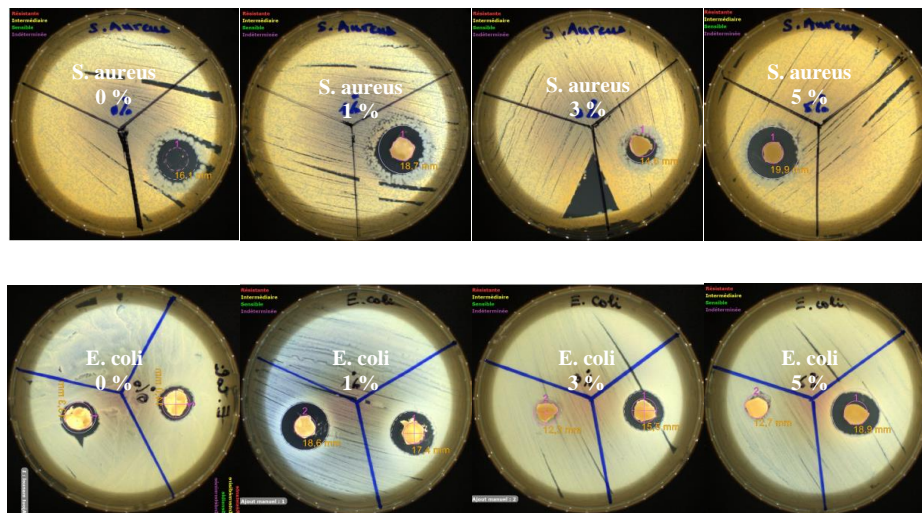


Figure 3. 17. Evaluation de la zone d'inhibition.

A concentration en nanoparticules de TiO₂ identique, l'effet antibactérien vis-à-vis de S. aureus et E. Coli est différent quels que soient les mélanges étudiés. En revanche, pour la souche de S. aureus, on peut constater un effet un peu plus marqué pour les matériaux 1% par rapport à 3%. En effet, plus la taille des nanoparticules est petite, plus l'effet antibactérien est important. (96), (97)

Yangshuo et al dans leurs travaux ont montré que la plus petite zone d'inhibition de 8,0 mm a été obtenue pour le film GC/PEG. Cependant, les nano composites GC/PEG/TiO₂ et GC/PEG/TiO₂/Ag montraient des zones d'inhibition significativement améliorée de 12,4 mm et 18,5 mm respectivement pour E. coli. Ces films peuvent être utilisés comme pansement hydrophile pour traitement des plaies et brûlures (53).

Shiyi Feng et al. ont étudiée les matériaux composites PLA/TiO₂ qui ont été préparés au moyen de procédés de filage et de coulée de solutions. Les performances complètes des

deux types de nanocomposites ont été analysées. Les résultats montrent que l'activité antibactérienne a augmenté sous irradiation UV-A pour une teneur en nanoparticules TiO_2 de 0,75% en poids, la nanofibre et les films présentaient des zones d'inhibition de $4,86 \pm 0,50$ et $3,69 \pm 0,40$ mm pour *E. coli*, et de $5,98 \pm 0,77$ et $4,63 \pm 0,45$ mm pour *S. aureus*, respectivement. Dans l'ensemble, la performance de la nanofibre était meilleure que celle du film.

Néanmoins, les deux membranes nanocomposites répondaient aux exigences des matériaux d'emballage alimentaire. (52)

III.2.8 Analyse des propriétés rhéologiques à l'état gel

Dans cette partie, nous présenterons les résultats de propriétés rhéologiques des mélanges de $\text{PEG}_{70}\text{PLA}_{30}\text{TiO}_2$ à 0%, 1%, 3% et 5 %.

- **Balayage en température :**

Le balayage des propriétés viscoélastiques en fonction de la température nous permet de déterminer l'évolution de la microstructure du gel sous l'effet de la température (à déformation et fréquence constantes). L'ensemble des gels ont été testé dans une plage de température de 10 à 80°C (figure 3. 18).

On remarque que l'évolution des modules de perte (G'') et de conservation (G') ainsi que la viscosité complexe est divisée en trois zones. De 80 jusqu'à 60°C une augmentation rapide des différents paramètres avec une intersection des deux modules aux environs de 76 °C. Cette intersection s'appelle le point de gel, c'est le passage du comportement fluide visqueux au comportement solide élastique suivie d'un plateau où G' , G'' et η^* sont indépendants de la variation de la température. Un épaulement aux environs de 40 à 30 °C est observé, sur les différentes courbes (augmentation), cela peut être due au changement de l'état physique de l'un des constituants du bio-nanocomposite (voir résultats DSC). A partir de cette dernière valeur de température la courbes deviennent linéaire et le gel est stable jusqu'à 10 °C avec une forte valeur de l'ensemble des paramètres rhéologiques.

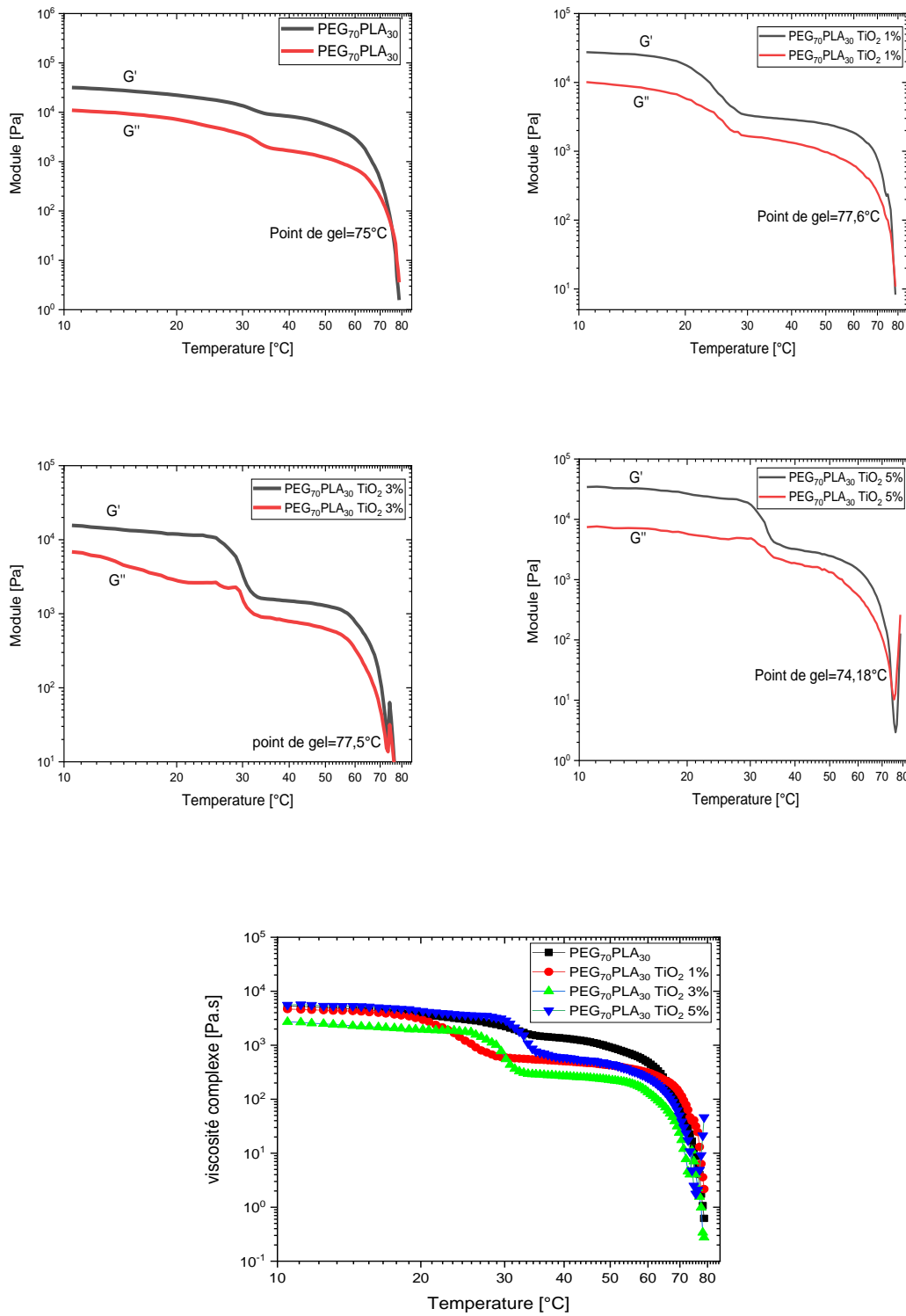


Figure 3. 18 : Variation des modules de perte, module de conservation et la viscosité complexe en fonction de la température des gels PEG/PLA avec (0, 1, 3 et 5%) de TiO_2 nanoparticules.

L'étude menée par Hailiang, et al. (73) sur un mélange de PEG30/PLA70 confirme que les modules G' et G'' diminuent avec l'augmentation de la température puis ils se croisent aux environs de 25-40 C° lors du chauffage, correspondant à la transition gel-sol. Ce résultat est en bonne accord avec nos résultats. De plus les matériaux obtenus sont plus stables en termes de température comparées à ceux élaborés par **Hailiang et al.** (73).

- **Propriétés viscoélastiques :**

La figure 3. 19 présente l'évolution du module de perte (G'') et de conservation (G') en fonction de la fréquence.

On constate une évolution linéaire de ces modules, donc ils sont indépendants de la fréquence. De plus, le module (G') est supérieur à (G'') pour l'ensemble des gels. L'augmentation du taux de nanoparticules de TiO_2 dans le mélange PEG/PLA augmente le module de conservation et le module de perte ainsi que la viscosité complexe, cela traduit le comportement solide-élastique de nos matériaux. Mhiri et al. (74) dans leur étude montre que la structure solide et le comportement élastique des échantillons sont confondus, car G' est faiblement dépendant de la fréquence et toujours plus grand que G'' . Cependant, il est crucial de noter que G' et G'' sont presque parallèles sur toute la gamme de fréquences, indiquant un comportement rhéologique du gel fractal dans cette gamme de fréquences. (75)

L'évolution de la ($Tan(\delta) = G''/G'$) en fonction de la fréquence montre que le gel sans TiO_2 à une $Tan(\delta)$ supérieure à celle de ceux avec de TiO_2 . Cela montre que l'ajout de TiO_2 nanoparticules augmente la différence entre la partie visqueuse (G'') et la partie élastique (G'). De plus, $Tan(\delta)$ est toujours inférieur à l'unité, ce qui montre un comportement de solide-élastique. La viscosité complexe du mélange PEG₇₀PLA₃₀ x TiO_2 chargée diminue linéairement avec l'augmentation de la fréquence, ce qui a donné lieu à un comportement connu sous le nom de non-Newtonien. (76)

Daniel Gharmay (77) montre que la valeur élevée de G' indique que cet hydrogel possède une microstructure plus solide et rigide, le module de perte (G'') présente un profil instable à une fréquence relativement plus faible, ce qui était reproductible pour cet hydrogel particulier.

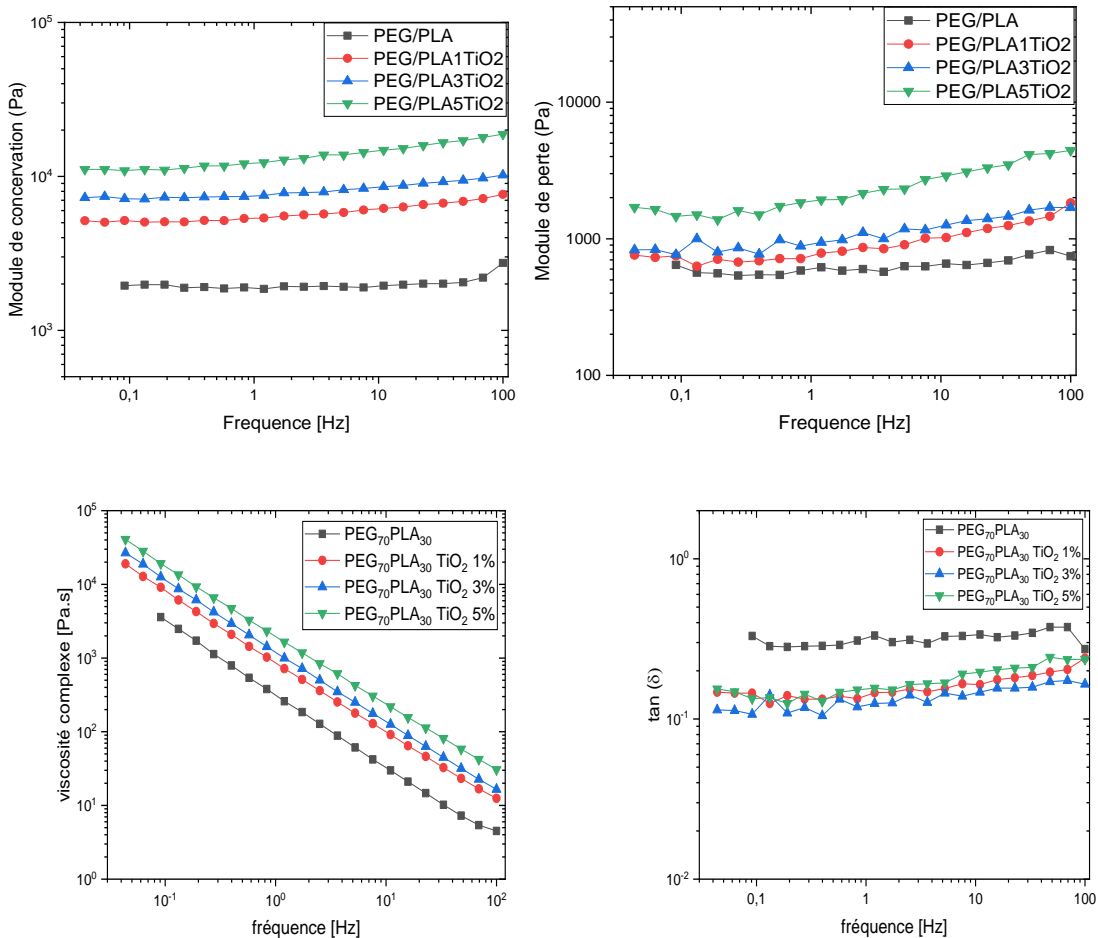


Figure 3.19 : Variation des propriétés viscoélastique (G' , G'' , η^* et $\tan(\delta)$) en fonction de la fréquence des gels PEG/PLA avec (0, 1, 3 et 5% en TiO_2 nanoparticules).

- Stabilité des gels PEG/PLA/ TiO_2 au cours du temps

Les courbes de stabilités, donnant l'évolution des modules de perte et de conservation en fonction du temps, caractéristiques des gels $\text{PEG}_{70}\text{PLA}_{30}\text{-xTiO}_2$ sont données sur la figure 3.20.

On observe que l'ensemble des gels se stabilise à partir de 500 s, ce temps est une caractéristique des gels et est défini comme étant le temps nécessaire pour que l'ensemble des macromolécules prennent place. Après ce temps (500s), on remarque que le module élastique et le module de perte évoluent linéairement et indépendants du temps. Le module de conservation (G') est supérieure au module de perte (G'') pour l'ensemble des échantillons, peut être attribué au comportement de gel de nos matériaux.

Dans la majorité des résultats obtenus dans la littérature, le gel est pré mixé pendant un temps (t) puis il subit le balayage par rapport au temps.

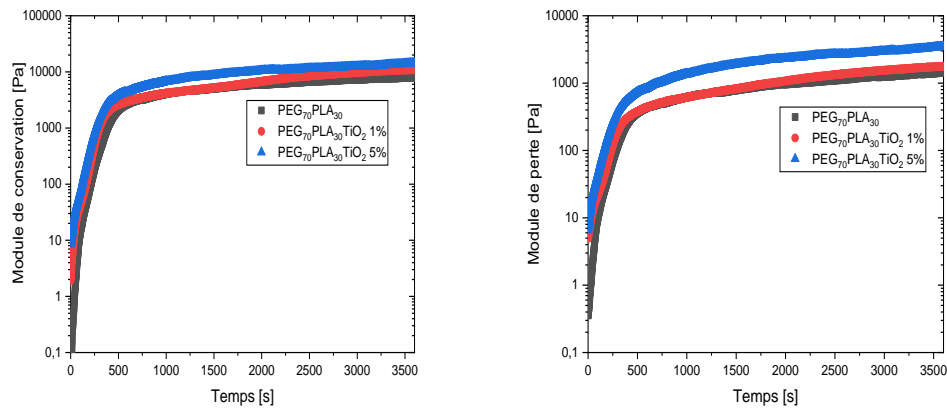


Figure 3. 20 : Variation des modules de perte et de conservation en fonction de temps des gels PEG/PLA avec (0, 1 et 5%) de TiO_2 nanoparticules.

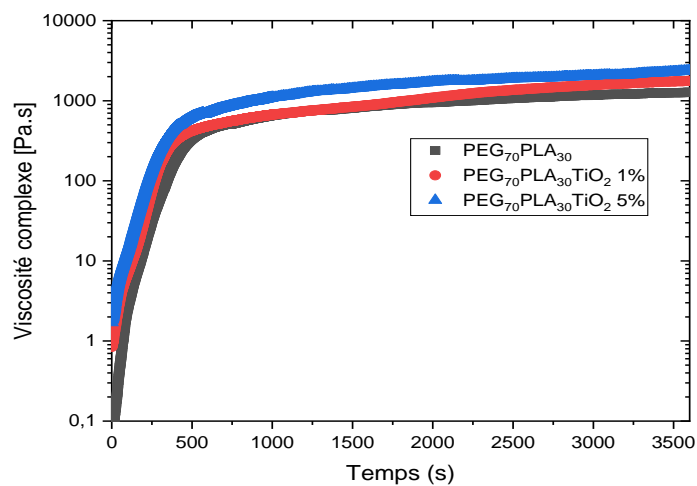


Figure 3. 21 : Variation de la viscosité complexe en fonction de temps des gels PEG/PLA avec (0, 1 et 5%) de TiO_2 nanoparticules.

Conclusion Générale

Notre travail avait pour objectif l'élaboration de bio-nanocomposites à base de polymères biodégradables : le polyéthylène glycol (PEG) et l'acide poly lactique (PLA) à une proportion bien définie, avec ou sans ajout des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) synthétisé à partir d'isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) par la méthode sol-gel.

Différentes techniques de caractérisation comme la Spectroscopie IRTF-ATR, la Diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique, notamment la caractérisation rhéologique, ont été mises en œuvre.

La caractérisation structurale des nanoparticules de TiO_2 , utilisé dans notre étude, par spectroscopie infrarouge (IRTF) et la diffraction des rayons X (DRX), ont révélé la présence des groupements chimiques Ti-O et Ti-O-Ti, et de la forme cristalline rutile. La taille moyenne de ces cristallites est de 22 nm. Le calcul de l'énergie de gap à partir des mesures de la spectroscopie UV-Visible a donné une valeur de gap 3,74 eV. Cette valeur présente un décalage vers les hautes énergies par rapport à celle rapportée dans la littérature (3,02 eV). Ce décalage est dû au confinement quantique induit par l'effet de taille nanométrique des cristallites. Les études morphologiques de surface par microscopie électronique à balayage (MEB) montrent que le TiO_2 se présente sous forme d'agglomérats constitués de particules fines, de morphologie sphérique et de taille nanométrique. Quant à l'EDX montre que les seuls éléments présents sont le Titane et l'Oxygène, ceci confirme la pureté de dioxyde de titane synthétisé.

L'élaboration de matériaux bio-nanocomposites $\text{PEG}_{70}\text{PLA}_{30-x}\text{TiO}_2$, avec la composition pondérale de **70/30** en poids % de PEG, PLA respectivement, sans et avec différents pourcentages en masse ($x = 0 \%$, 1% ; 3% et 5%) en TiO_2 , a été réalisé par voie chimique. L'effet de la présence de la charge minérale, le dioxyde de titane, sur les propriétés de ces matériaux a été étudié.

L'analyse par diffraction des rayons X a montré la présence de la structure rutile de TiO_2 dès la concentration de 1% en TiO_2 , en outre, l'analyse infrarouge des spectres confirme la présence des bandes caractéristiques de TiO_2 .

L'étude morphologique de bio-nanocomposite à 3 % en masse de TiO_2 a permis de constater une bonne dispersion de nanoparticules de TiO_2 à l'interface entre le PLA et le PEG avec la présence de quelques agrégats.

La caractérisation par les spectres d'absorption optique dans le domaine UV-Visible des matériaux élaborés a permis de constater une différence importante entre les spectres de $\text{PEG}_{70}\text{PLA}_{30}$ (transparent) et ceux des bio-nanocomposites $\text{PEG}_{70}\text{PLA}_{30-x}\text{TiO}_2$. Le bio-composite $\text{PEG}_{70}\text{PLA}_{30}$ ne présentent pratiquement pas d'absorption dans le domaine du visible et proche ultraviolet, alors que les bio-nanocomposites manifestent une absorption. Cette absorption est due à la présence des cristallites de TiO_2 et elle confirme son incorporation dans les matrices polymères étayée par les analyses de DRX et spectroscopie IR.

Les analyses ATG-DSC ont mis en évidence deux températures de fusion pour le PEG. La première à 41,22 °C attribué au PEG interagit avec le TiO_2 . Ces interactions induisent la miscibilité partielle du système et sont responsables aussi de ses bonnes propriétés. La deuxième température à 63,5°C caractéristique de la fusion du PEG seul.

Les nanoparticules de TiO_2 ont amélioré sensiblement la stabilité thermique de notre bio-nanocomposites **$\text{PEG}_{70}\text{PLA}_{30x}\text{TiO}_2$** . Une faible teneur en TiO_2 de 1 % dans le mélange a permis d'augmenter sa température de décomposition de 28 °C.

En effet, la caractérisation structurale et morphologique des matériaux bio-nanocomposites élaborés confirment l'incorporation des nanoparticules du dioxyde de titane dans la matrice polymère $\text{PEG}_{70}\text{PLA}_{30}$

Les résultats de l'étude rhéologique ont permis de conforter les résultats évoqués précédemment. L'évolution des paramètres viscoélastique G' (élastique) et G'' (visqueux) en fonction de la température a révélé la présence d'un point de gel aux environs de 76 °C, relatif au passage du comportement fluide visqueux au comportement solide élastique. Un changement d'état physique est observé dans la plage 40-30 °C, qui peut être attribué à la fusion de PEG interagit avec le TiO_2 étayé par ATG-DTG. A partir de cette dernière valeur de température le gel est stable jusqu'à 10°C avec une forte valeur de l'ensemble des paramètres rhéologiques. L'évolution du module viscoélastique relatif et de la viscosité complexe relative en fonction la fréquence en présence de TiO_2 confirme le comportement solide-élastique et de comportement non newtonien de nos matériaux élaborés.

De plus, ces matériaux sont stables au cours du temps.

Pour finir, nous nous sommes intéressés à l'évaluation de l'activité antibactérienne en présence des bio-nanocomposites PEG₇₀PLA₃₀xTiO₂ afin d'évaluer leur performance en matière d'agent antibactérien.

Ces bio-nanocomposites de faible taille (nm) présentent un effet bactéricide avéré vis-à-vis des deux souches bactériennes étudiées : E coli et S. aureus. La zone minimale inhibitrice de croissance bactérienne a été estimée à 13,6 mm dans l'obscurité

Par ailleurs, l'activité antibactérienne de nos bio-nanocomposites vis-à-vis des deux souches bactériennes étudiées est plus importante que celle obtenue pour certains bio-composites étudiés antérieurement dans les conditions optimums pour chaque matériau.

Références Bibliographiques

1. A., Kelly. *Concise Encyclopedia of Composite Materials.. New York : s.n., (1994). Concise Encyclopedia of Composite Materials.*
2. W.D., Callister. *Materials Science and engineering an introduction. s.l. : Wiley, , (2003). chapter 16.*
3. www.techniques-ingenieur.fr . consule le (02.05.2020) .
4. [fr.wikipedia.org/wiki/ biopolymère](http://fr.wikipedia.org/wiki/biopolymère) .
5. L.Bouzidi, S.Chanoune, « *Elaboration et Caractérisation d'un Composite Totalem Biodégradable* ». Université A. MIRA – BEJAIA : s.n., 2017.
6. H.N.Rabetafika, M.Paquot,P.Dubois ,." *Les polymères issus du végétal : matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. . s.l. : Biotechnologie, Agronomie "Société et Environnement, 10. (2006).*
7. Luckachan, G.E.,Pillai, C.K.S. " *Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives"* ,. s.l. : *Journal of Polymers and the Environment, 19 ,(2011).*
8. J.H.Son, Murphy, R.J.,R.Narayan, Davies, G.B.H. " *Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics "* . s.l. : *Philosophical Transactions of the Royal Society B.*
9. Müller, A. H., Matyjaszewski, K. *Controlled and living polymerizations. . s.l. : Wiley-VCH,, 2009.*
10. .Thompson, M. S., Vadala, T. P., Vadala, M. L., Lin, Y., Riffle, J. S. *Synthesis and applications of heterobifunctional poly(ethylene oxide) oligomers. Polymer . . 49, 345–373 (2008).*
11. H. Lee, R.M. Venable, A.D. MacKerell and R.W. Pastor,. "Molecular dynamics studies of polyethylene oxide and polyethylene glycol: hydrodynamic radius and shape anisotropy",. *Biophysical Journal, Vol. 95, pp. 2008, pp 1590-1599.*
12. Benjamin Nottelet, "nouveaux polyesthères biodégradables hydrosolubles à fonctions cationiques" 2006.
13. Yadav D, Dewangan HK: *Pegylation: an important approach; for novel drug delivery system. J Biomater Sci Polym Ed 2021,.*
14. Banerjee SS, Aher N, Patil R, Khandare. J: *Poly(ethylene glycol)-prodrug conjugates: concept, design, and applications. J Drug Del 2012, 2012:103973.*
15. Sengupta S, Kulkarni A. *Design principles for clinical efficacy of cancer nanomedicine: a look into the basics. ACS Nano 2013, 7:2878–2882. 2013.*
16. Jin Y, Ren X, Wang W, Ke L, Ning E, Du L, et al. *A 5- fluorouracil-loaded ph-responsive dendrimer nanocarrier for tumor targeting. , 420:378–384. s.l. : Int J Pharm , 2011.*
17. X. Lu, T.H. Perera, A.B. Aria, L.A.S. Callahan *Polyethylene glycol in spinal cord injury repair: a critical review J. Exp. Pharmacol., 10 (2018), pp. 37-49.*
18. .. C. Ginn, H. Khalili, R. Lever, S. Brocchini *PEGylation and its impact on the design of new protein-based medicines Future Med. Chem., 6 (2014), pp. 1829-1846.*
19. ... J.H.P.M. Santos, K.M. Torres;Obreque, G.P. Meneguetti, B.P. Amaro, C.O. Rangel-Yagui *Protein PEGylation for the design of biobetters: from reaction to purification processes Braz. J. Pharm. Sci., 54 (2018), Article e01009.*
20. M. Pluta, J.K. Jeszka, G. Boiteux,. 2007, *European Polymer Journal, pp. 43, 2819.*
21. Julien Arbellini, S. J.-L. (2018, mai 03). *L'acide Polylactique :PLA. Récupéré sur word press.com:<https://ramenetessciences.wordpress.com/2017/05/03/le-poly lactide-pla/>]Biological Sciences, (2009)].*
22. *Acide polylactique. Disponible sur : [http://www.natureplast.eu/fr/lesbioplastiques/*

- definitions/pla.html]. Consulté le :(30/10/2013).
23. Gupta AP, Kumar V., *New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide: A critique. s.l. : European Polymer Journal, 2007, Vols. 43(10):4053-4074.*
 24. Reynem. *Technologie Des Composites. Hermès : s.n., 1998.*
 25. *Valorisation non Alimentaire (Hors Biocarburants) Des Produits Agricoles. Godonb. Paris : Académie Des Sciences-Cadas, (1996).*
 26. Z. Gui, Y. Xu, S. Cheng, Y. Gao, C. Lu. *Preparation and characterization of polylactide/ Poly (polyethylene glycol-co-citric acid) blends. s.l. : Polymer bulletin, 2013. pp. 325–342.*
 27. Y. Hu, Y.S. Hu, V.Topolkaraev, A. Hiltner and E. Baer,. *Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly(lactide) with poly(ethylene glycol). 2003, Polymer, Vols. ,44, pp. pp.5681- 5689.*
 28. S. Zheng, J. Huang, Y.Li and Q. Guo,. “*A DSC study of miscibility and phase separation in crystalline polymer blends of phenolphthalein poly(ether ether sulfone) and poly(ethylene oxide)*”. 1996, , *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 35, p. pp.138.*
 29. K. M. Choi, M. C. Choi et D. H. Han. « *Plasticization of poly (lactic acid) PLA through chemical grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via in situ reactive blending*» 2013, *European Polymer Journal , Vol. 49, pp. pp. 2356–2364.*
 30. Y. Li, Q. Ma, C. Huang and G. Liu,. *Crystallization of Poly (ethylene glycol) in Poly (methyl methacrylate) networks. 2013, Materials Science, Vol. 19, pp. pp 147-151.*
 31. S. Zheng, J. Huang, Y.Li and Q. Guo. “*A DSC study of miscibility and phase separation in crystalline polymer blends of phenolphthalein poly(ether ether sulfone) and poly(ethylene oxide)*”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics,. 1996, Vol. 35, p. pp.138.*
 32. F. Feng et L. Ye. «*Structure and Property of Polylactide/Polyamide Blends*» . 2010, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, Vol. Vol. 49, pp. pp 1117-1127.*
 33. Sheth, M., R. A. Kumar, V. Davé, R. A. Gross and S. P. McCarthy. "*Biodegradable polymer blends of poly (lactic acid) and poly (ethylene glycol). (1997), Journal of applied polymer science , Vol. 66(8), pp. 1495-1505.*
 34. Salim Hammani, Sihem Daikhi, Mikhael Bechelany , and Ahmed Barhoum. *Role of ZnO Nanoparticles Loading in Modifying the Morphological, Optical, and Thermal Properties of Immiscible Polymer (PMMA/PEG) Blends. 2022, Materials, pp. 1-15.*
 35. Chaima, Nezzari Asma et Sebbar. *Synthese caractérisationde nanoparticules de TiO2 pur et dopé. 2020.*
 36. B.Ohtani, S. Shuji, S.I. Nishimoto, T. Kagiya,. *Polymer Degradation and Stability. 1992, pp. 53-60.*
 37. Benkacem, T. *préparation et caractérisation de composites minéraux à base de diatomite ; application ç la dépollution de l'eau. USDB I : s.n., 2017.*
 38. M. Zaharescu, M. Crisan, A. Szatvanyi & M. Gartner, *J. Optoelectronics Adv. Mater.*, 2, 618 (2000).
 39. L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz & H.J. Scheel, *J. Am. Chem. Soc.*, 118,6716 (1996).
 40. M. Ferroni, V. guidi, G. Martinelli, G. Faglia, P. Nelli & G. Sberveglieri, *Nanostructured Mater.*, 7, 709 (1996).
 41. E. Traversa, M.L. Di Vona, S. Licoccia, M. Sacerdoti, M.C. Carotta, L. Crema & G.Martinelli, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 22, 167 (2001).
 42. H. Tang, K. Prasad, S. Sanjinés & F. Lévy, *Sensors & Actuators, B26, 71 (1995).*

43. R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Simohigoshi & T. Watanabe, *Nature*, 388, 431 (1997).
44. P. Innocenzi, G. Brusatin, M. Guglielmi, R. Signorini, R. Bozio & M. Maggini, *J. Non-Cryst. Solids*, 265, 68 (2000).
45. G. Schottner, *Chem. Mater.*, 13, 3422 (2001).
46. A. Kubacka, M. Ferrer, A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, 2008., *Applied Catalysis B : Environnemental*, Vol. 84, pp. 87-93.
47. M.C. Henriette de Azeredo. 2009, *Food research international.*, Vol. 42, pp. 1240-1253.
48. K. Zerdin, M.A. Horsham, R. Durham, P. Wormell, A.D. Scully, 2009, *Reactive functional polymers*, Vol. 69, pp. 821-827.
49. A. Kubacka, M. Ferrer, M.L. Cerrada, C. Serrano, M. Sánchez-Chaves, M. Fernández García, A. de Andrés, R. J. Jiménez Riobóo, F. Fernández-Martín, M. Fernández-García. (2009), *Applied Catalysis B : Environmental*, pp. 441-447, .
50. Q. Cheng, C. Li, V. Pavlinek, P. Saha, H. Wang. 2006, *J Appl Surface Sci.*, Vol. 252, pp. 4154-4160.
51. W. Su, S.S. Wei, S.Q. Hu, J.X. Tang, 2009, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 172, pp. 716-720.
52. F. Shiyi, Z. Feng, A. Saeed, L. Yaowen. Article: *Physico-Mechanical and Antibacterial Properties of PLA/TiO₂ Composite Materials Synthesized via Electrospinning and Solution Casting Processes*, *Coatings*. 2019., pp. p-17.
53. Yangshuo Liu, Jiange Lu, Ming Li, and Chiyang He. *Characterization and Antibacterial Properties of Genipin-crosslinked Chitosan/TiO₂ Nanocomposites.* 2016, *Polymer(Korea)*, pp. 1-7.
54. Yangshuo Liu, Jiange Lu, Ming Li, and Chiyang He. 2, 2016, Vol. Vol. 40, pp. pp. 1-7.
55. Song M, Pan C, Chen C, Li J, Wang X, Gu Z, 2008, *Appl Surf Sci* , p. 255:610.
56. Miyauchi M, Li Y, Shimizu H, nanced *Degradation in Nanocomposites of TiO₂ and Biodegradable Polymer*. 2008, *Environ Sci Technol*, Vol. 42, p. 4551.
57. Kubacka, A., et al. *High-performance dual-action polymer-TiO₂ nanocomposite film via melting processing* . 2007, *Nano Lett.* , Vol. 7, pp. 2529–2534.
58. Hashimoto M, Takadama H, Mizuno M, Kokubo T *Mater Res Bull* 41:515 (2006).
59. Behera S.S., Das U., Kumar A., Bissoyi A., Singh A.K. *Chitosan/TiO₂ composite membrane improves proliferation and survival of L929 fibroblast cells: Application in wound dressing and skin regeneration*. *Int. J. Biol. Macromol.* 2017;98:329–340. doi: 10.1016.
60. Zhang X., Xiao G., Wang Y., Zhao Y., Su H., Tan T. *Preparation of chitosan-TiO₂ composite film with efficient antimicrobial activities under visible light for food packaging applications*. *Carbohydr. Polym.* 2017;169:101–107. doi: 10.1016/j.carbpol.2017.03.
61. Haldorai Y., Shim J.J. *Novel chitosan-TiO₂ nanohybrid: Preparation, characterization, antibacterial, and photocatalytic properties*. *Polym. Compos.* 2014 and 1:327–333.
62. Groupe Français de Rhéologie., "Dictionnaire de rhéologie". (1990).
63. Coussot, P. & Grossiord, J.-L. (2002) *Comprendre La Rhéologie: De La Circulation Du Sang À La Prise Du Béton*, EDP Sciences.
64. Ibanescu, C., Danu, M., Nanu, A., Lungu, M. & Simionescu, B.C. (2010) *Stability of disperse systems estimated using rheological oscillatory shear tests*. *Academia Romana. Rev. Roum. Chim*, 55, 933–940.

65. *Tabilo-Munizaga, G. & Barbosa-Cánovas, G.V. (2005) Rheology for the food industry. Journal of Food Engineering, p 67, 147–156.*
66. *Nolan, N., Pillai, S., & Seery, M. Spectroscopic investigation of the anatase-to-rutile transformation. (2009).*
67. *Kadam, A. N., Dhabbe, R. S., Kokate, M. R., Gaikwad, Y. B., & Garadkar k M. Preparation of N doped TiO₂ via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for degradation of Malathion. Spectrochimica acta. 07 06, 2014,*
68. *Samya El-Sherbiny, Fatma Morsy, Marwa Samir, Osama A. Fouad. Synthesis, characterization and application of TiO₂ nanopowders as special paper coating pigment. Hygypt : s.n., march 02, 2014, Appl Nanosci , pp. 305-313.*
69. *James Ovenstone and Kazumichi Yanagisawa Chem. Mater. (1999), 11, 2770-2774.*
70. *Myers, R. A. Spurr and Howard. Quantitative Analysis of Anatase-Rutile Mixtures with an X-Ray Diffractometer. 25, may 1, 1957, Vol. 5, pp. 760–762.*
71. *S. Sugapriya, S. Lakshmi, C. Senthil Kumaran, N. Manivannan. Changement de phase sur TiO₂ nanoparticules par recuit. 2015, Nano Vision, pp. 121-126.*
72. *Röntgenstrahlen. Scherrer, Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels P. 1918, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, p. 98.*
73. *Hailiang Mao, Pengju Pan, Guorong Shan, and Yongzhong Bao. In Situ Formation and Gelation Mechanism of Thermoresponsive Stereocomplexed Hydrogels upon Mixing Diblock and Triblock Poly(lactic acid)/Poly(ethylene glycol) Copolymers. 2015.*
74. *Mhiri, Sirine, et al. Green synthesis of covalent hybrid hydrogels containing PEG/ PLA based thermoreversible networks. 2022.*
75. *HH, Winter. Evolution of rheology during chemical gelation. 1987, Prog Colloid Polym Sci, pp. 104-110.*
76. *Bhasney, Siddharth Mohan, Kumar, Amit and Katiyar, Vimal. Microcrystalline cellulose, polylactic acid and polypropylene biocomposites and its morphological, mechanical, thermal and rheological properties; 2019. 2019.*
77. *Abebe, Daniel Ghrmay, <https://digitalcommons.memphis.edu/etd/416>. "Controlled Thermo-Responsive Hydrogels by Stereocomplexed PLA-PEG-PLA Consisting of Unique Micelle Structures of Mixed Size Copolymers". . 2012.*
78. *Ferrarezi, M. M. F., de Oliveira Taipina, M., da Silva, L. C. E., do Carmo Gonçalves, M. Poly (ethylene glycol) as a compatibilizer for poly (lactic acid)/thermoplastic starch blends. 2013, Journal of Polymers and the Environment, pp. 21(1), 151-159.*
79. *Xiu, H., et al. 2013, EXPRESS Polym. Lett., p. 261.*
80. *Chang, J-H.,. Poly (lactic acid) Nanocomposites with Various Organoclays . I . Thermomechanical Properties , Morphology , and Gas Permeability *. J Polym Sci Part B Polym Phys 2003;41:94–103. 2003, J Polym Sci Part B Polym Phys, pp. 94-103.*
81. *Vassiliou, A. A., Chrissafis, K. and Bakiaris, D. N. 2010., J. Therm. Anal. Calorim. , p. 1063.*
82. *Majoni, S., Su, S. and Hossenlopp. 2010, J. M. Polym. Degrad. Stab., p. 1593.*
83. *Jia, L., Zhang, W. C., Tong, B. & Yang, R. Crystallization, mechanical and flame-retardant properties of poly(lactic acid) composites with DOPO and DOPO-POSS. (2018), Chinese Journal of Polymer Science , pp. 36, 871–879 .*
84. *Ozdemir, E. & Hacaloglu, J. Characterizations of PLA-PEG blends involving organically modified montmorillonite. (2017), Journal of Analytical and Applied Pyrolysis , pp. 127, 343–349.*

85. Shah, M. S. A. S., Nag, M., Kalagara, T., Singh, S., & Manorama, S. V. *Silver on PEG-PU-TiO₂ Polymer Nanocomposite Films : An Excellent System for Antibacterial Applications*. (2008), *Chemistry of Materials*, pp. 2455–2460.
86. W. Choi, A. Termin and M. R. Hoffmann. *The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂ : Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics*. 51, (1994), *J. Phys. Chem.*, Vol. 98, pp. 13669-13679.
87. L. Kavan, T. Stoto, M. Graetzel, D. Fitzmaurice and V. Shklover. 1993, *J. Phys. Chem*, pp. 9493-9498.
88. Zhang, H. *Investigation of structure and properties of N-doped TiO₂ thin*. 2006, *Materials Science and Engineering*, pp. 83-87.
89. Alkan, C., Günther, E., Hiebler, S., Ensari, Ö. F., & Kahraman, D. *Polyethylene glycol-sugar composites as shape stabilized phase change materials for thermal energy storage*. . (2012). , *Polymer Composites*, , pp. 33(10), 1728-1736. .
90. Chieng, B. W., Azowa, I. N., Wan Md Zin, W. Y., & Hussein, M. Z. *Effects of graphene nanoplatelets on poly (lactic acid)/poly (ethylene glycol) polymer nanocomposites*. . (2014), *Advanced Materials Research*, , p. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1024.136>.
- 91 Chieng, B. W., Ibrahim, N. A., Yunus, W. M. Z. W., Hussein, M. Z. *Plasticized poly(lactic acid) with low molecular weight poly (ethylene glycol): Mechanical, thermal and morphology properties*. 2013, *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 4576-4580.
92. N., Stanley, S. J., Kumar, S. A., Keerthana, P., Kumar, G. A. *Development of dual purpose, industrially important PLA–PEG based coated abrasives and packaging materials*. Sundar, (2021), *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 138(21), 50495.
- (93). V. Katiyar, H. Nanavati. 2010, *Polymer Chemistry*, pp. 1491–1500,.
94. Anjna Thakur, Priya Thakur and Kamlesh Yadav. *Morphological, Optical and Thermal Properties of (TiO₂)_x Embedded (PVC/PE) 1–x (Where x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3,0.4 and 0.5) Blend Nanocomposites*. January 1, 2017, *springer proceeding in physics*, p. 89.
95. Ali Olad, Sepideh Behboudi et Ali Akbar Entezami. *Effect of polyaniline as a surface modifier of TiO₂ nanoparticles on the properties of polyvinyl chloride/TiO₂ nanocomposites*. 31, February 08, 2013, *chinese journal of polymer science*, pp. 481-494.
96. H. Hung et S. Hsu. *Biological performances of poly(ether)urethane–silver nanocomposites*, . (2007), *Nanotech.*, p. 475101.
97. M.Kanna, S.Wongnawa. *Mixed Amorphous and Nanocrystalline TiO₂ Powders Prepared by Sol-Gel Method: Characterization and Photocatalytic Study*. 2008, *Materials Chemistry and Physics*, pp. 166-175.