

N° : 40816

# THESE DE DOCTORAT

Présentée et soutenue publiquement à

**L'Université des sciences et technologies de Lille**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Mécanique Energétique Matériaux

Par

**Awa Soronfé DOUMBIA**

Ingénieur ENSAIT

**Développement de filaments nanocomposites à base  
de polylactide (PLA) - Application aux textiles  
antibactériens**

Soutenance prévue le 10 Mai 2012 devant la Commission d'Examen :

**Prof. Anne LERICHE**  
**Prof. Lan TIGHZERT**  
**Prof. Jean-Charles BENEZET**  
**Dr. Julien PAYEN**  
**Dr. Marius MURARIU**  
**Prof. Christine CAMPAGNE**  
**Dr. Manuela FERREIRA**  
**Prof. Eric DEVAUX**

**Président du jury**  
**Rapporteur**  
**Rapporteur**  
**Examineur**  
**Examineur**  
**Co-Directeur de Thèse**  
**Co-Directeur de Thèse**  
**Directeur de Thèse**



*A mes parents*  
Fangatigui DOUMBIA  
Moussokoura KONE



# REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche est le résultat d'une étroite collaboration entre le laboratoire de Génie et Matériaux TEXTiles (GEMTEX) dirigé par le professeur Vladan Koncar de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles (ENSAIT), à Roubaix, France ; le laboratoire des Procédés d'Elaboration des Revêtements Fonctionnels (PERF) dirigé par le professeur René Delobel de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), à Villeneuve d'Ascq, France ; le Service des Matériaux Polymères et Composites (SMPC) dirigé par le professeur Philippe Dubois de l'Université de Mons-Hainaut (UMH), à Mons, Belgique. La collaboration a été réalisée dans le cadre du projet NANOLAC « NANOparticules pur la production de matériaux performants et biodégradables à base d'acide poly(lactique) », financé par le programme Interreg IV « France –Wallonie », les régions Wallone et Nord-Pas de Calais ainsi que l'union européenne (FEDER).

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance envers Monsieur Eric Devaux, professeur des universités à l'ENSAIT, pour m'avoir fait confiance et engagé afin de travailler sur ce projet. Je tiens à remercier également Madame Christine Campagne, professeur des universités à l'ENSAIT et Madame Manuela Feirreira, maître de conférences à l'ENSAIT pour leur disponibilité, leur écoute et leurs conseils avisés tout au long de ce travail de recherche. Enfin Aurélie Cayla, maître de conférences à l'ENSAIT, qui a rejoint le projet un peu tard mais qui a su y apporter une intéressante contribution.

J'adresse mes remerciements aux professeurs Jean – Charles Benezet et Lan Tighzert pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette étude, aux docteurs Marius Murariu et Julien Payen pour avoir accepté d'être examinateur et pour l'honneur qu'ils me font d'être membre de mon jury. Je tiens à remercier également le professeur Anne Leriche pour avoir accepté la charge de présider la commission d'examen de cette thèse.

Un grand merci à tous les partenaires du projet NANOLAC, sans qui ces travaux n'auraient pu être menés : docteur Antoine Gallos, docteur Gaëlle Fontaine et professeur Serge Bourbigot du laboratoire PERF ; Anne – laure Dechief, docteur Marius Murariu, docteur Leila Bonnaud et professeur Philippe Dubois du laboratoire SMPC ; Karl Berlier de Materia Nova. Sans oublier Yoann Paint du SMPC pour les caractérisations TEM, docteur Séverine Bellayer

## *Remerciements*

---

du PERF pour les caractérisations microsonde et MEB, docteur Arnaud Beaurain pour les analyses XPS et enfin docteur Hervé Vezin pour les analyses RPE.

J'exprime mes vifs remerciements aux agents de l'ENSAIT et du GEMTEX en particulier André Debaere, Guillaume Lemort, Christian Catel, pour leur aide précieuse lors de cette thèse. Je souhaite également remercier les professeurs et maîtres de conférences de l'ENSAIT pour leurs conseils et sympathies.

Je tiens également à remercier tous les doctorants ou ex-doctorants du GEMTEX, dont la liste est longue maintenant. Je tiens à exprimer toute ma gratitude à leurs égards.

Pour finir, je souhaite remercier tous mes proches ; ma famille au Mali qui m'a soutenu certes de loin mais avec beaucoup de présences téléphoniques et parfois physiques pendant ces 8 années d'études en France ; mes amis en France et ailleurs qui m'ont écoutée, encouragée et dynamisée tout au long de ce travail de recherche.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I</b>	<b>9</b>
<b>CONTEXTE DU PROJET</b>	<b>9</b>
<b>ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>9</b>
<b>I Généralités sur les biopolymères</b>	<b>11</b>
I.1 Définition	11
I.2 Marché	12
I.3 Intérêts	13
I.3.1 Contexte environnemental	13
I.3.2 Contexte socio-économique	16
I.4 Evolution des matériaux polymères	17
<b>II Généralités sur les textiles antibactériens</b>	<b>20</b>
II.1 Bactéries	20
II.1.1 Définition	20
II.1.2 Structure des bactéries	20
II.1.3 Exemples de bactéries	23
II.2 Textiles antibactériens	24
II.2.1 Textiles antibactériens passifs	25
II.2.2 Textiles antibactériens actifs	26
<b>III. Charges inorganiques</b>	<b>33</b>
III.1 Nanoparticules de ZnO	33
III.1.1 Synthèse du ZnO	34
III.1.2 Structure cristalline	36
III.1.3 Les propriétés du ZnO	37
III.1.4 Propriétés catalytiques et chimiques	38
III.1.5 Mécanisme antibactérien	38
III.2 Nanoparticules d'argent (Ag)	45
III.2.1 Méthodes de synthèse des nanoparticules d'argent	45
III.2.2 Mécanisme antibactérien	47
<b>IV Poly(lactide) – PLA</b>	<b>48</b>
IV.1 Synthèse du PLA	48
IV.2 Filaments de PLA- Propriétés	50
IV.2.1 Propriétés thermiques	51
IV.2.2 Propriétés mécaniques	52
IV.3 Dégradation du PLA lors de l'extrusion	54
IV.4 Influence de l'ajout de nanocharges	55

## **SOMMAIRE**

---

<b>CHAPITRE II</b>	<b>57</b>
<b>ETUDE DES NANOCOMPOSITES</b>	<b>57</b>
<b>MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATIONS</b>	<b>57</b>
<b>I Préparation des mélanges</b>	<b>59</b>
I.1 <u>Matières premières</u>	<b>59</b>
I.1.1 <u>Polymères</u>	59
I.1.2 <u>Charges</u>	60
I.1.3 <u>Additif : Ethylène Bis Stéaramide (EBS)</u>	62
I.2 <u>Mise en œuvre des mélanges par voie fondue</u>	<b>63</b>
I.2.1 <u>Nanocomposites réalisés avec le PLA1</u>	63
I.2.2 <u>Nanocomposites réalisés avec le PLA2 et PP</u>	65
I.3 <u>Méthodes de caractérisation</u>	<b>66</b>
I.3.1 <u>Analyse rhéologique – Mesure de l'indice de fluidité</u>	66
I.3.2 <u>Caractérisation thermique</u>	67
I.3.3 <u>Caractérisation de la masse molaire</u>	69
I.3.4 <u>Caractérisation de la structure cristalline du ZnO</u>	70
<b>II Caractérisation des propriétés des nanocharges, des polymères et des nanocomposites</b>	<b>70</b>
II.1 <u>Propriétés des nanocharges de ZnO</u>	<b>71</b>
II.1.1 <u>Structure cristalline des deux types de ZnO</u>	71
II.1.2 <u>Température de dégradation des deux types de ZnO</u>	72
II.2 <u>Propriétés du PLA1 et des nanocomposites avec le ZnO<sub>NT</sub></u>	<b>72</b>
II.2.1 <u>Indice de fluidité</u>	72
II.2.2 <u>Masse molaire</u>	74
II.2.3 <u>Dégradation thermique</u>	75
II.2.4 <u>Transitions thermiques et taux de cristallinité</u>	76
II.3 <u>Propriétés du PLA2 et des nanocomposites avec ZnO</u>	<b>80</b>
II.3.1 <u>Indice de fluidité - Influence du type de charge</u>	80
II.3.2 <u>Indice de fluidité - Influence de l'ajout de l'EBS</u>	81
II.3.3 <u>Dégradation thermique</u>	81
II.3.4 <u>Transitions thermiques</u>	82
II.4 <u>Propriétés du PP et du nanocomposite avec ZnO<sub>NT</sub></u>	<b>84</b>
II.4.1 <u>Indice de fluidité</u>	85
II.4.2 <u>Dégradation thermique</u>	85
II.4.3 <u>Transitions thermiques et taux de cristallinité</u>	85
II.5 <u>Propriétés des nanocomposites PLA2/Ag</u>	<b>87</b>
II.5.1 <u>Indice de fluidité</u>	87
II.5.2 <u>Dégradation thermique</u>	87
II.5.3 <u>Transitions thermiques et taux de cristallinité</u>	88
<b>III Conclusion</b>	<b>88</b>
<b>CHAPITRE III</b>	<b>91</b>
<b>FILAGE EN VOIE FONDUE</b>	<b>91</b>
<b>ETUDE DES FILAMENTS NON CHARGES ET CHARGES</b>	<b>91</b>

<b><i>I</i></b>	<b><i>Technique de filage-étirage en voie fondue</i></b>	<b>93</b>
I.1	Principe	93
I.2	Conditions de filage	96
I.2.1	Filage du PLA et des nanocomposites	96
I.2.2	Filage du PP et des nanocomposites	99
<b><i>II</i></b>	<b><i>Techniques de caractérisation</i></b>	<b>99</b>
II.1	Analyse thermique	99
II.1.1	Analyse thermogravimétrique (ATG)	100
II.1.2	Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)	100
II.2	Analyse des propriétés mécaniques	100
II.3	Analyse physico-chimique	102
II.3.1	Analyse XPS (Spectroscopie à Photoélectrons X)	102
II.3.2	Analyse microsonde	103
II.3.3	Analyse TEM (Microscopie Electronique à Transmission)	104
II.3.4	Analyse MEB (Microscopie Electronique à Balayage)	104
<b><i>III</i></b>	<b><i>Propriétés des filaments</i></b>	<b>105</b>
III.1	PLA1 et nanocomposites avec le ZnO <sub>NT</sub>	105
III.1.1	Dégradation thermique	105
III.1.2	Transitions thermiques	106
III.1.3	Diamètre	108
III.1.4	Propriétés mécaniques	109
III.2	PLA2	111
III.2.1	Transitions thermiques	111
III.2.2	Diamètre	113
III.2.3	Propriétés mécaniques	114
III.3	Nanocomposites avec le PLA2 et PP	116
III.3.1	Dégradation thermique	116
III.3.2	Transitions thermiques	119
III.3.3	Propriétés mécaniques	122
III.3.4	Propriétés morphologiques	128
III.3.5	Propriétés chimiques de surface – analyse XPS	131
<b><i>IV</i></b>	<b><i>Conclusion</i></b>	<b>134</b>
<b><i>CHAPITRE IV</i></b>		<b>137</b>
<b><i>TEXTILES ANTIBACTERIENS</i></b>		<b>137</b>
<b><i>I</i></b>	<b><i>Structure textile</i></b>	<b>139</b>
I.1	Filaments utilisés	139
I.2	Elaboration de structures tricotées	140
I.2.1	Machine à main rectiligne	140
I.2.2	Structure réalisée	140
I.2.3	Tricots obtenus	141
<b><i>II</i></b>	<b><i>Préparation des tricots avant les essais antibactériens</i></b>	<b>141</b>
II.1	Désensimage	141

## **SOMMAIRE**

---

II.2 Solidité aux lavages de l'activité antibactérienne	142
II.3 Nettoyage au laboratoire de microbiologie	142
II.4 Stérilisation	143
<b>III Méthode de caractérisations antibactériennes – quantitatives (JIS L 1902)</b>	<b>143</b>
<b>IV Méthodes de détection des espèces antibactériennes</b>	<b>145</b>
IV.1 Méthodes d'analyses pour les nanocomposites contenant le ZnO	145
IV.1.1 Méthodes de détection des ions $Zn^{2+}$	145
IV.1.2 Détection des radicaux libres $OH^{\cdot}$ - RPE en milieu liquide	147
IV.2 Méthodes d'analyses pour les nanocomposites contenant l'Ag	148
IV.2.1 Méthode qualitative : analyse potentiel zêta	148
IV.2.2 Méthode quantitative : analyse ICP-MS	149
<b>V Propriétés antibactériennes des tricots</b>	<b>149</b>
V.1 Tricots nanocomposites avec PLA2 et PP avec l'oxyde de zinc	150
V.1.1 Mécanisme antibactérien	153
V.2 Tricots nanocomposites du PLA2 avec les nanoparticules d'argent	157
V.2.1 Détection des ions $Ag^+$ - Méthode qualitative	158
V.2.2 Méthode quantitative – analyse ICP-MS	159
V.3 Tricots nanocomposites PLA2/Ag/ZnO <sub>T</sub>	160
<b>VI Conclusion</b>	<b>162</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>165</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>171</b>

# GLOSSAIRE

## **Bactérie anaérobie**

Ce sont des bactéries qui se développent en absence d'oxygène.

## **Débouillissage**

Il consiste à faire bouillir le coton dans une solution alcaline afin d'enlever la cire et le rendre hydrophile.

## **Mercerisage**

Il consiste à traiter le coton à l'aide d'une solution alcaline forte (soude caustique) pour lui donner un aspect brillant.

## **Procaryote**

C'est un être unicellulaire dépourvu de noyau. De plus il a une reproduction asexuée.

## **Bande interdite dans un semi-conducteur (dans notre cas ZnO)**

Un semi-conducteur est un solide cristallin dans le quel il y a deux bandes d'énergie : la bande de valence dont les électrons sont impliqués dans les liaisons covalentes et la bande de conduction dont les électrons "se déplacent" dans le cristal. La différence entre ces deux bandes d'énergies correspond à une barrière d'énergie appelée bande interdite [1] ou gap.

## **Energie d'un photon**

L'énergie d'un photon est représentée par  $h\nu$ , où  $h$  (Joule\*seconde) est la constante de Planck et  $\nu$  ( $s^{-1}$ ) est la fréquence du photon.

## **MB**

Masterbatch (*en français mélange maître*) désigne un mélange nanocomposite hautement chargé.



# **INTRODUCTION GENERALE**



## **INTRODUCTION GENERALE**

Depuis quelques décennies, nous assistons à une forte évolution du marché des biopolymères. Ils sont utilisés de plus en plus en remplacement des polymères de commodité pour différentes applications industrielles [BOR, 2009]. L'acide poly(lactique) ou poly(lactide), PLA, est le leader du marché avec une part d'environ 43% [2] du fait de sa meilleure résistance mécanique, thermique et de sa facilité de mise en œuvre par rapport aux autres biopolymères [URU, 2002] tels que le poly(3-hydroxybutyrate), le poly( $\epsilon$ -caprolactone) ou l'acide poly(glycolique).

Il est produit à partir de ressources 100% renouvelables telles que le maïs, la betterave, etc...

Pour encore réduire son impact environnemental, la tendance actuelle de sa production est axée vers l'utilisation [FAR, 2005]h

- de biomasse (feuille, tige, etc...) en tant que bioressource,
- de la technique de fermentation bactérienne pour former le lactide (monomère)
- d'énergie renouvelable telle que les éoliennes pour la synthèse du polymère.

De ce fait, les émissions de gaz à effet de serre ainsi que les pollutions diverses liées à l'agriculture et l'énergie de mise en œuvre seront largement diminuées.

Le PLA est biocompatible, biorésorbable et biodégradable. Il y a quelques années, ces propriétés particulières conjuguées au coût élevé de la matière première ont limité son application aux produits biomédicaux tels que les implants chirurgicaux, les supports de culture de cellules, les fils de sutures chirurgicaux résorbables [LIPI, 1986] et les systèmes de libération contrôlée de médicaments [VER, 1995]. A l'heure actuelle, il est largement disponible à des prix relativement faibles sur le marché [AUR, 2004] et est majoritairement utilisé dans les produits jetables tels que les emballages. Cependant, l'industrie s'oriente de plus en plus vers des produits en PLA semi-durables et durables, et ceci grâce à la diminution du prix de la matière première et une prise de conscience environnementale des politiques et des consommateurs.

---

Le PLA peut être utilisé dans le secteur textile pour compléter la gamme de fibres déjà existantes ou en remplacer d'autres. Les fibres sont facilement réalisables par filage en voie

fondue car sa température de mise en œuvre est comparable à celle des polyoléfinés [FAR, 2005a ; AGR, 2003]. Les fibres obtenues ont certaines caractéristiques comparables à d'autres fibres thermoplastiques. En effet, elles possèdent un faible taux de reprise d'humidité (0,4-0,6%) [FAR, 2005]b, une surface lisse et une certaine facilité d'apport de frisure et de permanence aux plis [FAR, 2005]a. Elles sont même meilleures dans l'évacuation de la sueur (transmission de vapeur d'eau) que les fibres de PET ou de polyamide [LIML, 2008]. Les fibres de PET représentent environ 40% de l'ensemble des fibres utilisées dans l'industrie textile. La production de ce polymère est tributaire de l'industrie pétrolière qui d'une part amorce son déclin et d'autre part est source de pollutions diverses (gaz à effet de serre et problèmes de gestion des déchets). Le PLA pourrait être utilisé en remplacement de ce polymère. Il a également de meilleures propriétés d'auto-extinction en présence de flamme comparativement au PET [FAR, 2005]c. Ceci le rend plus apte pour être utilisé dans des produits destinés aux lieux publics. Toutes les raisons évoquées ci-dessus justifient les investissements dans la recherche afin d'optimiser les propriétés physico-chimiques du PLA que nous savons limitées, mais aussi pour étendre ses propriétés fonctionnelles dans le but de produire de nouveaux textiles.

---

Un matériau est dit nanocomposite lorsqu'une de ses phases constitutives intègre des éléments possédant au moins une dimension nanométrique. Les polymères nanocomposites sont généralement obtenus par dispersion au sein de la matrice de nanocharges (organiques ou inorganiques) ayant au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm. Les nanoparticules sont plus actives du fait de leur plus importante surface spécifique qui se traduit par un nombre d'atome en surface plus important [DASA, 2009].

Les nanoparticules sont utilisées dans l'industrie textile afin de modifier les caractéristiques de l'étoffe ou d'apporter une ou plusieurs fonctionnalités. Ainsi, elles sont utilisées lors d'opérations d'apprêtage des surfaces textiles [DEV, 2002 ; DAST, 2010] ou sont dispersées en masse au sein des fibres [BOU, 2002 ; MURA, 2011]. Dans ce dernier cas, la charge est d'abord incorporée au polymère par un procédé d'extrusion puis dans une seconde étape, le polymère nanocomposite peut être filé en voie fondue pour obtenir des filaments continus nanostructurés. Les textiles obtenus peuvent avoir diverses fonctionnalités (antibactérienne, autonettoyante ou communicante [BRO, 2007]) qui leur permettent d'interagir avec le milieu extérieur.

Le projet INTERREG IV Nanolac a été élaboré dans le but de produire des matériaux à forte valeur ajoutée à partir du PLA.

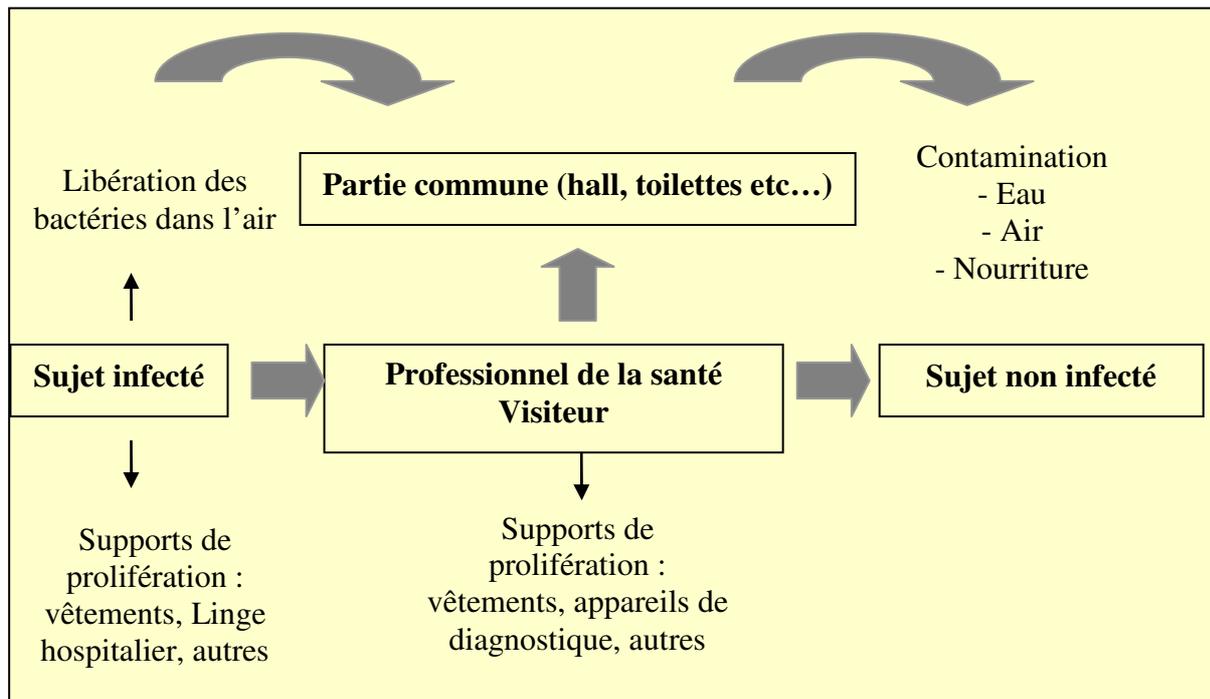
Il regroupe plusieurs partenaires scientifiques de la région Nord Pas-de-Calais pour le versant français, et de la Wallonie côté belge. Le premier partenaire scientifique est Materia Nova et plus particulièrement le laboratoire SMPC (Service des Matériaux Polymères et Composites, cf. annexe I) spécialisé entre autres dans la caractérisation physico-chimique et thermomécanique des matériaux composites, spécialement ceux biodégradables. Le second partenaire est le laboratoire PERF (Procédés d'Elaboration des Revêtements Fonctionnels, situé à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, cf. annexe I). Celui ci est spécialisé dans les procédés de mélange à chaud et d'extrusion, mais aussi dans l'ignifugation des polymères et des techniques de caractérisations physico-chimiques. Le dernier partenaire est le laboratoire GEMTEX (Génie et Matériaux Textiles, situé à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles, cf. annexe I). Il est spécialisé dans le domaine du filage en voie fondue des polymères, dans la caractérisation fonctionnelle des textiles et dans la transformation des fils en surfaces textiles.

La collaboration entre les laboratoires a permis d'explorer différents axes de recherche dont l'apport de propriétés antibactériennes et de retard au feu au PLA. Les secteurs d'application envisagés pour ces produits pourraient être le domaine médical et/ou celui du transport.

A l'ENSAIT, nos efforts se sont concentrés sur le développement de filaments et de textiles antibactériens à base de PLA.

---

Les textiles biosourcés antibactériens et biodégradables sous conditions contrôlées sont intéressants à plusieurs niveaux. En effet, depuis quelques années, nous assistons à un changement du style de vie et de consommation dans les pays occidentaux. Il y a une hausse de la demande vis-à-vis des produits plus hygiéniques et plus respectueux de l'environnement. Dans ce contexte, le PLA antibactérien sous forme de fibres ou de tissus pourrait satisfaire diverses applications telles que : les masques de protection, les systèmes de filtration air/eau, les tissus d'ameublements pour limiter l'entretien domestique, mais surtout les linges hospitaliers [SIN, 2005 ; KRA, 2006]. La dernière application est particulièrement intéressante pour contenir les infections nosocomiales. Un schéma illustratif du mode de transmission de ces infections est donné sur la figure 1.



**Figure 1: Schéma de transmission des infections nosocomiales en milieu hospitalier**

Les germes sont portés d'un patient malade à un autre sain à travers les supports de prolifération qui interagissent entre les deux unités. En général, les microbes (pathogènes ou non) se trouvent un peu partout sur le corps humain et sur les muqueuses. Les sous-vêtements et les vêtements sont les premiers éléments en contact direct avec la peau d'où la prolifération rapide sur ces derniers. Viennent ensuite le linge plat, les appareils de diagnostic et les consommables hospitaliers. Les microbes libérés dans le milieu peuvent également survivre un certains temps dans l'air, sur les instruments, les canalisations d'eau, etc... La solution à ce problème serait de limiter la contamination en utilisant les textiles antibactériens sur les malades, mais aussi sur les professionnels de santé pour limiter la contamination et la propagation des infections. Ces textiles pourront aussi être utilisés dans les systèmes de filtration d'air et d'eau pour encore mieux contenir les infections.

En France, un lit hospitalier consomme entre 2 et 7,5 kg de linge par jour. Une intervention chirurgicale demande environ 17,5 m<sup>2</sup> de linge [3], soit une quantité importante de textiles. En fin de vie, la gestion des ces déchets devient problématique. Dans ce contexte, il serait intéressant d'utiliser les polymères biodégradables sous conditions contrôlées.

---

Le potentiel d'application de ces textiles antibactériens justifie nos recherches à ce sujet.

Dans la première partie de ce mémoire, nous allons effectuer un état de l'art sur les différents biopolymères, particulièrement le PLA, en faisant ressortir les intérêts socio-économiques et environnementaux de leur utilisation. Nous allons ensuite réaliser une brève description des bactéries et des textiles antibactériens existants (principes antibactériens utilisés et méthodes de fonctionnalisation), puis une description plus détaillée des méthodes de synthèse et des mécanismes antibactériens rapportés dans la littérature sur les deux types de nanoparticules utilisés : argent (Ag) et oxyde de zinc (ZnO). Finalement, un état de l'art sur les propriétés résultantes du filage en voie fondue du PLA ainsi que sur la réalisation de nanocomposites avec ce polymère terminera ce premier chapitre.

La seconde partie concerne la réalisation de nanocomposites et leurs caractérisations. Divers paramètres seront étudiés :

- Type de charges : ZnO et Ag,
- Taux de charges
- Type de polymères : PLA1, PLA2 et PP
- Ajout d'agent lubrifiant

Les propriétés rhéologique et thermique seront alors étudiées et comparées.

La troisième partie aborde le filage du PLA, du PP et de leurs nanocomposites, ainsi que la caractérisation des filaments résultants. Divers paramètres seront étudiés :

- Types de charges : ZnO, Ag
- Taux de charges
- Mélange de charges
- Type de polymères : PLA1, PLA2 et PP
- Influence du taux d'étirage sur les filaments de PLA2
- Différentes voies de réalisation des filaments nanocomposites

Les propriétés thermique, mécanique et physico-chimiques de ces filaments seront étudiées et comparées.

La dernière partie de ce rapport sera consacrée à l'élaboration de structures textiles antibactériennes et à leurs caractérisations. Nous procéderons ainsi à la mise en évidence de certaines espèces antibactériennes susceptibles de se former sur les principes actifs utilisés à l'aide de différentes techniques expérimentales de caractérisation. Une conclusion générale terminera ce rapport.



# **CHAPITRE I**

## **CONTEXTE DU PROJET**

### **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**



# **CHAPITRE I : Contexte du projet et étude bibliographique**

## **I Généralités sur les biopolymères**

### **I.1 Définition**

Un biopolymère est défini comme un polymère biosourcé et/ou biodégradable [4]. Le terme biosourcé signifie qu'il est issu de ressources agricoles ou de résidus de cultures. Ces ressources présentent l'avantage d'être rapidement renouvelables, donc disponibles à long terme. Quand à la biodégradabilité, elle est définie par Albertsson et Karlsson [ALB, 1994] comme un phénomène qui se déroule sous l'action des enzymes et/ou de décomposition chimique associée à l'action des microorganismes (bactéries, moisissures, etc...) et des produits de leur sécrétion. En effet, le processus de biodégradation est complexe et fait intervenir des procédés biologiques et/ou non biologiques. Un procédé biologique implique des réactions biochimiques qui font intervenir des microorganismes tandis que celui non biologique implique des réactions chimiques d'oxydation, d'hydrolyse et de photodégradation [FED, 2005]. Toutefois, la dégradation ultime du polymère devra conduire à sa minéralisation complète avec la formation de CO<sub>2</sub> (dioxyde de carbone), d'H<sub>2</sub>O (eau) et d'humus, ou une production de CH<sub>4</sub> (méthane) dans le cas d'une biodégradation par des bactéries anaérobies [5].

Les biopolymères peuvent être classés en trois grandes catégories [OKA, 2002].

- **Polymères naturels**

Ils proviennent directement des ressources naturelles (végétale ou animale). Nous pouvons citer par exemple la cellulose, les alginates, la laine ou la soie.

- **Polyesters synthétisés par les microorganismes**

Ces polymères sont obtenus par fermentation directe en présence de microorganismes (exemple : poly-hydroxy-alkanoates).

▪ **Polymères synthétiques – polyesters aliphatiques**

Ils sont synthétisés à partir de monomères issus de pétrole ou de ressources agricoles. Dans le premier cas, les monomères proviennent des produits de distillation du pétrole. C’est le cas du poly( $\epsilon$ -caprolactone) qui est biodégradable, d’où sa classification parmi les biopolymères. Dans le second cas, les monomères sont obtenus par fermentation. C’est le cas de l’acide poly(lactique), PLA, qui est biosourcé et biodégradable.

Dans la suite, nous allons nous intéresser à la dernière catégorie de biopolymère. En effet, leur caractère thermoplastique, contrairement à certains polymères naturels, permet une facilité de mise en forme et de fonctionnalisation en masse afin d’apporter des propriétés spécifiques durables. De plus, ceux biosourcés permettent de réduire leur impact environnemental.

I.2 Marché

Dans l’industrie plastique, la part de marché des biopolymères ne cesse d’augmenter. La figure I-1 montre la croissance de la consommation de ces matériaux dans le monde. En 2010, la zone Amérique du Nord était en tête du classement. Selon les perspectives (projection 2015), elle le restera. L’Europe, même si elle n’affiche pas une croissance aussi rapide, a tout de même un taux de croissance d’environ 33,9 % par an. Les autres zones stratégiques (Asie-Pacifique et Amérique du sud) enregistreront aussi des hausses importantes. Tout ceci illustre l’intérêt mondial grandissant vis-à-vis des biopolymères.

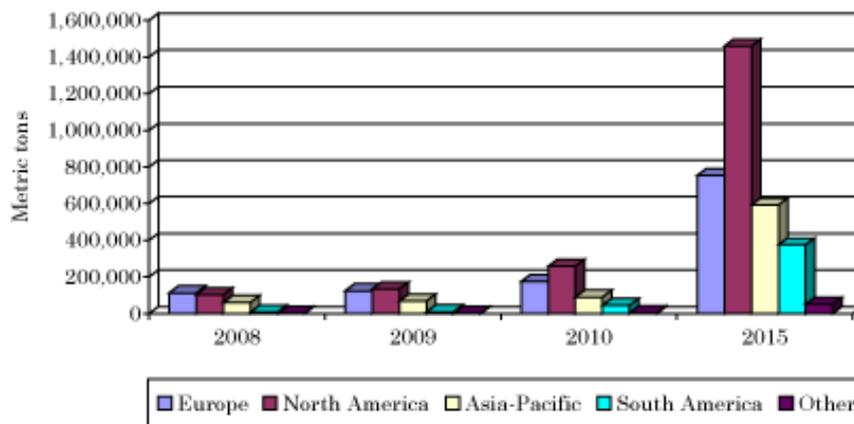
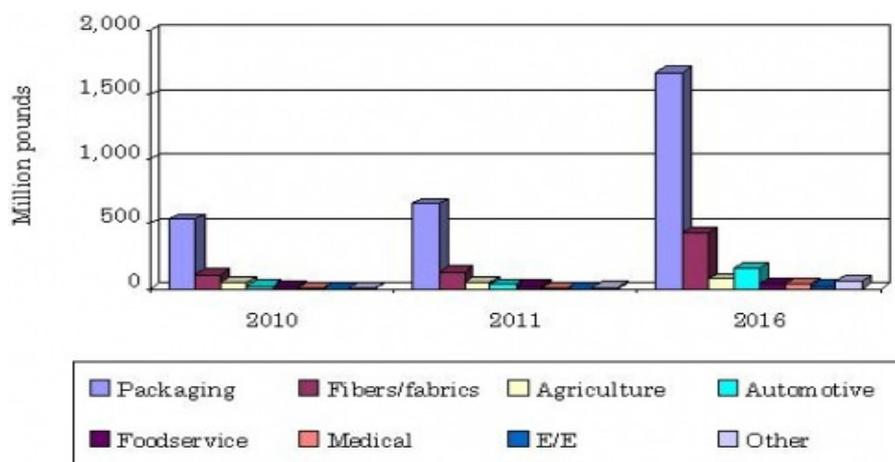


Figure I- 1 : Courbes d’utilisation des biopolymères (en tonnes) dans le monde [6]

Les polymères biodégradables sont utilisés dans diverses applications telles que l'emballage, le textile (fibres/tissus), l'agriculture, l'automobile, etc... La figure I-2 donne un aperçu du chiffre d'affaire de ces polymères par domaines d'application et des perspectives de croissance associées à celui-ci.

Le secteur de l'emballage représentait en 2010, 70% du chiffre d'affaire total. Ceci est dû à la faible valeur ajoutée de ce secteur, ce qui lui permet une croissance rapide. Selon les prévisions, en 2016, sa part devrait baisser à 66%. Pendant ce temps le secteur textile (fibres/tissus) affichera une croissance non négligeable de 26,6% par an et particulièrement sur le marché de l'hygiène.



**Figure I- 2 : Marché des polymères biodégradables par domaine d'application (1 livre “£” = 1,14 €) [7]  
E/E: Engineering/Electronic**

### I.3 Intérêts

Le fort engouement autour des biopolymères peut s'expliquer à différents niveaux :

#### **I.3.1 Contexte environnemental**

##### **I.3.1.1 Utilisation de ressources renouvelables**

L'utilisation des polymères issus de ressources renouvelables fait intervenir un cycle de vie fermé du carbone (cf. cycle 1 sur la figure I-3). En effet, le CO<sub>2</sub> généré lors de l'incinération

ou du compostage des matériaux est absorbé par la plante lors de sa croissance (processus de photosynthèse). Ainsi, le CO<sub>2</sub> et l'eau nécessaires à la plante se combinent pour former des sucres qui par fermentation donneront les monomères nécessaires à la synthèse des biopolymères (cas du PLA) [SUN, 2005]. D'un autre côté, les polymères issus du pétrole utilisent un carbone stocké, vieux de plusieurs millions d'années (cf. cycle 2 sur la figure I-3) sur une durée très courte (approximativement une décennie), d'où le déséquilibre. Dans ce cas, le CO<sub>2</sub> rejeté dans l'environnement à la fin de vie des matériaux sera en surplus dans l'atmosphère [NAR, 2009].

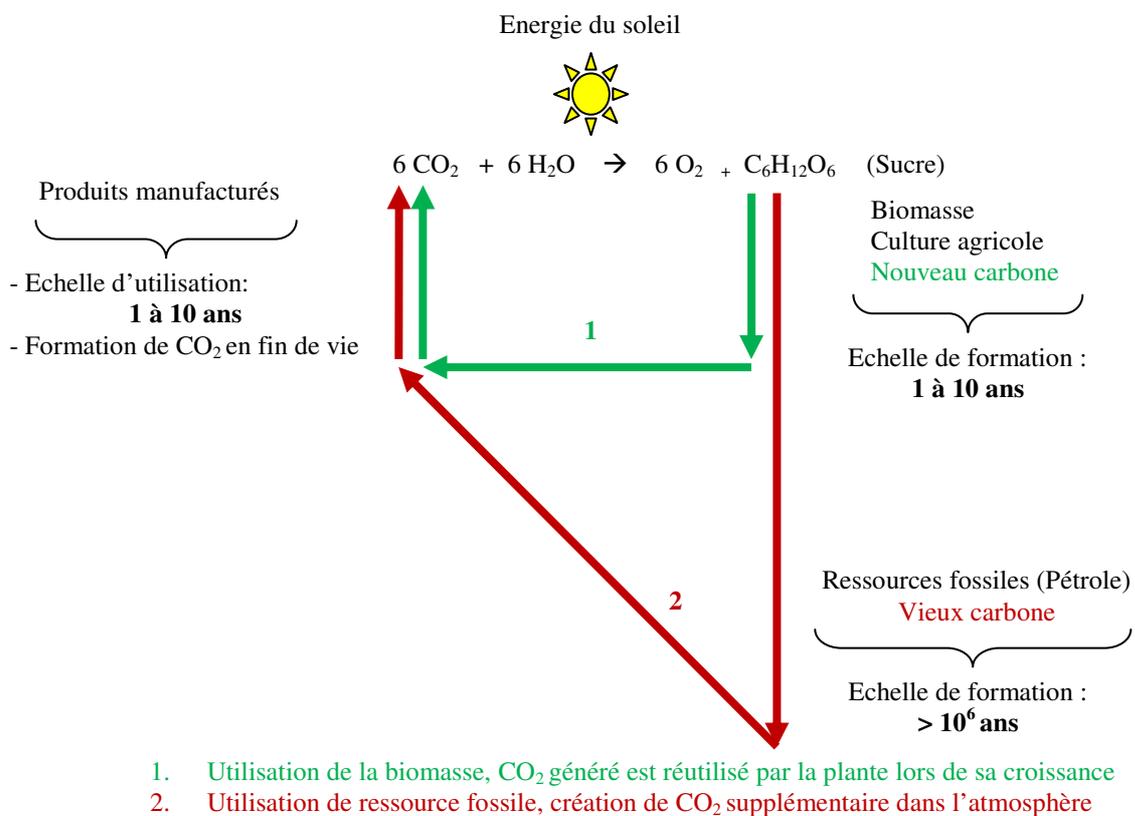


Figure I- 3 : Echelle d'utilisation du carbone par les polymères biosourcés et pétrosourcés [NAR, 2009]

### I.3.1.2 Meilleure gestion des déchets

En général, les déchets polymères sont traités par enfouissement, recyclage mécanique ou incinération [FAR, 2005]f. Les biopolymères (particulièrement le PLA) peuvent être aussi traités par compostage [FAR, 2005]f&g. Cette voie est intéressante car les trois premières présentent une certaine limite. En effet, avec l'augmentation de la population mondiale, les sites d'enfouissement deviennent rares [BLA, 2005]b. Seulement aux Etats-Unis, leur nombre est passé de 8000 à 2314 entre 1988 et 1998 [STE, 2002]. Quand au recyclage mécanique, il

dégrade les propriétés du polymère par rapport au produit de base, et ceci en fonction du nombre de cycles de recyclage. Cette diminution des propriétés constitue un frein à la valorisation des déchets par cette méthode. Enfin, l'incinération, même si elle contribue à la production d'énergie en utilisant les déchets en tant que combustible, génère des fumées toxiques (dues aux compositions chimiques de certains polymères et adjuvants). Ceci constitue une nouvelle source de pollution. Dans ce contexte, le compostage utilisé dans le cas des biopolymères thermoplastiques (particulièrement le PLA) semble prometteuse.

Sous certaines conditions de température et d'humidité, les chaînes macromoléculaires du PLA se dégradent. Ceci entraîne la formation d'oligomères et même du monomère (acide lactique) [FAR, 2005]g. Les microorganismes consomment ces produits en tant que source d'énergie et rejettent du dioxyde de carbone, de l'eau et de l'humus [GRU, 2001]. Le compostage du PLA s'effectue dans une unité de compostage industriel où les conditions optimales sont réunies. Le polymère peut se biodégrader à 100% sous environ 35 jours s'il est stocké à une température de 60°C et à un taux d'humidité relative (HR) de 95% [FAR, 2005]h.

### **1.3.1.3 Faible demande en énergie fossile**

La figure I-4 illustre une étude comparative de la demande en énergie lors de la synthèse de certains polymères pétrosourcés par rapport au PLA biosourcé (l'ancienne et la nouvelle génération). La quantité d'énergie exprimée en MJ (MégaJoules) pour 1 kg de granulés de polymère est représentée sur l'axe des ordonnées. Les parties hachurées de l'histogramme représentent l'énergie fossile utilisée en tant que matières premières chimiques pour la fabrication des polymères. Les parties noires représentent l'énergie fossile brute utilisée en tant que fioul pour conduire la synthèse du polymère. Ainsi, il est intéressant de noter que déjà, le PLA 1 (ancienne génération) utilise en moyenne moins d'énergie fossile (environ 25 à 55% moins) que les polymères pétrosourcés [VIN, 2003 ; GLA, 2001]. Dans la dynamique de cette diminution conséquente de la demande en énergie fossile pour la production du PLA, NatureWorks LLC voit encore plus loin. La compagnie vise une réduction d'environ 90% d'énergie fossile avec l'utilisation de la biomasse (B) et de l'énergie éolienne (WP, en anglais Wind Power) pour produire le PLA B/WP (nouvelle génération) [FAR, 2005]d.

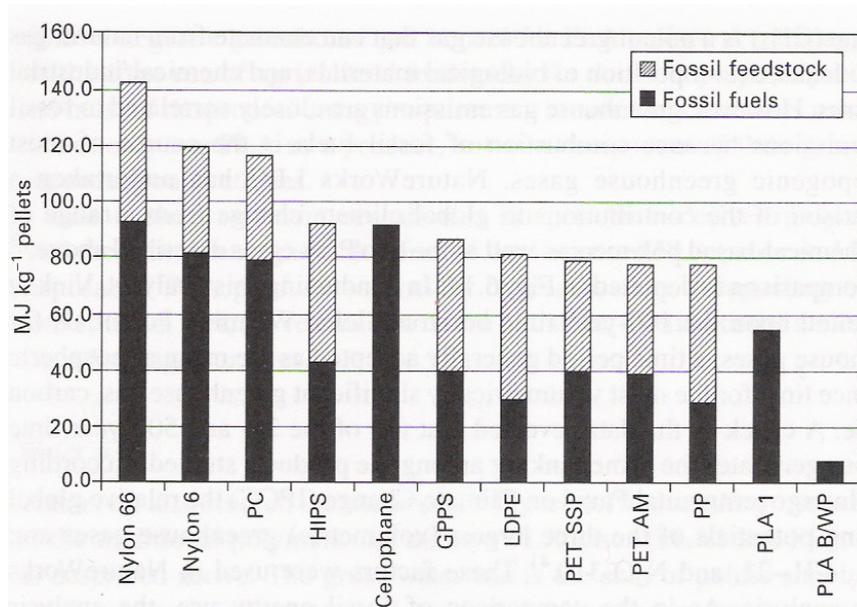


Figure I- 4 : Demande d'énergie fossile pour certains polymères petrosourcés et le PLA [FAR, 2005]e

PC = polycarbonate, HIPS = high impact polystyrene, GPPS = general purpose polystyrene

LDPE = low density polyethylene, PET SSP = polyethylene terephthalate solid state polymerization (bottle grade), PET AM = polyethylene amorphous (fibers and film grade), PP = polypropylene, PLA 1 = polylactide first generation, PLA B/WP = polylactide, biomass/windpower scenario

## I.3.2 Contexte socio-économique

### I.3.2.1 Raréfaction du pétrole – Augmentation des prix

Nous enregistrons une augmentation progressive du prix du pétrole depuis les années 70 (cf. figure I-5). Celle-ci sera d'autant plus importante dans les années à venir sachant que les réserves pétrolières diminuent tandis que la demande mondiale augmente. Plusieurs études annoncent l'épuisement des stocks de pétrole dans les années à venir même si l'échelle de temps annoncée provoque un certain débat [BLA, 2005]&[8]. L'administration de l'information sur l'énergie prévoit un pic de production du pétrole conventionnel entre 2021 et 2112 [BLA, 2005]. Cette estimation est basée d'une part sur le taux de croissance annuel de la production (estimé entre 0 et 3%), et d'autre part sur la quantité de ressource disponible (estimée entre 2248 – 3896 milliards de barils) [BLA, 2005]. Donc, pour un taux de croissance annuel de 3% combiné à une faible quantité de ressource (2248 milliards de barils),

le pic de production sera obtenu aux alentours de 2021, une date très proche. Face à cette raréfaction prochaine du pétrole, il est urgent de trouver des solutions alternatives dans les différents domaines utilisateurs de cette ressource. Dans le cas des polymères, ceux biosourcés peuvent constituer une alternative.

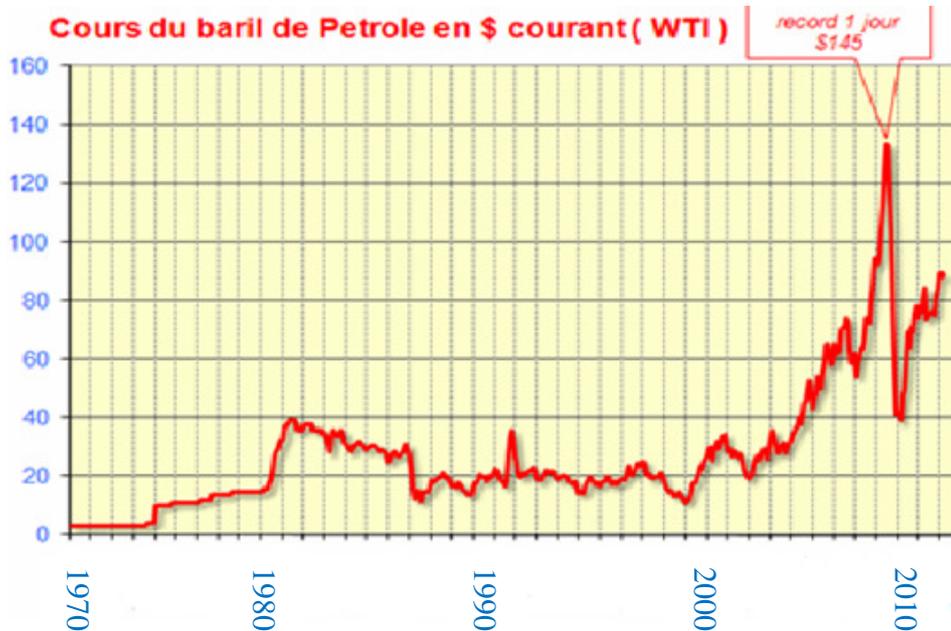


Figure I- 5: Evolution du prix (1 \$ = 0,71 €) du baril de pétrole à partir de 1970 [9]

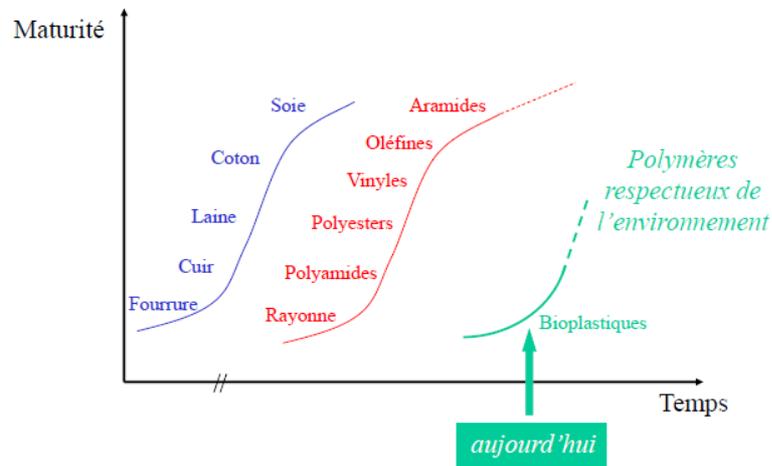
### **I.3.2.2 Epuisement des ressources non renouvelables - Impact sur la société**

D'ici le milieu du 21<sup>ème</sup> siècle, la population mondiale sera d'environ 10 milliards d'êtres humains [BLA, 2005]a. Cette forte augmentation exercera sans doute une certaine pression sur les ressources disponibles et particulièrement celles non renouvelables et précipitera leur épuisement. L'utilisation de ressources renouvelables dans les différents domaines (ici les polymères) est donc nécessaire pour prévenir les conséquences engendrées par l'épuisement des ressources non renouvelables et ainsi maintenir le tissu social mondial.

## **I.4 Evolution des matériaux polymères**

Au vu des raisons évoquées ci-dessus, il paraît naturel que l'industrie plastique se tourne vers les biopolymères. Ils représentent probablement l'avenir des matériaux plastiques [2], comme

indiqué sur la figure I-6, celle-ci retrace l'histoire de l'évolution des matériaux polymères, et particulièrement ceux sous forme de fibres. L'axe des ordonnées représente la maturité acquise dans la production des différents polymères et l'axe des abscisses, une échelle de temps comparative sur l'apparition et l'intérêt d'utiliser ces polymères.



**Figure I- 6: Evolution des matériaux polymères sous forme de fibres dans le temps [2]**

#### ▪ **Fibres naturelles**

Les polymères sont la base de la structure moléculaire de plusieurs fibres végétales ou animales (coton, laine, etc...) indiquées sur la courbe bleue de la figure I-6. Ces fibres demandent des traitements chimiques assez lourds avant d'être utilisées dans l'industrie textile. Par exemple, le coton subit plusieurs opérations de prétraitement tels que le débouillissage, le mercerisage, le blanchiment, etc... avant qu'il ne puisse rentrer dans la chaîne de transformation textile. Ceci augmente l'impact environnemental de ces fibres dans la chaîne de transformation textile.

#### ▪ **Fibres synthétiques**

Hermann STAUDINGER, un chimiste allemand, introduit la notion de macromolécules en 1925 [MER, 1996]a. Il comprend l'existence de longues molécules formées par plusieurs unités de monomères. Ceci lui vaudra le prix Nobel de chimie en 1953 [10]. Ses travaux ont coïncidé avec l'essor de la production industrielle du pétrole [11], une période propice au développement de produits et des sous-produits pétroliers. Ainsi, les fibres synthétiques ont connu un essor rapide (cf. certaines fibres sur la courbe rouge de la figure I-6). Après la découverte du polyamide 6.6 (nylon) en 1938 par Carothers [MER, 1996]a, d'autres fibres

synthétiques telles que le polyester (1941), les acryliques (1948) et des fibres plus techniques sont apparues sur le marché. Ces fibres ont offert de nouvelles perspectives à l'industrie textile grâce à leurs propriétés particulières, à la rapidité et au faible coût de production, ainsi qu'à la diminution des opérations de prétraitement.

Malgré les propriétés intéressantes des polymères synthétiques pétrosourcés, l'épuisement annoncé des stocks de pétrole combiné à la pollution générée par cette ressource (production de CO<sub>2</sub> supplémentaire dans l'atmosphère, cf. figure I-3) en font des matériaux non viables à long terme. De plus, la majorité de ces polymères ne sont pas biodégradables, ce qui rend difficile la gestion des déchets des produits en fin de vie. D'où l'intérêt de se tourner vers les polymères biosourcés et biodégradables.

- **Fibres synthétiques (biopolymères)**

Les biopolymères, bien que commercialisés depuis bientôt 20 ans, n'ont pas encore atteint la maturité des polymères conventionnels. Il faudra des recherches supplémentaires pour s'approcher ou dépasser les performances des polymères conventionnels et techniques issus du pétrole.

La fonctionnalisation des polymères est une technique de développement intéressante car elle permet de leur apporter des propriétés spécifiques qui pourront être valorisées dans diverses nouvelles applications.

Ainsi lors de cette étude nous avons travaillé sur l'apport de propriétés antibactériennes au PLA.

Dans la suite, nous allons commencer par effectuer un état de l'art sur les textiles antibactériens, ensuite donner un aperçu sur les méthodes de synthèse, les propriétés et les propositions de mécanismes antibactériens donnés dans la littérature sur les deux nanocharges inorganiques (ZnO et Ag) utilisées. Pour finir, un état de l'art sera effectué sur le filage du PLA en voie fondue et la réalisation de nanocomposites avec ce polymère.

## **II Généralités sur les textiles antibactériens**

Dans cette partie, nous allons tout d'abord étudier les bactéries, puis aborder la thématique des textiles antibactériens avec les principaux agents antibactériens utilisés, ainsi que les techniques de fonctionnalisation de ces textiles.

### **II.1 Bactéries**

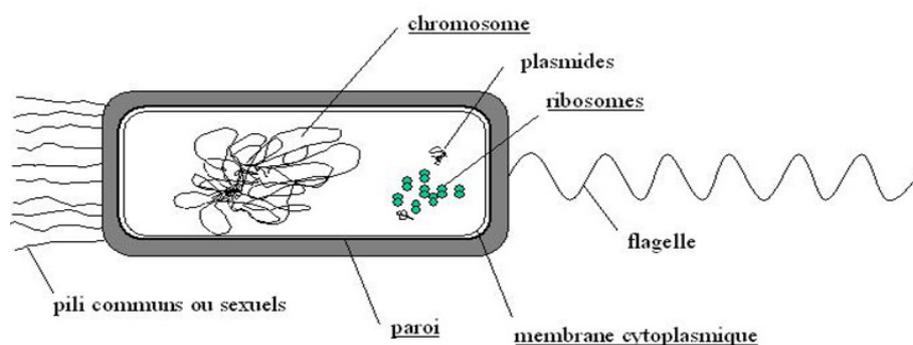
#### **II.1.1 Définition**

Les bactéries sont des microorganismes unicellulaires procaryotes. Elles ont une taille de l'ordre du micromètre ( $\mu\text{m}$ ), comprise entre 200 nm (nanobactéries) et 1 mm (bactéries géantes) ; on distingue trois formes de bactéries [12]:

- Sphérique
- Cylindrique/en forme de bâtonnet
- Incurvée ou en spirale

#### **II.1.2 Structure des bactéries**

Chez toutes les espèces bactériennes (cf. figure I-7), il y a des éléments communs et constants (paroi bactérienne, membrane cytoplasmique, cytoplasme et génôme) et des éléments facultatifs que nous retrouvons chez certaines espèces (plasmides, capsule, flagelle et pili). Chacun de ces éléments à un rôle particulier dans la vie de la cellule [13].



**Figure I- 7: Anatomie d'une bactérie [13]**

▪ **Paroi bactérienne**

Elle rassemble les structures qui entourent la cellule sauf la membrane cellulaire/cytoplasmique [14]. Elle conditionne la forme des bactéries et les protège contre les agressions extérieures (pression, température, sécheresse, etc...). Sa structure est différente selon le groupe de bactéries (Gram positif ou Gram négatif). La technique de coloration de Gram permet de les différencier. Elle donne une couleur violette aux bactéries à Gram positif (+) et une couleur rose aux bactéries à Gram négatif (-) [14]. L'autre méthode de différenciation, apparue plus tard fût celle de la microscopie électronique. Elle a permis d'identifier plus précisément les éléments présents sur la paroi bactérienne. Actuellement, nous sommes capables de schématiser la différence de structure entre les deux groupes de bactéries (cf. figure I-8).

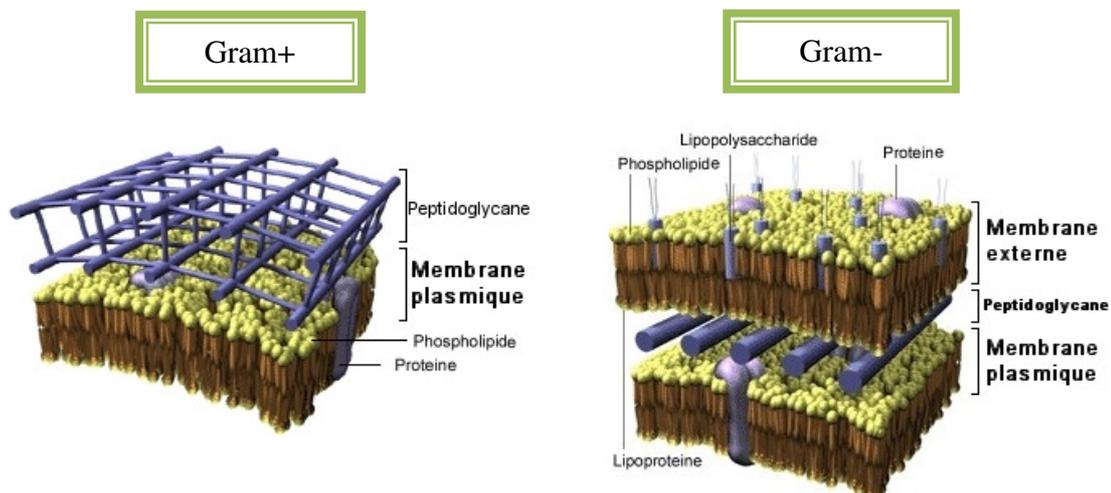


Figure I- 8: Différence sur la paroi des bactéries à Gram + et celles à Gram – [14]

Les parois des deux groupes de bactéries ont un élément commun qui est le peptidoglycane (encore appelé muréine). La muréine est un réseau tridimensionnel de chaînes macromoléculaires de polysaccharides constituées de molécules de N-acétylglucosamine et N-acétylmuramique reliées par des ponts peptidiques (acides aminés) [HANC, 1991 ; BEV, 1981]. Pour les bactéries à Gram +, la muréine est associée à des polymères d'acides teichoïques (polyalcools) et lipoteichoïques [HANC, 1991]. Dans le cas des bactéries à Gram -, la couche de peptidoglycane est plus fine, cependant nous retrouvons une membrane externe supplémentaire. Celle-ci est composée de lipopolysaccharides et de lipoprotéines [HANC, 1991 ; BEV, 1999].

Dans un milieu aqueux, à pH physiologique (pH 5 à 7), la majorité des souches bactériennes sont chargées négativement (potentiel zêta compris entre - 0,4 et - 90 mV) [LOO, 1987 ; JAC,

2007]. En effet, elles acquièrent une charge globale négative due à la dissociation de certains groupements. Il s'agit des groupements carboxyliques sur le peptidoglycane ; des groupements phosphates sur les acides teichoïques (Gram +) [HANC, 1991 ; SONN, 1985] et sur les lipopolysaccharides (Gram -) [BEV, 1999]. La quantité de charges négatives est plus ou moins importante en fonction du rapport entre les charges négatives apportées par ces groupements et celles positives apportées par les groupements amines [BUS, 1990 ; LEO, 2006].

- **Membrane cytoplasmique**

Elle délimite le cytoplasme et a une structure bicouche (lipidique) associée à des protéines. Elle joue un rôle dans la croissance et le métabolisme bactérien. Son rôle est vital pour la bactérie.

- **Cytoplasme**

Il est le constituant fondamental de la bactérie. Il se présente sous forme d'un colloïde gélatineux et renferme le génome (chromosomes, ribosomes) et d'autres éléments facultatifs tels que les plasmides chez certaines espèces de bactéries.

- **Plasmides (facultatifs)**

Ce sont de petites molécules d'ADN ayant une réplication indépendante de celle des chromosomes. Ils peuvent porter des gènes de virulence, de résistances à certains produits ou favoriser l'adaptation des bactéries à un milieu spécifique.

- **Flagelles (facultatifs)**

Ils assurent la mobilité chez certaines bactéries.

- **Pili (fimbriae)**

Ce sont des structures filamenteuses qui assurent l'adhésion des bactéries entre elles ou sur un support.

- **Capsules (facultatifs)**

Elles sont présentes chez certaines espèces et jouent le rôle de réserve d'énergie et de protection supplémentaire des bactéries contre les agressions extérieures.

La différence de nature chimique entre les bactéries à Gram + et -, et même au sein de la même espèce, conditionne la différence de sensibilité d'une bactérie à l'autre face aux agents antibactériens. De manière générale, la survie d'une bactérie dépend du bon fonctionnement de ces organes. Ainsi, les biocides peuvent agir [GAO, 2008] par l'altération et l'inhibition de la synthèse de la paroi cellulaire, par l'altération de la perméabilité de la membrane cytoplasmique, et par l'inhibition de la synthèse des protéines et de l'activité enzymatique de la cellule.

### **II.1.3 Exemples de bactéries**

Il existe plusieurs souches dans chacune des deux familles de bactéries. Le tableau I-1 donne quelques exemples de bactéries pathogènes.

**Tableau I- 1: Exemples de bactéries pathogènes [KER, 2010]**

Bactéries	Influence sur le corps humain		Habitat dans le corps humain
	Odeur	Pouvoir pathogène	
<b>Gram positif</b>			
Staphylococcus aureus	+	Infections nosocomiales et diverses	Peau, nez, bouche, pharynx, GI (Gastro-Intestinal) inférieur, urètre et vagin
Streptococcus pneumoniae		Infections diverses	Bouche, pharynx, nez et vagin
Bacillus subtilis		Conjonctivite	--
Enterococcus faecalis		Endocardite et infections urinaire et nosocomiale	GI inférieur, bouche, urètre, vagin, nez, et pharynx
<b>Gram négatif</b>			
Escherichia coli	+	Ulcération	GI inférieur, bouche, urètre, vagin, nez, et pharynx
Pseudomonas aeruginosa		Infection urinaire	GI inférieur, bouche, urètre et pharynx
Proteus sp.		Infection des plaies cutanées et de l'œil	Nez, bouche, pharynx, GI inférieur, urètre et vagin
Klebsiella pneumoniae		Infections respiratoire, intestinale et nosocomiale	GI inférieur, système respiratoire

Les bactéries *Staphylococcus aureus* (Gram+) et *Klebsiella pneumoniae* (Gram-) seront utilisées lors de nos tests antibactériens car elles sont souvent responsables d'infections nosocomiales. Cependant, ces espèces étant pathogènes, elles requièrent de bonnes conditions de manipulation (laboratoire sécurisé) pour éviter tout risque de contamination [GAO, 2008].

## II.2 Textiles antibactériens

Tout d'abord, un textile est défini comme un matériau fibreux et souple. Il est obtenu par l'entrelacement de fibres ou de fils. Il existe 3 groupes de textiles.

- **Tissus** : ils sont formés par l'entrecroisement de fils selon des types d'armures spécifiques.
- **Tricots** : ils sont obtenus par l'entrelacement de boucles (mailles) successives dans le sens de la longueur et de la largeur de l'étoffe.
- **Nontissés** : ils sont réalisés par enchevêtrement de fibres pour former un voile ou une nappe. Ces derniers peuvent être consolidés par voie mécanique, thermique ou chimique.

Les textiles antibactériens sont conçus pour empêcher ou atténuer la croissance des bactéries (textiles bactériostatiques) ou pour tuer les bactéries (textiles bactéricides). Les premiers textiles antibactériens ont été développés par des scientifiques américains lors de la deuxième guerre mondiale, l'objectif était de protéger les textiles militaires, tentes, bâches et vêtements faits à partir de coton contre l'attaque des microorganismes [RAM, 2004]. Ils utilisaient des principes actifs tels que les produits chlorés, le sel d'antimoine (Sb), les métaux lourds (cuivre). A l'époque, la toxicité de ces principes actifs n'était pas prise en compte. Depuis, la recherche s'est développée vers des actifs antibactériens plus respectueux de l'environnement et vers des applications domestiques et médicales.

Il existe deux types de textiles antibactériens :

- Les textiles antibactériens dits « passifs »

et

- Les textiles antibactériens dits « actifs »

### II.2.1 Textiles antibactériens passifs

Ils sont réalisés par une modification du relief (rugosité) et de l'énergie de surface des textiles.

La rugosité d'une surface diminue d'une part les forces de cisaillement dans un flux de liquide, et entraîne d'autre part l'augmentation de la surface spécifique de contact avec le liquide ; ceci a pour conséquence l'amélioration de l'adhérence des bactéries sur le support [SOU, 2009 ; DON, 2002]. Bajpai *et al.* [BAJ, 2011] ont confirmé cette théorie en trouvant que les bactéries *Escherichia Coli* (*E. Coli*) se fixaient préférentiellement sur les parties rugueuses (plis et crevasses) d'une fibre de coton (cf. figure I-9).

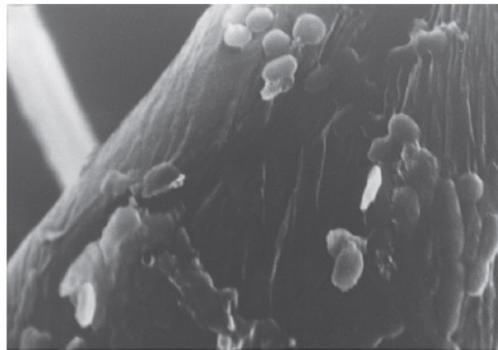


Figure I- 9: Image SEM de l'adhérence de *E. Coli* sur un tissu en coton, grossissement x 6000 [BAJ, 2011]

Des énergies de surface proches entre le substrat et les bactéries peuvent favoriser leur adhésion. Selon la composition chimique de la paroi d'une bactérie, elle peut avoir une énergie de surface faible (hydrophobe) ou supérieure et proche de celle de l'eau (hydrophile) [RIQ, 2008]. Une bactérie hydrophobe se fixera préférentiellement sur un support hydrophobe tandis qu'une plus hydrophile sera attirée par une surface de même nature [SAT, 1988 ; HOG, 1983]. Koziarz *et al.* [KOZ, 1998]b ont reporté que les bactéries *E. coli* adhèrent mieux à un tissu en polyester (hydrophobe) qu'à un tissu en coton (hydrophile). Une seconde étude [KOZ, 1998]b menée en 1999 par la même équipe sur le greffage de molécules d'alcool vinylique sur une surface de polyester pour la rendre hydrophile a permis de diminuer l'adhésion et la vitesse de colonisation des bactéries sur ce support.

Se basant sur ces différents constats, les textiles antibactériens passifs sont fabriqués pour empêcher l'adhésion des bactéries sur ces surfaces. Cependant, ils n'interagissent pas avec le milieu pour le décontaminer.

Dans la suite, nous allons donc plus nous intéresser aux textiles antibactériens actifs.

## **II.2.2 Textiles antibactériens actifs**

Ces textiles, contrairement aux passifs, comportent des substances actives visant à réduire ou éliminer les bactéries sur le support ou dans le milieu environnant. De ce fait, il y a deux modes d'actions qui sont :

- le contact direct entre les bactéries et le support traité
- et/ou
- la diffusion des substances actives dans un milieu environnant.

En général, le mode d'action est lié à la nature chimique de l'agent antibactérien et à la méthode de fonctionnalisation du textile.

### **II.2.2.1 Principes actifs**

Un agent antibactérien est un produit conçu pour atténuer la croissance des bactéries (bactériostatique) ou pour tuer les bactéries (bactéricide) [AFN, 2007].

La Directive Européenne Biocide « DEB » N°98/8/EC » adoptée sur les produits biocides par la commission Européenne de l'environnement en 1998 avait pour objectif d'harmoniser le marché européen sur ces produits tout en garantissant une protection optimale des personnes, des animaux et de l'environnement [15]. Les agents antibactériens utilisés dans l'industrie textile sont souvent les mêmes que dans les secteurs de la conservation et/ou de la désinfection. Ils sont divisés en deux grands groupes : les organiques et les inorganiques.

#### **II.2.2.1.1 Actifs organiques**

##### **▪ Composés ammoniums quaternaires (CAQ)**

Ces composés sont formés de quatre groupements notés R (cf. figure I-10). En solution, il y a une charge positive localisée sur l'atome d'azote et la présence d'un anion noté X<sup>-</sup> (contre-ion). Les cations de charge positive attirent les bactéries chargées négativement. Cette interaction entraîne un changement de la perméabilité de la membrane cytoplasmique, des lésions et enfin la mort des bactéries [CHE, 2000]. En général, l'efficacité de l'activité antibactérienne de ces composés dépend de la nature des groupements organiques attachés à

l'azote [LIG, 2000]. Au moins un des groupements organiques est une chaîne alkyl. Plus celle-ci est longue, plus la molécule est hydrophobe et aura de l'affinité avec les groupements lipidiques de la membrane bactérienne ; ainsi l'activité antibactérienne sera meilleure [DIZ, 2004 ; LUG, 2007]. De ce fait, les CAQ qui ont un groupement alkyl contenant 12 à 18 atomes de carbone sont largement utilisés comme désinfectants [MCD, 1999].

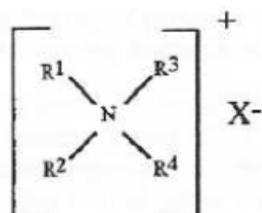


Figure I- 10 : Structure chimique des ammoniums quaternaires

▪ **Chlorure de poly(hexaméthylène biguanide) - PHMB**

Le PHMB (Vantocil, nom commercial) est formé par une succession de molécules de biguanide et d'hexaméthylène. Sa masse molaire est d'environ 2500 g/mol. Il y a formation de cations lorsqu'il est en contact de l'eau, ce qui lui confère son caractère antibactérien [GAO, 2008]. Il agit par altération de la membrane cytoplasmique ; son activité antibactérienne augmente avec l'augmentation de sa masse molaire [MCD, 1999].

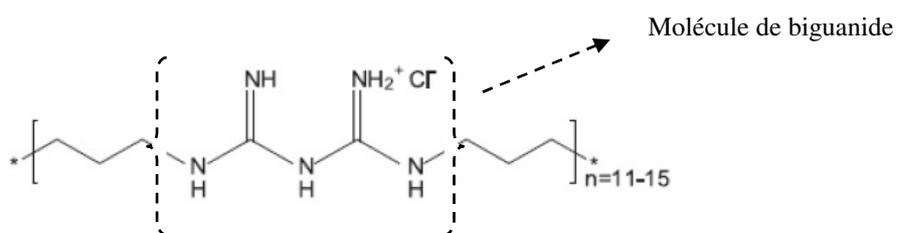


Figure I- 11: Structure du chlorure de poly (hexaméthylène – biguanide) – PHMB

▪ **Triclosan**

Le Triclosan (2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphényléther) est un composé phénolique [JON, 2000]. Il inhibe la croissance bactérienne en bloquant la biosynthèse des lipides [LEV, 1999]. Quand le triclosan est exposé aux rayons du soleil, il se décompose en 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxine [LAT, 2003 ; SAN, 2006] qui est toxique pour l'environnement [LAR, 2006]. Son utilisation est donc soumise à une certaine restriction [GAO, 2008].

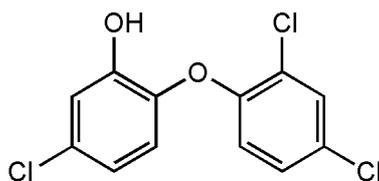


Figure I- 12 : Structure du triclosan

▪ **N-halamines régénérables**

Ce sont des composés contenant une ou plusieurs liaisons covalentes « azote-halogène » appelées liaisons halamines. L'activité antibactérienne est imputée aux propriétés oxydatives de celles-ci en présence d'eau. La liaison peut être formée par simple chlorage [KOZ, 1998]b.

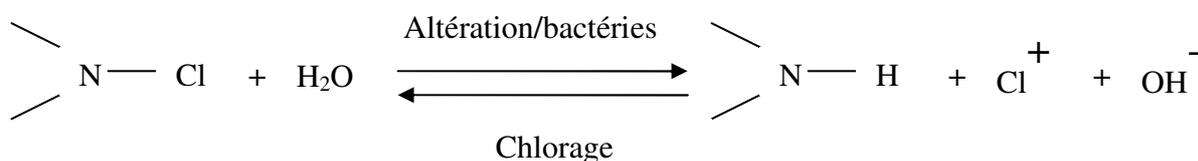


Figure I- 13: Mécanisme antibactérien des N-halamines rechargeables

▪ **Chitosan**

C'est un agent antibactérien d'origine naturelle. Il provient de la désacétylation de la chitine extraite de la carapace des crustacés [RIN, 2006]. Il est non toxique, biodégradable et biocompatible. Son efficacité antibactérienne augmente avec l'augmentation de sa masse molaire et de son degré de désacétylation [LIMS, 2003 ; NOH, 2002].

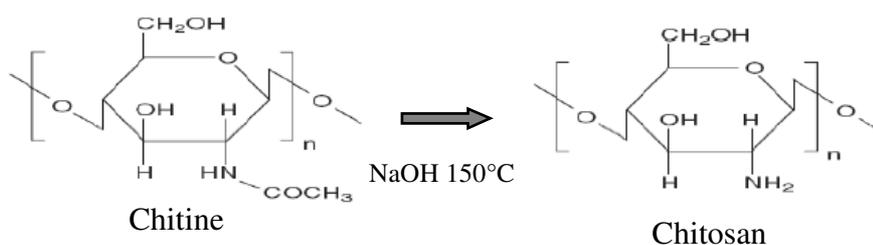


Figure I- 14: Désacétylation de la chitine pour produire du chitosan

▪ **Colorants**

Certains colorants synthétiques, par exemple ceux métallifères, présentent des propriétés antibactériennes [TSU, 2002]. De même, certains colorants naturels présentent des activités bactéricides intrinsèques [CHA, 2004]. Dans ce cas, nous pouvons citer la curcumine qui est

une molécule végétale provenant d'une plante tropicale (*Curcuma Longa*). Elle est utilisée pour la coloration des aliments et des textiles [HANS, 2005].

- **Huiles essentielles**

Ce sont des composés aromatiques, synthétisés par distillation à partir de végétaux (herbes, fleurs, feuilles, fruits, graines, bourgeons, écorces et racines). Il existe plusieurs types d'huiles essentielles connus pour leurs vertus antibactériennes (essence de térébenthine, de romarin, de lavande, d'anis, etc...) [BUR, 2004]. Cependant, l'application de ces huiles reste difficile à cause de leur volatilité. Toutefois, il est possible de les utiliser en chargeant des microcapsules qui seront ensuite appliquées sur le textile par foulardage (cf. **chapitre I, paragraphe II.2.2.2**) [RAK, 2007].

#### **II.2.2.1.2 Actifs inorganiques**

Ce deuxième groupe englobe les métaux, les sels métalliques et les oxydes métalliques.

- **Métaux et sels métalliques**

Plusieurs métaux lourds, seuls ou en composés, sont toxiques pour les microorganismes à faible concentration [MCD, 1999], environ 0,05 à 0,1 mg/l d'argent contre *E. coli* [BUT, 2003]. Ils éliminent les bactéries en se liant aux protéines pour les désactiver [MCD, 1999]. Le cuivre, le zinc et le cobalt sont utilisés comme agents antibactériens, mais l'argent reste le métal le plus utilisé pour la fonctionnalisation antibactérienne des textiles [GAO, 2008].

- **Oxydes métalliques**

Les oxydes métalliques (MgO, CaO, ZnO, etc..) de par leurs propriétés photocatalytiques, sont des composés capables de détruire les microorganismes [RAJ, 2010 ; WEI, 2009 ; WON, 2006]. Ils sont plus intéressants que les composés organiques du fait de leur forte stabilité thermique, et se conservent pendant l'opération de filage en voie fondue. Une étude comparative menée par Raghupathi *et al.* [RAG, 2011] sur six nanoparticules d'oxydes métalliques a montré que le ZnO inhibe de manière significative la croissance de plusieurs bactéries pathogènes.

Le tableau I-2 reprend les principaux agents antibactériens utilisés dans le domaine textile en comparant les méthodes d'applications sur le support, les avantages et les inconvénients de chacun d'entre eux.

**Tableau I- 2 : Récapitulatif et comparaison des agents antibactériens**

<b>Agents antibactériens</b>	<b>Application</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>CAQ</b>	FS (Fonctionnalisation en Surface)	Liaison covalente/textiles (exemple : AEM 500)	Résistance bactérienne dans certains cas [RUS, 2004] Irritant [TEN, 2004]
<b>PHMB</b>	FS	Faible toxicité [MCD, 1999]	Résistance bactérienne (chlorhexidine bisbiguanide) [RUS, 2004]
<b>Triclosan</b>	FS & FM (Fonctionnalisation en Masse)	Ajout pendant teinture [MAO, 2001]	Résistance bactérienne [YAZ, 2006] Formation de dioxines polychlorées [LAR, 2006]
<b>N-halamines régénérables</b>	FS	Faible toxicité et rechargeable [QIA, 2004]	Odeur de résidus chlorés
<b>Chitosan</b>	FS	Faible toxicité, biodégradable, biocompatible	Faible durabilité du traitement [JOS, 2009; YEW, 2005]
<b>Colorants (curcumine)</b>	FS	Biosourcé	Coloration
<b>Huiles essentielles</b>	FS	Biosourcé	Volatilité et odeur [NED, 2009]
<b>Les métaux et les sels métalliques (Argent)</b>	FS & FM	Faible concentration en actif antibactérien [MCD, 1999]	Coût
<b>Les oxydes métalliques</b>	FS & FM	Faible toxicité	Dépolymérisent les fonctions hydrolysables sur les polymères [YON, 2009 ; YUJ 2004]

### II.2.2.2 Méthodes de fonctionnalisation

La méthode de fonctionnalisation dépend de la nature chimique des textiles traités ainsi que des molécules antibactériennes utilisées. Les fibres naturelles (coton, laine, etc...) seront fonctionnalisées grâce à un procédé de foulardage. Les fibres synthétiques thermoplastiques (PET, PP, PLA, etc...) peuvent être fonctionnalisées indifféremment en surface ou en masse.

#### ▪ Foulardage

Cette technique consiste à imprégner le textile dans un bain contenant un actif antibactérien en présence ou non d'un liant. Le liant permet de faciliter l'adhésion du principe actif tout en garantissant une certaine solidité d'usage (lavage, frottements). Après l'imprégnation, le tissu est exprimé (essoré) entre deux rouleaux en caoutchouc pour éliminer l'excédent de solution. Ensuite, nous avons successivement des opérations de séchage et de réticulation (en présence de liant).

Kangwansupamonkon *et al.* [KAN, 2009] ont traité un tissu de coton avec la technique « foulardage-séchage-réticulation ». Le bain d'imprégnation était composé de  $\text{TiO}_2$  et d'une émulsion acrylique qui servait de liant. L'efficacité antibactérienne était effective avec 5% (rapport masse sur volume) d'agent antibactérien ( $\text{TiO}_2$ ) sur deux souches de *S. aureus* (dont une résistante à la méthiciline) et de *E. coli*. Rajendran *et al.* [RAJ, 2010] ont aussi fonctionnalisé un tissu de coton par cette technique. Cette fois ci, l'agent antibactérien utilisé était l'oxyde de zinc en présence d'un liant acrylique. Les analyses antibactériennes ont montré une réduction de 94,6% (*S. Aureus*) et 86,5% (*E. Coli*) pour une concentration de 2% en ZnO dans le bain (rapport masse sur volume).

#### ▪ Greffage chimique

La technique consiste à établir des liaisons covalentes entre le textile et les molécules bioactives [ISQ, 1972 ; LIAN, 2005]. Une des méthodes est la fixation d'un polymère antibactérien « Y-R-X » par réaction des groupements fonctionnels du polymère et du textile. Ainsi, Y représente une molécule biocide, R la chaîne alkyl de 4 à 18 atomes de carbone, et X la fonction qui crée des liaisons avec le textile. Lin *et al.* [Lin, 2003] ont utilisé cette technique pour fonctionnaliser des textiles. Ils ont fait réagir des molécules de polyéthylèneimine avec des groupements hydroxyles du coton ou les groupements amines du polyamide et de la laine. Cette technique permet une fixation durable de l'agent antibactérien.

On peut utiliser le prétraitement plasma pour modifier le nombre et la nature chimique des fonctions à la surface du textile afin d'augmenter la durabilité du traitement [HEIN, 2007].

▪ **Microencapsulation**

Une microcapsule est une petite sphère de membrane uniforme. Elle est utilisée pour isoler une substance active du milieu environnant afin de le préserver des attaques chimiques (oxydation des vitamines par exemple) [ANI, 2011] ou de le libérer de manière contrôlée. La substance peut être liquide ou solide. Les microcapsules sont ensuite appliquées aux textiles par dépôt (foulardage, épuisement, pulvérisation et enduction). Goetzendorf-Grabowska *et al.* [GOE, 2004] ont fonctionnalisé un non tissé de viscose par des microsphères de poly(L,L lactide) chargés en triclosan. Lu *et al.* [LUJ, 2001] ont incorporé dans un polymère (film et fibre) des microcapsules de  $\beta$ -cyclodextrines chargées de triclosan.

▪ **Dispersion en masse**

Les actifs antibactériens sont incorporés aux polymères par extrusion avant le procédé de filage. Les fibres chargées peuvent être obtenues par voie solvant ou fondue. Ces deux techniques offrent une certaine durabilité du traitement antibactérien [BONI, 2008]. Celle en voie fondue est plus respectueuse de l'environnement car elle ne consomme ni eau, ni solvant, ni autres produits chimiques tels que des liants (cas du foulard). De plus, il est facile à mettre en œuvre en milieu industriel.

Dans ces systèmes, les polymères sont des matrices qui retiennent les substances actives. De ce fait, les caractéristiques physicochimiques (hydrophobie, masse molaire, cristallinité) peuvent avoir une grande influence sur l'activité antibactérienne du produit [MUN, 2012]. Aussi, la quantité de charge et sa répartition homogène au sein de la fibre ou en surface est importante pour une meilleure efficacité antibactérienne [HEIN, 2007].

Radheshkumar *et al.* [RAD, 2006] ont incorporé des nanoparticules d'argent dans le polyamide (PA) et le polypropylène (PP). Ils ont trouvé que la quantité de cations  $\text{Ag}^+$  libérés était plus importante pour le nanocomposite à base de polyamide. En effet, le mécanisme de libération de ces ions dépend des caractéristiques de diffusion de l'eau dans les composites. Ainsi, il y a une quantité d' $\text{Ag}^+$  plus élevée pour le composite PA/Ag grâce à son affinité avec l'eau (taux de reprise en eau plus important).

Cependant, un composite qui libère initialement de fortes quantités d'ions dans l'eau sera moins efficace à long terme à cause de la diminution des réserves en charges [KUM, 2005].

Liu *et al.* [LIU, 2009] ont introduit de la nisine dans le PLA par coextrusion. La nisine est un polypeptide antimicrobien qui se désactive à une température supérieure de 120°C. Or nous savons que la température de fusion du PLA se situe aux environs de 160°C. Pour maintenir le PLA à l'état fondu en-dessous de 120°C afin d'éviter la dégradation de la nisine, l'ajout de plastifiants tels que : l'acide lactique, le lactide ou le triacétate de glycérol a donc été nécessaire. Le composite ainsi formé a montré l'inhibition de la croissance des bactéries *Listeria Monocytogenes*. Il est important de choisir des principes antibactériens qui seront stables thermiquement et chimiquement lors de l'opération de filage pour éviter adjonction d'additifs supplémentaires.

Grâce à l'étude ci dessus sur les textiles antibactériens (agents antibactériens et méthodes de fonctionnalisation), nous avons décidé d'utiliser la technique de dispersion en masse par voie fondue pour fonctionnaliser le PLA et produire des filaments qui seront ensuite valorisés sous forme d'étoffes textiles. En effet, cette méthode permet de produire des composites avec des effets antibactériens durables par rapport aux traitements de surface. De plus, elle est respectueuse de l'environnement (exempt de solvant) et facile à mettre en œuvre en milieu industriel. Pour convenir au procédé de filage par voie fondue, nous avons décidé de travailler avec des agents antibactériens inorganiques. En effet, ces derniers sont plus stables thermiquement que ceux organiques, ce qui permet de ne pas les dégrader lors de l'extrusion ou du filage. Notre choix s'est porté sur les nanoparticules d'argent (Ag) et d'oxyde de zinc (ZnO) largement utilisées dans la littérature pour apporter des propriétés antibactériennes aux matériaux, les textiles en particuliers.

A la suite de cette partie, nous allons nous intéresser particulièrement aux deux principes antibactériens inorganiques utilisés lors de ces travaux.

### **III. Charges inorganiques**

#### **III.1 Nanoparticules de ZnO**

L'oxyde de zinc, encore appelé zincite à l'état naturel [BAU, 1962], se présente sous forme de poudre blanche et inodore. Ses propriétés particulières (large bande d'énergie, forte stabilité

thermique et chimique) [POR, 2011] et son coût relativement faible [MUN, 2011] en font une matière intéressante pour diverses applications dont l'apport de propriétés antibactériennes aux matériaux. Nous allons introduire brièvement les procédés de synthèse du ZnO, décrire ses propriétés intrinsèques et aborder le sujet complexe de son mécanisme antibactérien.

### **III.1.1 Synthèse du ZnO**

Il existe deux procédés industriels de production du ZnO : le procédé américain ou méthode directe, et le procédé français ou méthode indirecte [BAU, 1962]. A moindre échelle, le ZnO peut être obtenu par voie physique ou chimique [PAG, 2007].

#### **III.1.1.1 Procédé américain ou méthode directe**

Il consiste à mélanger le minerai de zinc (sous forme de sulfure, de silicate et de carbonate) avec du charbon. Ce mélange est placé dans un four en présence d'air. La chaleur produite lors de la combustion du charbon réduit le minerai et volatilise le zinc. Les vapeurs ainsi dégagées sont oxydées par l'anhydride carbonique ou l'oxygène envoyé en excès. Ensuite, elles sont aspirées et envoyées dans des grandes chambres où une série de cloisons permet de classer les particules selon leur taille. Cette technique est plus économique car elle utilise directement le minerai. Cependant, elle conduit à un oxyde moyennement pur du fait de la présence de polluants.

#### **III.1.1.2 Procédé français ou méthode indirecte**

Ce procédé consiste à chauffer le métal de zinc au voisinage de son point d'ébullition (907-911°C). Les vapeurs dégagées sont oxydées au contact de l'oxygène de l'air. L'oxyde obtenu est très pur et porte le nom commercial de fleur de zinc, blanc de neige ou blanc de zinc. Comme précédemment, l'oxyde est envoyé dans des chambres cloisonnées où il sera classé suivant sa taille.

Pour des quantités moins importantes, les voies de synthèse peuvent être physiques ou chimiques.

### **III.1.1.3 Voie physique ou « Top-down »**

Ce procédé, comme désigné par son nom en anglais, permet de fabriquer des particules en partant de l'état massif du zinc. Son principal inconvénient réside dans le contrôle de la forme et de la taille des particules formées. Plusieurs méthodes permettent de fabriquer des particules de ZnO par cette voie. Nous allons décrire celle d'« Evaporation/Condensation/Oxydation ». Hu *et al.* [HUI, 2002] ont produit des nanoparticules de ZnO par cette méthode. La poudre de sulfure de zinc (ZnS) utilisée comme précurseur a d'abord été réduite sous l'action du dihydrogène à 1300°C. Les vapeurs dégagées ont ensuite été véhiculées jusqu'à une zone froide sous un flux argon/hydrogène. Le condensat ainsi produit a été déposé sur un substrat sous forme de gouttelettes à une température d'environ 420°C. Enfin, les gouttelettes ont été oxydées par l'apport d'un flux de dioxygène pour former les nanoparticules d'oxyde de zinc.

### **III.1.1.4 Voie chimique « Bottom-up »**

La voie chimique, contrairement à celle physique, a l'avantage d'être plus facile à mettre en œuvre à l'échelle du laboratoire. Nous allons nous intéresser à la méthode sol-gel et à la méthode par précipitation.

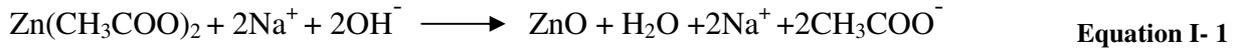
#### **III.1.1.4.1 Méthode sol-gel**

La formation d'oxyde métallique par voie sol-gel nécessite plusieurs étapes dont l'hydrolyse du précurseur (acétate de zinc), la formation du gel polymérisé par polycondensation, le séchage du gel, ainsi que sa déshydratation à haute température. Pillai *et al.* [PIL, 2003]b [PIL, 2004]a ont utilisé cette méthode pour former des nanoparticules de ZnO avec une dimension d'environ 30 nm de diamètre.

#### **III.1.1.4.2 Méthode par précipitation**

La méthode de précipitation consiste à former un précipité de nanoparticules à partir d'un précurseur (acétate de zinc) en milieu alcalin (soude). Le milieu alcalin favorise la réaction. Ainsi, depuis 1987, Bahnemann *et al.* [BAH, 1987] ont synthétisé le ZnO par cette méthode

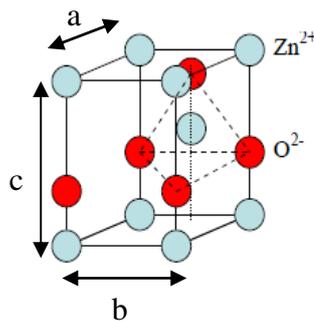
en mettant en présence l'acétate de zinc et une solution alcaline forte (soude). La réaction est donnée par l'équation I-1.



Après la synthèse du ZnO, nous allons nous intéresser à ces différentes propriétés.

### **III.1.2 Structure cristalline**

Il existe trois formes cristallographiques du ZnO : la forme cubique (rocksalt et zinc blende) et la forme hexagonale (würtzite) [SKI, 1992 ; DES, 1998]. Thermodynamiquement, la structure würtzite est la plus stable [BAU, 1962] ; sa maille élémentaire est représentée sur la figure I-15.



**Figure I- 15: Maille primitive de la structure würtzite (ZnO) [PAG, 2007]**

Dans cette maille, il y a une alternance de couches de zinc avec des couches d'oxygène. Chaque atome de zinc est entouré par quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre et vice versa [MOR, 2009]. La base de la maille comprend deux côtés « a » et « b » (avec  $a = b$ ) séparés par un angle de  $120^\circ$  ; un troisième axe « c » est perpendiculaire aux deux autres. Dans cette structure, le premier atome de la base a les coordonnées (0,0,0) et le second atome ( $2/3, 1/3, 1/2$ ) [PAG, 2007]. Aussi, les atomes d'oxygène sont décalés de « $\mu = 0,375$ » suivant l'axe c par rapport aux atomes de zinc [MOR, 2009]. L'axe « c » est aussi l'axe préférentiel de croissance cristalline, ce qui conduit à la formation d'un matériau anisotrope [PAG, 2007]. Dans le cas d'une maille sans défaut, les paramètres de la maille élémentaire sont les suivants :  $a = 3,25 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,12 \text{ \AA}$  et  $c/a = 1,6$  [SER, 2004].

La structure würtzite est une maille ouverte dans laquelle les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal [BAU, 1962]. Ceci permet l'insertion de certains

types d'ions dopants [SHA, 2003]. Cette structure particulière du ZnO (position des atomes, anisotropie, maille ouverte) permet d'expliquer plusieurs propriétés du ZnO telles que la luminescence, la semi-conductivité, et les propriétés catalytiques et chimiques [BAU, 1962 ; KOH, 1998].

### **III.1.3 Les propriétés du ZnO**

#### **▪ Electriques**

Le ZnO est un semiconducteur avec une large bande interdite d'une valeur d'environ 3,3 eV [STR, 1998]. Il est possible de modifier légèrement cette valeur (entre 3,3 eV et 3,39 eV) de par son mode de synthèse et le taux de dopage [REB, 2002 ; NGC, 1998]. Le taux de dopage peut atteindre  $10^{20}$  atomes/cm<sup>3</sup>, ce qui correspond à une résistivité faible de l'ordre de  $10^{-4}$  Ω.cm [CHU, 1995]. Aussi, en présence de métaux pauvres tel que le bismuth, le ZnO présente d'excellentes propriétés de non linéarité électrique, ce qui justifie son utilisation dans la protection de dispositifs électroniques [MUK, 1987].

#### **▪ Optiques et de luminescence**

L'indice de réfraction du ZnO sous forme massive est d'environ 2 [HAND, 1975]. Une fois dopé, il rentre dans la classe des oxydes transparents conducteurs dit TCO (en anglais : transparent conductive oxide) ; peu dopé il peut être utilisé pour ses propriétés de luminescence [MOU, 2006]. La luminescence est définie comme la capacité du ZnO à émettre des photons sous l'action d'une énergie (faisceaux lumineux ou bombardements d'électrons) supérieure à l'énergie de sa bande interdite (environ 3,3 eV). Les bandes de photoluminescence vont du proche UV (350 nm) au visible (550 nm) [MOU, 2006]. La luminescence visible est due aux défauts d'atomes de zinc interstitiels et/ou aux lacunes d'oxygène [LIW, 200]. De ce fait, l'intensité d'émission croît lorsque la quantité de défauts cristallins électroniques augmente [JIN, 2000]. Ainsi Fons *et al.* [FON, 1999] ont rapporté que l'étude de la photoluminescence du ZnO dans le visible pouvait donner des informations sur la qualité et la pureté de ce matériau.

### **III.1.4 Propriétés catalytiques et chimiques**

Nous savons que le pouvoir catalyseur d'un composé est directement lié à sa nature chimique et aux propriétés de surface de ce dernier. Dans le cas du ZnO, il est essentiellement lié à ses caractéristiques cristallographiques et à ses défauts (lacunes et atomes interstitiels) [BOND, 1987]. En présence d'eau, le ZnO joue le rôle de catalyseur photochimique. Ainsi, il peut réduire le bleu de méthylène [BAU, 1962], permettre la synthèse du peroxyde d'hydrogène [RUB, 1953] et oxyder des groupements phénol sur certains composés [MAR, 1954].

Il possède également un comportement amphotère. Il peut donc réagir en présence d'acide ou de base pour former d'autres types de composés. Les équations I-2 et I-3 donnent le comportement du ZnO en milieu acide et basique [DAN, 2007].



### **III.1.5 Mécanisme antibactérien**

L'activité antibactérienne est un mécanisme qui fait intervenir des cellules vivantes. Ces dernières étant fonctionnelles (présence d'activité biochimique) et en constante évolution, le mode d'action des agents antibactériens reste difficile à déterminer. Particulièrement, le mécanisme antibactérien du ZnO soulève de vives discussions dans la littérature. Les principales hypothèses énoncées sont données ci-dessous :

#### **III.1.5.1 Actions des forces (interactions) entre les bactéries et les oxydes métalliques (ZnO)**

Dans la littérature, on retrouve que les forces électrostatiques sont impliquées dans l'attraction entre les bactéries et les oxydes métalliques [MCW, 2002 ; PARI, 2006]. Stoimenov *et al.* [STO, 2002] ont proposé qu'une adhésion électrostatique entre les nanoparticules d'oxydes métalliques et les bactéries induit la mort directe de ces dernières par rupture de la membrane cytoplasmique. Jiang *et al.* [JIA, 2009] ont apporté plus d'éclaircissement en étudiant la charge surfacique en solution (pH = 6,5, dans la gamme de pH physiologique) de différentes bactéries et d'oxydes métalliques, puis ont fait le lien avec l'adhésion entre ces deux

éléments. Le ZnO de potentiel zêta « - 5 mV » se lie préférentiellement aux bactéries *Pseudomonas Fluorescens* de potentiel zêta « - 32,3 mV » au détriment de *E. Coli* qui a un potentiel zêta plus proche, soit « - 7,20 mV ». On peut aussi supposer que l'attraction électrostatique sera plus importante pour les *Staphylococcus Aureus* car ils ont une charge électro négative plus importante que pour les *E. Coli* [SONO, 1995]. Les études ci-dessus ont été réalisées avec des poudres d'oxydes métalliques en suspension dans l'eau.

### **III.1.5.2 Action abrasive des nanoparticules de ZnO**

Padmavathy *et al.* [PAD, 2008] ont rapporté que le caractère abrasif de la surface des nanoparticules de ZnO est responsable de la désorganisation de la paroi bactérienne et de la membrane cytoplasmique de l'*E. Coli*. Brayner *et al.* [BRA, 2006] et Huang *et al.* [HUA, 2008] sont allés plus loin en rapportant l'internalisation et l'accumulation de nanoparticules de ZnO (en suspension dans l'eau) dans le cytoplasme de certaines bactéries. Ils attribuent la mort des bactéries à ce phénomène. Cependant, Neal [NEA, 2008] soutient qu'il est peu probable que les nanoparticules puissent rentrer dans la membrane cytoplasmique des bactéries. Jiang *et al.* [JIA, 2009] corroborent cette dernière théorie et proposent que l'internalisation des nanoparticules dans le cytoplasme des bactéries constatée est plutôt due à une accumulation suite à la rupture de la membrane cytoplasmique.

Lors de notre étude, le ZnO est finement dispersé en masse dans le PLA. La matrice joue alors le rôle de piège et limite la libération des nanoparticules dans le milieu. Ainsi, elles peuvent difficilement pénétrer au sein des bactéries.

### **III.1.5.3 Action des ions dissous ( $Zn^{2+}$ )**

Brunner *et al.* [BRU, 2006] attribuent l'activité antibactérienne des oxydes métalliques aux ions métalliques dissous ( $Zn^{2+}$ ). Ces ions peuvent se former dans une suspension aqueuse de ZnO car l'eau y est toujours légèrement acide (**voir partie III.1.4**). En effet, cette acidification provient de la solvatation du  $CO_2$  atmosphérique dans l'eau pour former de l'acide carbonique ( $H_2CO_3$ ).

Pour vérifier l'hypothèse de l'action des ions  $Zn^{2+}$ , Raghupathi *et al.* [RAG, 2011] ont essayé de comprendre l'influence des ions  $Zn^{2+}$  sur l'activité antibactérienne du ZnO. Pour cela, la quantité d'ions  $Zn^{2+}$  présente dans les solutions a été déterminée par la technique de

spectrophotométrie d'absorption atomique. Ils ont trouvé qu'il y avait une très faible quantité de  $Zn^{2+}$  dans la suspension aqueuse de ZnO, soit 354 fois moins que la quantité présente dans une solution d'1 mM de nitrate de zinc hexahydraté. Aussi, l'activité antibactérienne était également plus importante dans la suspension contenant les nanoparticules que dans celle filtrée, soit respectivement 95% et moins de 10% de réduction du nombre de bactéries. Ainsi, ils ont déduit que l'activité antibactérienne du ZnO était principalement due aux nanoparticules de ZnO. Wei Jiang *et al.* [WEI, 2009] ont rapporté une action sélective de l'action de  $Zn^{2+}$  sur les bactéries. En effet, ils ont trouvé que 2 mg/l de  $Zn^{2+}$  avait peu d'influence sur les bactéries E. Coli et P. Fluorescens tandis qu'il réduisait le nombre de colonies des bactéries B. Subtilis. Applerot *et al.* [APP, 2009] ont rapporté que 25 mg/l d'ions  $Zn^{2+}$  n'avait aucun effet sur les bactéries E. Coli ou S. Aureus.

#### **III.1.5.4 Actions des Espèces Réactives de l'Oxygène (ERO)**

Il est tout d'abord important de mentionner que ces espèces chimiques sont produites grâce à la propriété photocatalytique du ZnO. Daneshvar *et al.* [DAN, 2007] ont rapporté la propriété photocatalytique du ZnO sous UV. Plus récemment, Fujishima *et al.* [FUJ, 2000] ont rapporté que le phénomène se produisait même sous un éclairage normal, c'est-à-dire à la lumière ambiante d'intensité  $10 \mu W/cm^2$ . En effet dans celle-ci, il y a une part d'UV d'intensité de  $(1 \mu W/cm^2)$ . Cette quantité serait suffisante pour induire la formation des ERO (espèces réactives de l'oxygène). Le caractère antibactérien des ERO est dû au stress oxydatif létal qu'elles induisent chez les bactéries.

Dans la suite, nous allons nous intéresser aux propriétés photocatalytiques du ZnO et ensuite effectuer un récapitulatif sur les principales réactions (énoncées dans la littérature) responsables de la formations de ces ERO.

##### **III.1.5.4.1 Photocatalyse du ZnO**

Les semiconducteurs à large bande (supérieure à 3 eV), dont le ZnO, sont de bons photocatalyseurs. Dans ce cas, les trous et les électrons photogénérés peuvent être séparés de manière efficace et permettent ainsi des réactions avec les molécules environnantes [PARE, 2008]. La figure I-16 illustre le principe de photocatalyse du ZnO.

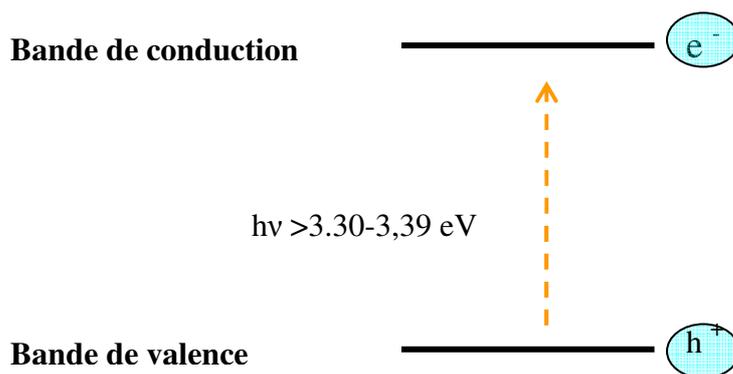


Figure I- 16: Schéma du principe de photocatalyse du ZnO

En effet, lorsque le ZnO absorbe un photon d'énergie supérieure à la largeur de sa bande interdite, il passe dans un état excité. Ainsi, les électrons ( $e^-$ ) situés dans la bande de valence passent dans la bande de conduction et libèrent des trous électroniques ( $h^+$ ) dans la bande de valence. D'où la formation de paires électron ( $e^-$ ) – trou ( $h^+$ ), qui sont respectivement des sites de réduction et d'oxydation des molécules organiques environnantes.

Dans la suite, nous allons expliquer le principe de formation des ERO à partir de ces sites oxydo-réducteurs et identifier les espèces formées.

#### III.1.5.4.2 Espèces Réactives de l'Oxygène

Sawai *et al.* [SAW, 1996]c [SAW,1997]b [SAW,1998]a ont proposé que le peroxyde d'hydrogène serait responsable de l'activité antibactérienne du ZnO. Zhang *et al.* [ZHAL, 2007] ont même suggéré qu'il serait le mécanisme dominant. Cependant, l'équipe de Gedanken [APP, 2009 ; LIPO, 2009] a identifié la formation de radicaux hydroxyles ( $HO^\bullet$ ) et des oxygènes singulets ( $^1O_2$ ) dans une suspension aqueuse de nanoparticules de ZnO et en ont attribué l'activité antibactérienne.

Dans la suite, nous allons tenter de comprendre les réactions de formations des différentes espèces susceptibles de se former.

- **Formation des ERO à partir des électrons libres «  $e^-$  » photogénérés**

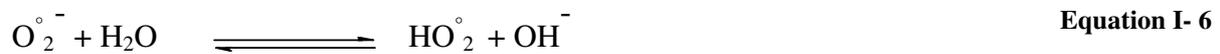
Les électrons libres créés réagissent avec les molécules d'oxygène présentes dans le milieu pour former des ions superoxydes [SAW, 1996]c. Cette réaction limite la recombinaison des charges photogénérées [PRE, 1999 ; PARE, 2008].



Ensuite, en présence d'eau légèrement acide (**cf. paragraphe III.1.5.3**), ces ions superoxydes se lient aux protons présents dans le milieu pour former des radicaux hydroperoxydes [SAW, 1996]c.



D'autres auteurs proposent la réaction I-6 pour la formation des radicaux hydroperoxydes [MER, 1996]f.



Après la formation des radicaux hydroperoxydes, leur dismutation conduit à la formation de peroxydes d'hydrogène (Equation I-7). Ensuite les peroxydes réagiraient avec des électrons libres pour former des radicaux hydroxyles (Equation I-8). Ces derniers présentent un pouvoir bactéricide plus important de par leur fort pouvoir oxydant [YUO, 2009], soit 1,58 fois plus que celui du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [FUJ, 1982].



D'autres auteurs suggèrent que le peroxyde d'hydrogène réagirait avec l'anion superoxyde pour former un oxygène singulet et un radical hydroxyle par la réaction de Fenton [MIS, 1990 ; LIPO, 2009]. Cependant, Rosen *et al.* [ROS, 1970] ont rapporté que cette réaction était impossible du point de vue thermodynamique. Ainsi, elle ne serait pas impliquée dans la formation des espèces citées.



▪ **Formation des ERO à partir des trous « h<sup>+</sup> » photogénérés**

Les trous présents dans le ZnO réagiraient avec les molécules d'eau pour les décomposer et former directement les radicaux hydroxyles [YANS, 2006].



Aussi, il est bien connu que des groupements hydroxyles existent sur la surface des oxydes métalliques. Ces derniers peuvent réagir directement avec les lacunes électroniques du ZnO et ainsi former des radicaux hydroxyles [YUO, 2009].



Cependant, d'autres publications [TAC, 2007 ; IMA, 2007 ; NAK, 2005 ; SAL, 2007] rapportent que l'oxydation de l'eau ou des groupements hydroxyles présents à la surface des oxydes métalliques par les trous (h<sup>+</sup>) photogénérés ne serait pas possible d'un point de vue thermodynamique. De ce fait, les radicaux hydroxyles générés par le ZnO en solution aqueuse seraient principalement dus aux réactions mettant en jeu les électrons libres [SAL, 2007].

▪ **Formation des ERO à partir des trous « h<sup>+</sup> » et des électrons libres « e<sup>-</sup> » photogénérés**

Les ions superoxydes formés par les électrons libres en présence d'oxygène peuvent interagir avec les lacunes électroniques pour former des oxygènes singulets [MAY, 1973].



**III.1.5.4.3 Contributions des types d'ERO dans l'activité antibactérienne**

Wang *et al.* (2009) [WAN, 2009] ont découvert que les radicaux libres générés à partir des électrons contribuent de manière prépondérante à l'activité antibactérienne du ZnO. Donc de toutes les réactions citées ci-dessus, ce sont ceux obtenus à partir des électrons libres qui seraient prépondérants. Les deux ERO qui en découlent, soit les radicaux hydroxyles et les

oxygènes singulets, sont données toxiques pour les cellules bactériennes [APP, 2009 ; MOO, 1982].

#### **III.1.5.4.4 Facteurs influençant la production des ERO**

##### **▪ Influence de la taille des nanoparticules**

Applerot *et al.* [APP, 2009] ont montré que les nanoparticules de petites tailles avaient une plus forte activité antibactérienne et qu'elles produisaient plus de radicaux hydroxyles une fois en présence d'eau. Ceci leur a permis de relier l'activité antibactérienne avec la production de radicaux hydroxyles dans ce cas. Cette forte production de radicaux peut être expliquée par la grande réactivité des nanoparticules, de par leur importante surface spécifique. Raghupathi *et al.* [RAG, 2011] corroborent ce résultat en rapportant la diminution de la vitalité cellulaire d'une souche de *S. Aureus* en fonction de la diminution de la taille des nanoparticules de ZnO. De plus, ils rajoutent que les particules de ZnO dont la taille est supérieure à 100 nm ont plutôt une activité bactériostatique car moins actives.

##### **▪ Influence de l'irradiation**

Raghupathi *et al.* [RAG, 2011] ont rapporté une augmentation de l'activité antibactérienne de nanoparticules de ZnO en présence de radiations UV (longueur d'onde comprise entre 300 et 400 nm). Ils expliquent ce résultat par l'augmentation de la quantité d'ERO en présence de radiations UV. Applerot *et al.* [APP, 2009] ont étudié l'influence de la lumière visible sur la formation des ERO. Ils ont trouvé que la quantité de radicaux hydroxyles était plus importante sous l'effet de la lumière bleue (longueur d'onde comprise entre 400 et 500 nm). Ces études permettent de conclure que dans le cas des nanoparticules de ZnO, la lumière UV seule ne conduit pas à la formation des ERO, mais la partie bleue (400 - 500 nm) de la lumière visible aussi. En effet, contrairement au TiO<sub>2</sub>, le ZnO absorbe légèrement dans le visible ; la mesure du spectre d'absorbance par spectrophotométrie UV d'une suspension de nanoparticules de ZnO a montré un pic d'absorption à 384 nm et une absorption marquée entre 400 et 500 nm [PARE, 2008].

Lipovsky *et al.* [LIPO, 2009] ont rapporté la présence de très faibles quantités d'oxygène singulet dans une suspension de nanoparticules de ZnO en l'absence de lumière (sans irradiation). Cependant, sous irradiation avec la lumière bleue du visible (400 - 500 nm), la

quantité était plus importante. Ce résultat valide encore une fois l'influence positive de la lumière bleue du visible en plus de l'action des UV sur la formation des ERO.

### **III.2 Nanoparticules d'argent (Ag)**

Les nanoparticules d'argent sont probablement les particules métalliques antibactériennes les plus utilisées [GAO, 2008]. L'argent était déjà utilisé durant la période romaine pour purifier l'eau servant à la consommation [HALF, 2006]. Les nanoparticules sont très efficaces contre les microorganismes et non toxiques pour les cellules mammifères [MUN, 2011 ; WIL, 1998]. Kim *et al.* [KIMY, 2008] ont testé la toxicité par voie orale des nanoparticules d'argent sur des rats sur une période de plus de 28 jours. Ils ont prouvé *in vivo* que les nanoparticules d'argent ne peuvent pas provoquer de toxicité génétique dans la moelle osseuse de rats mâles et femelles.

Dans la suite, nous allons décrire brièvement ses procédés de synthèse et son mécanisme antibactérien.

#### **III.2.1 Méthodes de synthèse des nanoparticules d'argent**

La propriété catalytique des nanoparticules métalliques dépend principalement de leur taille et de la distribution de ces tailles, d'où l'intérêt de contrôler ces paramètres à travers le mode de synthèse et les réactifs utilisés (agents réducteurs, stabilisateurs) [KHL, 2010]. Deux voies (physique et chimique) sont utilisées pour produire les nanoparticules d'argent.

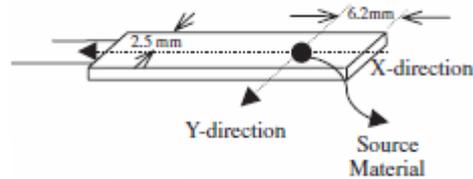
##### **III.2.1.1 Voie physique**

Elle s'effectue soit par la technique d'évaporation/condensation ou par celle d'ablation par laser [KHL, 2010]. Les deux sont décrites brièvement dans cette partie.

###### **III.2.1.1.1 Méthode d'évaporation/condensation**

Dans cette voie de synthèse, il s'agit d'amener le métal au-dessus de son point d'ébullition (environ 2200°C) pour le vaporiser. Les vapeurs sont ensuite récupérées et condensées pour

former les particules métalliques. Jung *et al.* [JUN, 2006] ont amélioré la technique en mettant au point un nouveau système qui produit les nanoparticules à partir d'un petit appareil de chauffe en céramique (avec une zone de chauffe localisée). La figure I-17 représente la zone de chauffe en céramique.



**Figure I- 17 : Ceramic heater with local heating area [JUN, 2006]**

Avec ce dispositif, contrairement au four tubulaire (méthode classique), la montée en température et sa stabilisation (au point désiré) s'effectuent rapidement. Aussi, le refroidissement des aérosols produits avec ce dispositif est plus rapide grâce au système de chauffage localisé. Ainsi, cette méthode permet d'obtenir rapidement des nanoparticules par voie sèche.

### **III.2.1.1.2 Méthode d'ablation par laser**

Cette opération s'effectue en solution à partir d'une source métallique de volume plus important [COM, 2003]. L'efficacité de la méthode dépend de plusieurs paramètres tels que la durée des impulsions laser, la durée de l'ablation, le type de solution, la présence ou non de surfactants et la puissance du laser par unité de surface [KHL, 2010]. Ce dernier paramètre est le plus important car il conditionne la taille des nanoparticules. Une puissance trop élevée entrainera la formation de particules de tailles importantes. De ce fait, pour obtenir des nanoparticules de petite taille, il est nécessaire de régler la puissance juste au-dessus du seuil de claquage du laser [KHL, 2010]. On termine la synthèse des nanoparticules par une enduction de surfactants. Plus la concentration en surfactant est élevée, plus les nanoparticules sont de petites tailles [MAF, 2001]. Cette méthode a l'avantage de produire des colloïdes purs car elle n'utilise pas de réactifs chimiques [TSUJ, 2002].

### **III.2.1.2 Voie chimique**

Dans ce cas, les nanoparticules d'argent sont formées par la réduction d'un précurseur par un agent réducteur [KHL, 2010]. C'est la méthode la plus utilisée pour la préparation de suspensions colloïdales (aqueuses ou organiques) de nanoparticules d'argent. Les précurseurs (exemple : nitrate d'argent) et les agents réducteurs (exemple : borohydrides) sont mis en présence pour former des nanoparticules métalliques [TOL, 2010]. Plus l'agent réducteur est fort (cas du borohydride), plus les nanoparticules formées sont de petites dimensions [KHL, 2010].

Des stabilisateurs (exemple : citrate de sodium) [TOL, 2010] sont aussi utilisés dans le milieu réactionnel. Ils ont une fonction de répulsion électrostatique ou stérique, et évitent ainsi l'agglomération des nanoparticules [KHL, 2010].

Zhang *et al.* [ZHAY, 2008] ont aussi trouvé que des nanoparticules métalliques de petites tailles sont obtenues avec l'augmentation du rapport molaire de l'argent dans le milieu réactionnel.

### **III.2.2 Mécanisme antibactérien**

Dans le cas de fibres synthétiques, on peut incorporer l'argent en masse par un procédé d'extrusion [YEO, 2003]. Pendant l'utilisation de ces produits, l'argent diffuse vers la surface et forme des ions  $\text{Ag}^+$  en présence d'humidité [GAO, 2008], ions auxquels on attribue le mécanisme antibactérien de l'argent [PAL, 2010]. En pratique ces ions sont libérés suite à l'action du dioxygène dissous dans l'eau sur les nanoparticules d'Ag. Cette réaction est donnée par l'équation I-13 [DAM, 2007].



La figure I-18 décrit son mode d'action sur les bactéries. Dans un premier temps, ils réagissent avec la paroi et la membrane cellulaire des bactéries [SOND, 2004] en adhérant aux protéines contenues dans celles-ci [MUN, 2012]. Dans un second temps, ils remplacent certains oligoéléments nécessaires aux bactéries [SOND, 2004]. Une fois au sein des bactéries, ils interagissent avec leur génome pour bloquer le système de réplication (en

mettant leur ADN sous sa forme condensée) [FEN, 2000 ; KIMJ, 2007] et entraîner ainsi la mort des bactéries [RAI, 2009 ; DOW, 2001].

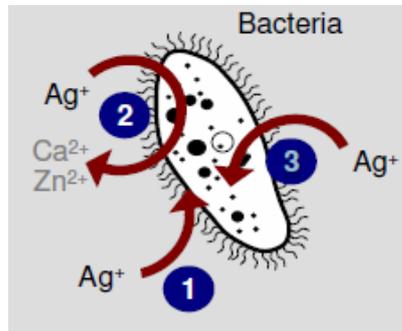


Figure I- 18 : Mécanisme antibactérien de l'argent sur une cellule bactérienne [HEIQ, 2008]

---

Nos travaux concernent l'apport de propriétés antibactériennes au PLA et sa valorisation sous forme de fibres textiles. Précédemment (**cf. chapitre I, partie II**), nous avons effectué un bref récapitulatif des agents antibactériens et des techniques de fonctionnalisation. Notre choix s'est porté sur l'apport de propriétés antibactériennes en masse par les charges inorganiques (ZnO et Ag) afin d'apporter des propriétés antibactériennes durables aux textiles. Dans la **partie II du chapitre I**, nous avons balayé les méthodes de synthèses, les différentes propriétés et surtout les mécanismes antibactériens énoncés dans la littérature sur ces deux nanocharges. Dans cette **partie IV (suivante) du chapitre I**, nous allons nous intéresser particulièrement au biopolymère utilisé (PLA), sa synthèse, son filage en voie fondu, les propriétés des filaments obtenus et aussi l'influence de l'ajout de nanocharges à ce polymère.

## **IV Poly(lactide) – PLA**

### IV.1 Synthèse du PLA

Le PLA est un biopolymère de la famille des polyesters aliphatiques. Il fût synthétisé pour la première fois par Pelouze en 1845. Cependant, il faudra attendre jusqu'en 1932 les travaux de

Carothers *et al.* [CAR, 1932]b pour l'obtention des premiers polymères de masses molaires plus importantes.

Le PLA est obtenu à partir de monomères L et/ou D de l'acide lactique. Ces monomères sont représentés sur la figure I-19.

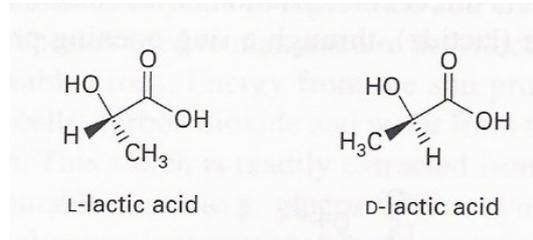


Figure I- 19 : Stéréo-isomères de l'acide lactique [FAR, 2005]i

Ces monomères proviennent majoritairement de ressources annuellement renouvelables telles que le maïs, la betterave etc...

Le processus de synthèse des monomères est illustré sur la figure I-20. Il se déroule de la manière suivante : les plantes consomment de l'eau et du dioxyde de carbone présents dans l'environnement et les transforment en amidon lors de la photosynthèse. Cet amidon est extrait et transformé en glucose (sucre) par hydrolyse enzymatique. Enfin, le sucre obtenu subit une étape de fermentation (présence de bactéries) pour donner l'acide lactique. Des études récentes ont montré qu'il était possible d'effectuer en même temps les opérations de saccharification et de fermentation [VAI, 2005], ce qui facilite encore la production d'acide lactique. La voie de production par fermentation conduit à l'obtention d'un stéréo-isomère majoritaire (exemple : 99,5% de L-Lactide et 0,5% de D-lactide) [PER, 2002].

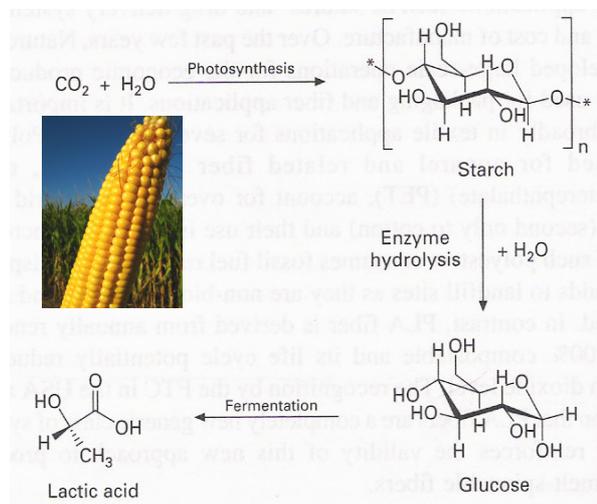
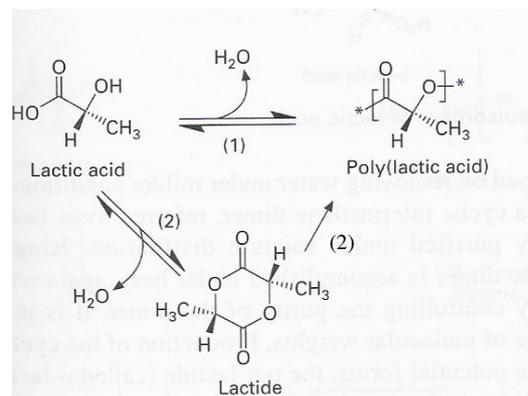


Figure I- 20 Procédé de formation de l'acide lactique à partir de ressources renouvelables [LUN, 1998]

Cependant, l'acide lactique peut être aussi synthétisé par voie chimique en utilisant des monomères issus de la pétrochimie. Dans ce cas, l'opération conduit à la formation d'un mélange racémique (50%/50%) de L et D-isomère [MAD, 2010].

Toutefois, la voie de synthèse par fermentation reste la plus utilisée car elle produit des monomères à partir de ressources biosourcées et garantie la formation sélective des stéréoisomères. De plus, la production s'effectue à faible température, ce qui représente un certain gain d'énergie et un coût de production plus faible [JOH, 2007].

L'acide lactique ainsi produit sera transformé (cf. figure I-21) en PLA par condensation directe selon la voie 1 ou par ouverture de cycle du lactide (dimère cyclique) selon la voie 2 [DRU, 2000]. La méthode par polymérisation par ouverture de cycle est la plus utilisée car permet obtention de PLA de hautes masses molaires [MAD, 2010].



**Figure I- 21. Voies de synthèse du PLA [DRU, 2000].**

## IV.2 Filaments de PLA- Propriétés

Les filaments de PLA peuvent être produits par différentes manières :

- filage par voie solvant,
- filage par voie fondue,
- filage par electrospinning pour réaliser des fibres ultrafines.

La fibre Ingeo<sup>®</sup> commercialisée par Natureworks est produite par voie fondue et est la plus connue.

Les propriétés décrites dans la suite, concernent principalement les filaments réalisés par voie fondue et suivi d'une opération d'étirage. Cette technique est respectueuse de l'environnement car exempt d'utilisation de solvant. De plus, elle est facile à mettre en œuvre en milieu industriel et présente une plus grande productivité comparée au filage en voie

solvant. Aussi, le filage en voie fondue suivi d'un étirage permet d'améliorer les propriétés mécaniques des filaments. Ce sera la voie de production utilisée lors de ces travaux pour la réalisation des filaments.

#### IV.2.1 Propriétés thermiques

La température de transition vitreuse du PLA est située entre 55 et 65°C ; celles de recristallisation et de fusion sont respectivement aux alentours de 110°C et 160-170°C. Les valeurs des transitions thermiques ( $T_g$ ,  $T_c$  et  $T_f$ ) et le taux de cristallinité peuvent être modifiés en fonction du taux d'étirage (TE) [CIC, 2002]a. En effet, une augmentation du TE entraîne une orientation des chaînes polymères au sein des filaments dans la direction de l'étirage. Ainsi l'alignement des chaînes augmente dans la zone amorphe et la cristallinité augmente [16] [CIC, 2002]b. Cicero *et al.* [CIC, 2002]b ont étudié le comportement de cristallisation de deux types de PLA (l'un linéaire et l'autre ramifié ; les deux ont une quantité de D-isomère de 4%) ; celui ramifié est obtenu par extrusion réactive du PLA avec un peroxyde. Ils ont trouvé que le taux de cristallinité augmente avec le taux d'étirage pour atteindre un maximum de 35% dans les deux cas (cf. figure I-22). On observe sur le graphique que la cristallisation du PLA ramifié s'effectue plus rapidement et atteint son maximum à TE=3 contrairement au PLA linéaire qui atteint son maximum à TE=5. Cette cristallisation plus rapide du PLA ramifié est due à sa plus grande cinétique de cristallisation [CIC, 2002]b.

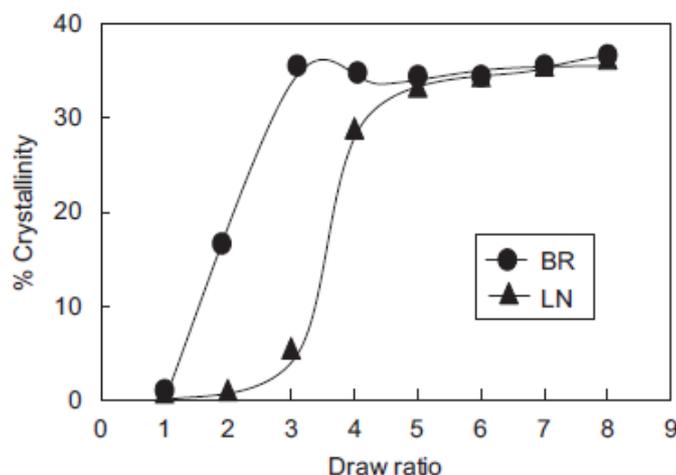


Figure I- 22 : Courbes taux de cristallinité-taux d'étirage d'un PLA linéaire et ramifié [CIC, 2002]b  
BR : Branched ; pour le PLA ramifié  
LN : Linear ; pour le PLA linéaire

▪ **Influence du taux de cristallinité sur la  $T_g$ ,  $T_c$  et le vieillissement du polymère**

L'augmentation de la cristallinité restreint le mouvement des chaînes du polymère ; ainsi, il faudra plus d'énergie pour passer de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Cicero *et al.* [CIC, 2002]a ont ainsi démontré l'augmentation de la  $T_g$  avec l'étirage. Yuan *et al.* [YUA, 2001] ont même observé une disparition totale de la transition vitreuse après filage. Ce qui démontre une diminution conséquente des zones amorphes caractérisées par la  $T_g$ .

Il peut avoir aussi une influence sur la  $T_c$ . Plus le taux de cristallinité est important, plus la température de cristallisation froide est faible [SCH, 2004]. En effet, dans ce cas, le système a besoin de moins d'énergie pour se cristalliser car les chaînes du polymère sont plus proches.

Enfin un PLA de faible taux de cristallinité aura un vieillissement plus rapide (dégradation des chaînes polymères) dans les conditions atmosphériques normales [CEL, 1992 ; CAI, 1996] qu'un autre plus cristallin. En effet, la vitesse de dégradation des polymères est plus élevée dans les zones amorphes que dans les zones plus cristallines [MER, 1996]d.

**IV.2.2 Propriétés mécaniques**

Les fibres de PLA sont très rigides à température ambiante, ceci peut constituer une limite aux techniques de fabrication textile. Cependant, leur comportement mécanique est comparable à celui d'autres fibres textiles (cf. figure I-23). La ténacité représente la résistance en cN/Text, rapport de la force (cN) sur le titre (Text ou encore la masse en g pour 1 km de matière) du matériau ; on fait ainsi abstraction de la grosseur (titre) des fibres ; ce qui permet une comparaison des différentes fibres.

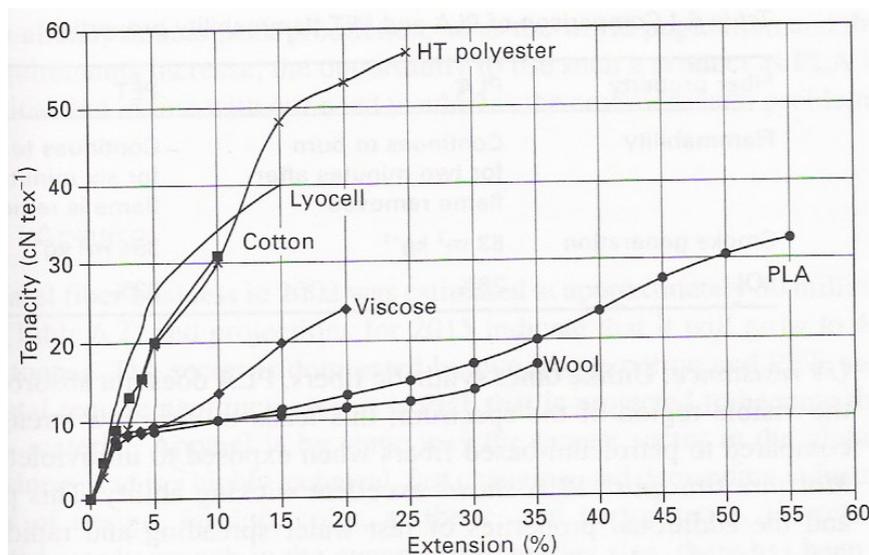


Figure I- 23: Courbes de Ténacité – Allongement des fibres de PLA et autres [FAR, 2005]b

A un taux d'allongement d'environ 2%, le module initial des fibres de PLA est similaire à d'autres fibres textiles.

Sa limite d'élasticité est très marquée, les fibres s'étirent plus facilement une fois cette limite dépassée. C'est le cas aussi de la laine, cependant le PLA peut s'étirer de manière plus importante. Ici, sa ténacité maximale (au taux d'allongement optimal) est d'environ 32-36 cN/Tex. Cette valeur est au dessus de la ténacité de certaines fibres naturelles (laine ou coton) et fibre artificielle (viscose).

Les propriétés mécaniques des filaments sont dépendantes de la masse molaire et du degré de pureté optique (proportion en stéréo-isomères) du PLA, mais aussi des conditions de filage.

Plus la masse molaire est élevée, meilleures sont les propriétés mécaniques des filaments [SCH, 2004 ; YUA, 2001]. En effet, les polymères de hautes masses molaires même s'ils sont dégradés lors de l'extrusion, restent néanmoins à la fin du procédé avec des masses molaires correctes.

Selon le type de PLA (proportion en stéréoisomère), l'augmentation des propriétés mécaniques est plus ou moins limitée en fonction de l'étirage. En effet, une proportion de L-lactide importante entraîne une cristallisation plus rapide du matériau. Ainsi, les meilleures propriétés mécaniques seront atteintes à des taux d'étirage moins élevés. L'effet de réorganisation des chaînes polymères suite à l'augmentation du taux d'étirage étant similaires à celui de l'augmentation de la vitesse de production (cas du filage à haute vitesse), nous pouvons corroborer les affirmations ci-dessus par les études réalisées par Schmack *et al.* (1999, 2001) [SCH, 1999]a&b. Ils ont trouvé que pour un PLA composé de L-lactide (92%) et meso-lactide (8%), les propriétés mécaniques des filaments augmentent jusqu'à une vitesse de filage de 4000 m/min. En revanche pour un PLA comportant 99,3% de L-lactide et seulement 0,7% de D-Lactide, les propriétés mécaniques des filaments n'augmentent que jusqu'à 2500 m/min.

Aussi, les traitements thermiques appliqués aux rouleaux d'étirage permettent d'aider à la réorganisation/orientation des chaînes du polymère et ainsi favoriser la cristallisation.

L'augmentation du taux d'étirage permet aussi d'améliorer les propriétés mécaniques. Yuan *et al.* [YUA, 2001] ont ainsi rapporté que le module de Young des filaments de PLA non-étirés de valeurs 1,2 et 2,4 GPa sont passées respectivement à 3,6 et 5,4 GPa après étirage. Aussi, les contraintes à la rupture ont suivi la même tendance, elles sont passées de 42 et 103 MPa avant étirage à 300 et 600 MPa après étirage. Schmack *et al.* [SCH, 1999]a ont

aussi rapporté (cf. figure I-24) une augmentation de la contrainte à la rupture en fonction du taux d'étirage. Le PLA utilisé comportait 8% de D-isomère, la vitesse du premier rouleau était fixée à 200 m/min et les températures du premier et du second rouleau étaient respectivement de 65°C et 110°C.

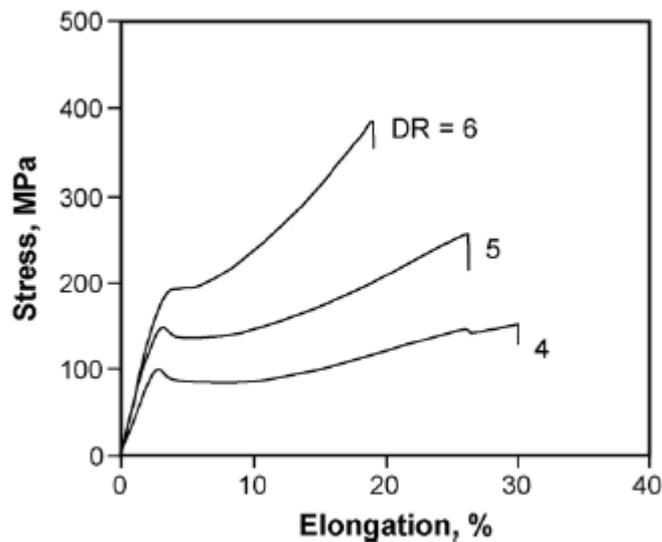


Figure I- 24 : Courbe contrainte-allongement du PLA [SCH, 1999]a  
DR= Draw Ratio, taux d'étirage en français

### IV.3 Dégradation du PLA lors de l'extrusion

L'extrusion est une technique qui exerce des contraintes thermique (température) et mécanique (cisaillement) sur le polymère lors de sa mise en œuvre. Ces contraintes vont induire la dégradation du matériau. Le PLA est particulièrement sensible à ce phénomène car il possède des liaisons facilement clivables [MAD, 2010 ; MER, 1996a].

Toute dégradation de polymère commence par la scission des chaînes à un endroit quelconque [MER, 1996a]. Celle-ci entraîne la diminution de la masse molaire et l'altération des propriétés du matériau.

Selon Sodergard et Stold [SOD, 2002], la dégradation thermique du PLA est due à plusieurs facteurs tels que :

- l'hydrolyse par les traces d'eau résiduelles,
- la dépolymérisation de type « zipper-like »,
- la dégradation thermo-oxydante : scission aléatoire des chaînes principales,
- les réactions de trans-estérification inter-moléculaires,
- les réactions de trans-estérification intra-moléculaires.

De ce fait, il est important de diminuer de manière significative toutes traces d'eau avant la mise en œuvre du polymère et d'appliquer des températures de mise en œuvre correctes et peu élevées pour diminuer la dégradation du polymère lors de sa mise en œuvre.

#### IV.4 Influence de l'ajout de nanocharges

Les nanocharges sont souvent incorporées au PLA pour améliorer ses propriétés thermiques, mécaniques et de barrières. Les nanocharges, contrairement aux microcharges peuvent améliorer les propriétés des matériaux avec un faible taux de charge du fait de leurs surfaces spécifiques plus importantes [LIML, 2008]. Plusieurs nanocharges ont déjà été utilisées pour renforcer le PLA. Parmi elles, les feuillets de silicates ont été largement étudiés tant en recherche académique qu'industrielle. Ces feuillets augmentent les propriétés mécaniques, de barrière aux gaz et de retard au feu du PLA ; de plus ils accélèrent sa biodégradation [RAY, 2005a ; YUL, 2006 ; MOH, 2000 ; PAN, 2005].

Pluta [PLU, 2006] a rapporté une diminution de la masse molaire du PLA dans un nanocomposite PLA/silicates organomodifiés pour différents temps de séjour dans le malaxeur. Une réduction similaire de masse molaire a été rapportée par Ray et Okamoto [RAY, 2003] sur des mélanges PLA/silicates organomodifiés. Ces dégradations sont attribuées aux taux de cisaillement élevés lors de la mise en œuvre et à la présence de groupements hydroxyles sur les sels modifiés. Ceux-ci provoqueraient l'hydrolyse du PLA ou des réactions de trans-estérification lors de sa mise en œuvre à température élevée ou à un long temps de séjour dans le dispositif de mélange (malaxeur et extrudeuse). Ainsi, l'augmentation du temps de séjour peut conduire à une forte dégradation du polymère et ainsi mettre en mal les améliorations de propriétés escomptées lors de l'ajout de certaines nanocharges [ALT, 2004].

Il est aussi important d'assurer une bonne dispersion des nanocharges dans la matrice. En effet, une bonne dispersion des nanocharges est souvent associée à une meilleure stabilité thermique [DEM, 2006].

En définitive, pour la mise en œuvre de nanocomposites de PLA, il faut bien choisir les températures de mise en œuvre, le temps de séjour dans les dispositifs de mise en œuvre et aussi assurer la bonne dispersion des nanocharges dans la matrice.



**CHAPITRE II**  
**ETUDE DES NANOCOMPOSITES**  
**MISE EN ŒUVRE ET CARACTERISATIONS**



## CHAPITRE II : Etude des nanocomposites – Mise en œuvre et caractérisations

### I Préparation des mélanges

#### I.1 Matières premières

##### I.1.1 Polymères

###### I.1.1.1 Poly(lactide) - PLA

Le PLA est un polymère de la famille des polyesters. Il est constitué de chaînes aliphatiques dont la formule semi-développée est donnée sur la figure II-1.

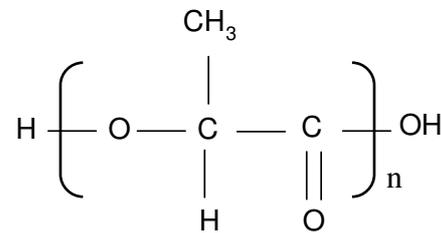


Figure II- 1 : Formule semi-développée du PLA

Deux grades de PLA ont été fournis par NatureWorks. Il s'agit des références PLA 6201D et PLA 6202D qui seront notées respectivement PLA1 et PLA2. Les caractéristiques des deux PLA sont données dans le tableau II-1.

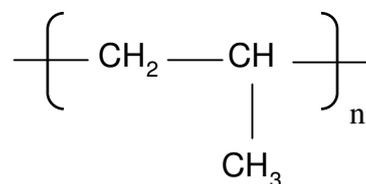
Tableau II- 1: Principales caractéristiques des deux grades de PLA utilisés

	PLA 1	PLA 2
Référence	6201D	6202D
Masse molaire (g/mol) - Mn	55 000	44 900
D-isomère (%)	1,4	2
Indice de polymolécularité	1,9	1,9

Le PLA1 a une masse molaire plus importante que le PLA2. Cependant, sa quantité de D-isomère est relativement faible par rapport au second mais pas assez importante pour induire des changements rhéologiques significatifs pour le second polymère. L'indice de polymolécularité des deux polymères est relativement faible, ce qui indique une faible distribution de la masse molaire des chaînes polymères.

### **I.1.1.2 Poly(propylène) - PP**

Le PP est une polyoléfine qui résulte de la polymérisation des monomères de propylène. Sa formule semi-développée est donnée sur la figure II-2.



**Figure II- 2: Formule semi-développée du PP**

L'utilisation d'un second polymère lors de cette étude a pour objectif de comprendre l'influence de la matrice utilisée sur les propriétés antibactériennes apportées aux nanocomposites par les nanocharges de ZnO (particulièrement celles non traitées, notées ZnO<sub>NT</sub>).

Le PP a été choisi de par la diversité de ses domaines d'applications et du fait de sa nature chimique différente du PLA. De plus, il est aisément filable en voie fondue.

Le PP isotactique utilisé a été fourni par la société Dow Chemical sous la référence DOWH777-25R.

## **I.1.2 Charges**

### **I.1.2.1 Nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO)**

Lors des expériences, deux types de nanoparticules de ZnO ont été utilisés. L'un noté ZnO<sub>NT</sub> (Non Traité) est pure et sans traitement de surface ; l'autre noté ZnO<sub>T</sub> (Traité) a subi un traitement

chimique de surface pour le rendre hydrophobe. Ces nanocharges ont été fournies par Umicore Zinc Chemical sous les références Zano<sup>®</sup> 20 (ZnO<sub>NT</sub>) et Zano<sup>®</sup> 20 plus (ZnO<sub>T</sub>).

Le triéthoxycaprylsilane est utilisé pour réaliser un traitement de surface sur les nanoparticules de ZnO. Il réagit très rapidement en présence d'humidité pour former le silanol (molécule présentant des liaisons Si-OH). La présence de groupements hydroxyles (OH) en surface des oxydes métalliques est bien connue, ces derniers forment des liaisons covalentes avec les molécules d'alkoxysilanes [GRAS, 2003]. Les silanols précédemment formés peuvent se lier entre eux lors d'une première réaction de condensation, puis venir se greffer aux groupements OH situés sur le ZnO lors d'une seconde réaction de condensation. Aussi, les silanols peuvent se greffer directement sur le ZnO, puis se lier entre eux par la suite. Toutefois, à la fin de la réaction tous les groupements éthoxy (présents sur le triéthoxycaprylsilane) sont substitués et les groupements caprylsilyl sont réticulés en surface du ZnO pour former un enduit stable même à faible pH. Les longues chaînes alkyles sur les greffons rendent hydrophobe la surface des nanocharges. Ainsi, elles se dispersent mieux dans les polymères apolaire ou faiblement polaire.

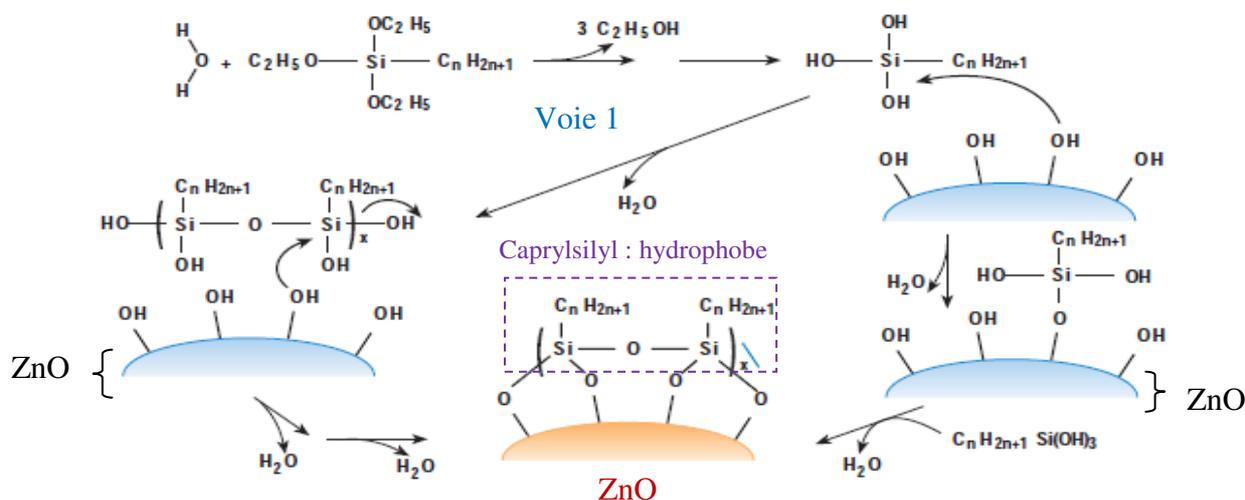


Figure II- 3 : Traitement de surface du ZnO par le triéthoxycaprylsilane [18].

▪ **ZnO<sub>NT</sub>**

Les caractéristiques des nanoparticules sont données dans le tableau II-2.

**Tableau II- 2: Principales caractéristiques du ZnO<sub>NT</sub> [17]**

<b>Propriété</b>	<b>Spécification</b>
Apparence	Poudre blanche
Surface spécifique	25-35 m <sup>2</sup> /g
Taille des nanoparticules	30 nm
Pourcentage massique de pureté en ZnO	99,5 %

▪ **ZnO<sub>T</sub>**

Les caractéristiques des nanoparticules de ZnO<sub>T</sub> sont données dans le tableau II-3.

**Tableau II- 3 : Principales caractéristiques du ZnO<sub>T</sub> [17]**

<b>Propriété</b>	<b>Spécification</b>
Apparence	Poudre blanche
Surface spécifique, avant traitement de surface	25-35 m <sup>2</sup> /g
Taille des nanoparticules	30 nm
Pourcentage massique de pureté en ZnO	96,2 %

**I.1.2.2 Nanoparticules d'argent (Ag)**

Les nanoparticules d'argent ont été fournies par IOLITEC Nanomaterials sous la référence NM-00-23-HD. Ses caractéristiques sont données dans le tableau II-4.

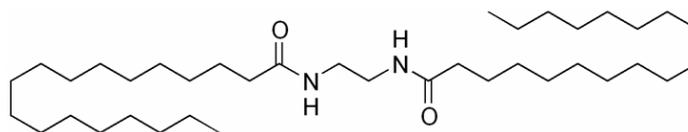
**Tableau II- 4: Principales caractéristiques des nanoparticules d'argent [19]**

<b>Propriété</b>	<b>Spécification</b>
Apparence	Poudre gris foncée
Surface spécifique	30-50 m <sup>2</sup> /g
Taille des nanoparticules	35 nm
Pourcentage massique de pureté (%)	99,5 %

**I.1.3 Additif : Ethylène Bis Stéaramide (EBS)**

L'éthylène bis stéaramide (cf. figure II-4) est un agent lubrifiant [MURP, 2000]. Il améliore la mise en œuvre des polymères composites en modifiant la viscosité et en jouant sur les énergies de surface entre les deux phases pour améliorer leur compatibilité et faciliter la dispersion des charges [MURP, 2000]. Ses températures de fusion d'environ 145°C et de

décomposition/dégradation d'environ 260°C permettent son utilisation dans la mise en œuvre du PLA qui s'effectue à des températures plus basses.



**Figure II- 4: Formule semi-développée de l'EBS**

## I.2 Mise en œuvre des mélanges par voie fondue

Les nanoparticules ont été dispersées par extrusion (voie fondue) dans les polymères ; les deux types de ZnO (traité et non traité) et/ou l'Ag dans le PLA et le ZnO<sub>NT</sub> dans le PP. Cette technique de mise en œuvre est couramment utilisée en industrie.

Avant la réalisation des nanocomposites, le PLA et les différentes charges sont préalablement étuvés à 80°C pendant 12 heures. Cette température est au-dessus de la T<sub>g</sub> du PLA (située à environ 60°C) pour faciliter le mouvement des chaînes macromoléculaires et permettre l'évacuation des molécules d'eau.

Lors des expériences, deux extrudeuses ont été utilisées. Dans la suite, chacune d'elle sera présentée en fonction des polymères et des nanocomposites réalisés.

### I.2.1 Nanocomposites réalisés avec le PLA1

Ces nanocomposites ont été mis en œuvre à l'aide de l'extrudeuse bi-vis co-rotative Thermo Prism PTW-16 de Thermo Haake (cf. figure II-5).



**Figure II- 5: Image de l'extrudeuse bi-vis co-rotative Thermo Prism PTW-16 de Thermo Haake**

Elle comporte quatre zones d'alimentation dont une principale et trois secondaires. Seule la voie principale est utilisée pour introduire le mélange (polymère et nanocharges) dans les proportions souhaitées. Dans le mélange, le polymère et les nanocharges sont respectivement sous forme de granulés et de poudre. L'une des caractéristiques les plus importantes d'une extrudeuse est son profil de vis. Celle-ci possède des vis de 400 mm de longueur et 16 mm de diamètre, ce qui correspond à un rapport L/D (Longueur/Diamètre) de 25. En outre, elle possède cinq zones de chauffe dont les températures peuvent être réglées de manière indépendante. Le choix de ces températures s'effectue en fonction de la viscosité et de la nature du polymère. Une fois les températures (cf. tableau II-5) et la vitesse de rotation des vis (100 tours/min) fixées, le mélange est introduit par la trémie d'alimentation dans la voie principale. Ensuite, il est transporté, cisailé et compressé jusqu'à une tête de filière composée d'un trou de 2 mm de diamètre. Le jonc ou « monofilament » obtenu est par la suite transporté par un tapis roulant et soumis à un flux d'air pour faciliter le refroidissement et l'étape ultérieure de granulation. Les granulés ainsi produits serviront à la réalisation de fils multifilamentaires. Le procédé global d'extrusion est présenté sur la figure II-6.

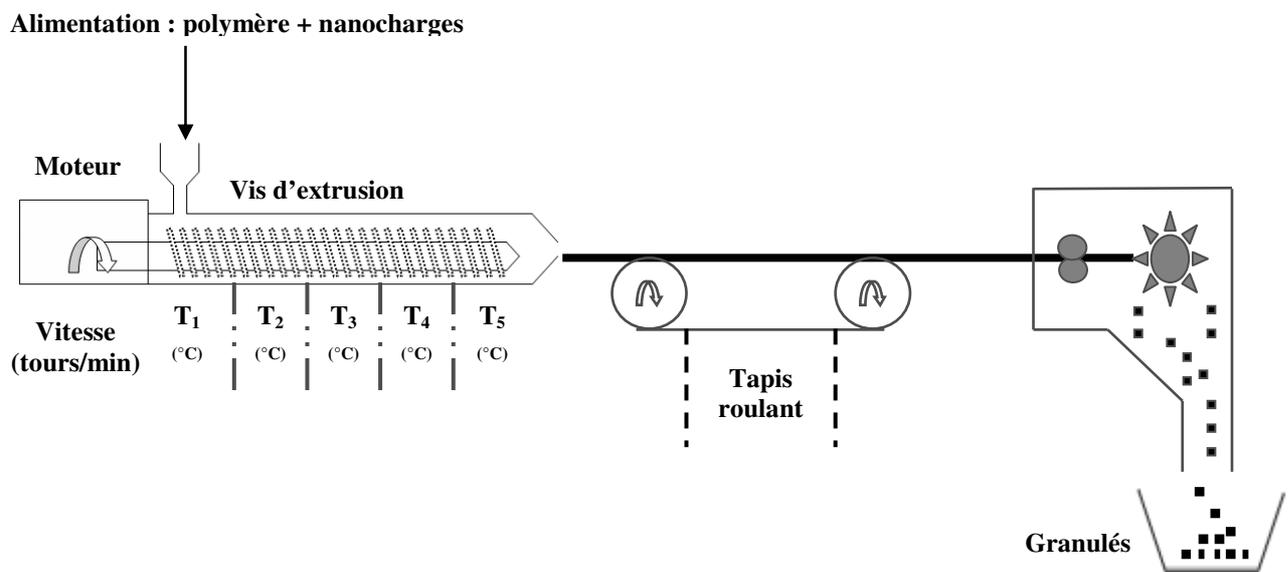


Figure II- 6 : Procédé d'extrusion du Thermo Prism PTW-16

Le tableau II-5 reprend les températures appliquées sur les cinq zones de chauffe.

**Tableau II- 5: Températures appliquées sur l'extrudeuse Thermo Prism PTW-16**

	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	T <sub>5</sub> (°C)
PLA1/ZnO <sub>NT</sub> (< 3 %)	140	170	175	180	190
PLA1/3 % ZnO <sub>NT</sub>	130	160	165	170	180

Les températures appliquées à l'extrudeuse ont été légèrement baissées pour le mélange PLA1/3 % ZnO<sub>NT</sub>. En effet, le mélange était trop fluide et le jonc résultant très cassant.

### **I.2.2 Nanocomposites réalisés avec le PLA2 et PP**

Ces nanocomposites ont été réalisés avec l'extrudeuse bi-vis co-rotative Lietritz type ZSE (cf. figure II-7).



**Figure II- 7: Image de l'extrudeuse bi-vis co-rotative Lietritz type ZSE**

Pour ces mélanges réalisés en second lieu, nous avons choisi de travailler avec l'extrudeuse Lietritz car elle a une capacité de production plus importante. Elle est dotée d'une vis de 720 mm de longueur (L) et 18 mm de diamètre (D), ce qui correspond à une valeur du rapport L/D de 40. Les températures sont appliquées aux polymères à travers huit zones de chauffe.

Le polymère et la quantité de nanocharges souhaitée sont mélangés dans un turbomixeur à 1000 rpm (rotations/min) pendant 2 minutes. L'objectif est de répartir les nanocharges à la surface des granules de polymère vierge, et ainsi assurer une répartition homogène de la quantité de charge sur les joncs des nanocomposites produits. Les granules recouverts de nanocharges sont introduits dans l'extrudeuse à travers une trémie couplée à une doseuse gravimétrique. La suite de la procédure d'extrusion (mélange, cisaillement, compression,

formation du jonc, refroidissement et granulation) est semblable à celle décrite dans le cas de l'extrudeuse Thermo Prism PTW-16.

Les températures appliquées aux huit zones de chauffe pour chaque composition sont données dans le tableau II-6.

**Tableau II- 6: Profils de température de l'extrudeuse lors de l'élaboration des mélanges**

	<b>T<sub>1</sub></b> (°C)	<b>T<sub>2</sub></b> (°C)	<b>T<sub>3</sub></b> (°C)	<b>T<sub>4</sub></b> (°C)	<b>T<sub>5</sub></b> (°C)	<b>T<sub>6</sub></b> (°C)	<b>T<sub>7</sub></b> (°C)	<b>T<sub>8</sub></b> (°C)
<b>PLA2/ZnO<sub>T</sub> &amp; PLA2/Ag</b>	190	195	200	200	200	200	200	195
<b>PLA2/ZnO<sub>NT</sub></b>	180	190	200	195	195	195	190	190
<b>PP/ZnO<sub>NT</sub></b>	175	195	200	200	200	200	200	200

Ici aussi, les températures appliquées dans le cas des nanocomposites PLA/ZnO<sub>NT</sub> sont plus basses afin de prévenir la dégradation du PLA.

### I.3 Méthodes de caractérisation

#### **I.3.1 Analyse rhéologique – Mesure de l'indice de fluidité**

L'indice de fluidité à l'état fondu, encore appelé Melt Flow Index (MFI) est utilisé afin de caractériser la fluidité de l'écoulement des polymères ou des mélanges (polymère/charges) à une température et sous un poids déterminés. Plus sa valeur est importante, plus la matière est fluide.

L'appareil utilisé lors des essais est le Melt Flow Tester (Thermo-Haake). La température d'essai a été choisie en fonction de la nature chimique des polymères. Le poids appliqué a été fixé selon la norme ISO 1133 et est égal à 2,16 kg. Cet appareil (cf. figure II-8) est équipé d'un thermocouple, d'un piston relié à la masse et d'une filière de 2 mm de diamètre. Il est connecté à un ordinateur qui utilise un logiciel pour collecter les informations et calculer l'indice de fluidité. Le principe de mesure est le suivant :

- préchauffage du four et du piston pendant 4 minutes,
- insertion de 7 g de granulés dans le four,
- préchauffage de 3 minutes pour amener les granulés à l'état fondu,
- début de la mesure par la descente du piston sous la masse,

- découpe du jonc obtenu (toutes les 15 secondes) sous la filière à l'aide d'un couteau automatisé,
- pesée individuelle des joncs coupés,
- traitement informatique des données et calcul du MFI en g/10 min.

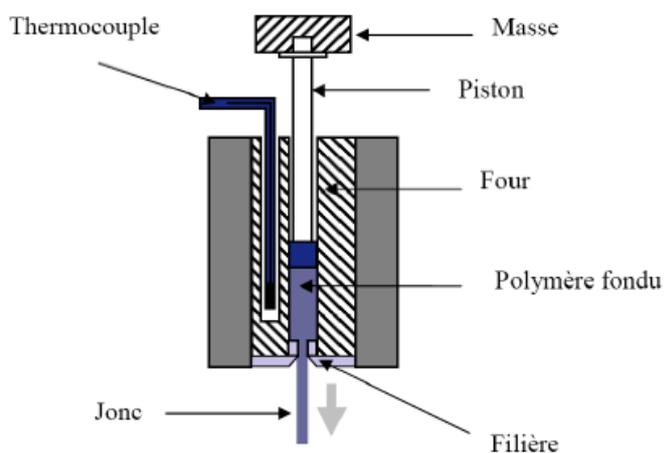


Figure II- 8: Dispositif du Melt Flow Tester (Thermo-Haake) pour la mesure de l'indice de fluidité

### **I.3.2 Caractérisation thermique**

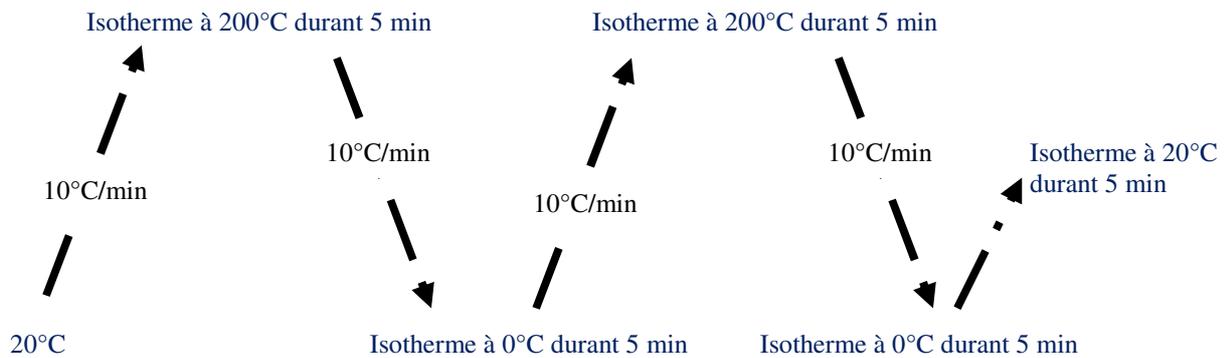
#### **I.3.2.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'ATG est utilisée pour évaluer la dégradation thermique des matériaux (ici polymères et/ou nanocomposites). La stabilité thermique des échantillons est évaluée en mode dynamique en utilisant l'appareil TA 2050 Instruments. L'ATG est pilotée à l'aide du logiciel TA Universal Analysis. Un échantillon de masse  $10 \pm 0,5$  mg (granulés) ou  $5 \pm 0,2$  mg (filaments) est placé dans une nacelle de platine. Ensuite, sa perte de masse est suivie en fonction de la montée en température de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $650^{\circ}\text{C}$  avec une rampe fixe de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Les mesures ont été réalisées sous un flux d'azote de 50 ml/min.

#### **I.3.2.2 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)**

L'analyse DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique employée pour déterminer les transitions thermiques sur les matériaux polymères. Au laboratoire, nous utilisons l'appareil TA 2910 Instruments. L'appareil comprend un système de refroidissement

mécanique par compression de gaz qui permet de contrôler le refroidissement de l'atmosphère du four. Il est piloté à l'aide du logiciel TA Universal Analysis. Les essais sont réalisés sous flux d'azote (50 ml/l) constant et la rampe des vitesses de montée et descente en température est fixée à 10°C/min. Pour chaque échantillon, les analyses ont été effectuées sur deux cycles de chauffe et de refroidissement successifs (cf. figure II-9).



**Figure II- 9: Profil de température lors de l'analyse DSC**

D'une manière générale pendant l'analyse DSC, lors de la phase de montée en température, différentes valeurs de transitions thermiques peuvent être déterminées.

- La température de transition vitreuse ( $T_g$ ),
- Les températures de cristallisation froide ( $T_c$ ), de fusion ( $T_f$ ) relevées au maximum des pics correspondants sur la courbe DSC.
- Les enthalpies de cristallisation froide ( $\Delta H_c$ ) et de fusion ( $\Delta H_f$ ) correspondants aux aires sous les pics sur la courbe DSC. Ces valeurs serviront au calcul du taux de cristallinité ( $\chi_c$ ) du polymère (cf. équations II-1 et II-2).

Quant à la phase de refroidissement, elle permet de vérifier l'apparition ou le déplacement d'éventuels pics de recristallisation du polymère.

Lors de l'analyse des granulés, les caractéristiques ci-dessus sont relevées sur le second cycle, le premier ayant servi à effacer l'histoire thermique de l'échantillon.

Lors de l'analyse sur les filaments, elles sont relevées directement sur le premier cycle de chauffe. En effet, les filaments sont utilisés directement sans autre opération de traitement thermique afin de produire les structures textiles. De ce fait, ce sont les valeurs mesurées sur le premier cycle de chauffe qui sont plus représentatives des paramètres étudiés.

Les échantillons d'une masse d'environ  $10 \pm 0,5$  mg (granulés) et  $5 \pm 0,2$  mg (filaments) sont placés dans des creusets en aluminium fermés par des couvercles percés. L'ensemble est serti. Un second creuset vide avec un couvercle percé et non serti sert de référence. Les deux creusets sont placés dans la cellule de mesure et l'enregistrement des courbes commence avec le logiciel TA.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0(1-Q)} \times 100 \quad \text{Equation II- 1}$$

Où  $\Delta H_f$  est l'enthalpie apparente de fusion du polymère,  $\Delta H_f^0$  est la valeur de l'enthalpie de fusion du polymère 100% cristallin et  $Q$  la proportion pondérale de nanocharges.

Un pic de cristallisation froide apparait généralement lors de la phase de chauffe du PLA. Celui-ci est dû à sa lente cinétique de cristallisation froide. Arnoult *et al.* [ARN, 2007] proposent dans ce cas de calculer le taux de cristallinité avec la formule ci-dessous :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0(1-Q)} \times 100 \quad \text{Equation II- 2}$$

Où  $\Delta H_c$  est l'enthalpie de cristallisation froide du polymère

Les valeurs des enthalpies de fusion des polymères 100% cristallin sont respectivement de 93,6 J/g pour le PLA [FIS, 1973] et de 148 J/g pour le PP [20].

### **I.3.3 Caractérisation de la masse molaire**

La détermination de la masse molaire des granulés de PLA et de ses nanocomposites est réalisée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Cette analyse a été réalisée uniquement sur les nanocomposites de PLA1, c'est-à-dire le premier mélange. Elle n'a pas été utilisée pour les autres nanocomposites afin de protéger les colonnes de mesure d'éventuelles dégradations liées aux résidus de nanocharges.

Le protocole de l'analyse est décrit dans la suite :

Les granulés de PLA ou les nanocomposites sont dissous dans du chloroforme. Cette étape est suivie d'une centrifugation pour séparer les nanoparticules de ZnO afin de protéger la colonne de mesure. Les résidus catalytiques sont enlevés par extraction liquide-liquide à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/l. Le PLA est ensuite récupéré par précipitation dans un excès d'heptane. Après filtration et séchage, des solutions de PLA sont préparées dans du THF (tétrahydrofurane) avec une proportion de 10 mg dans 5 ml de solution. L'analyse SEC est réalisée à 35°C en utilisant un chromatographe liquide de Polymer Laboratories (PL) équipé d'un PL-DG 802 pour le dégazage, une pompe HPLC 1120 (débit : 1 ml/min), un détecteur à indice de réfraction PL-R1 et 4 colonnes : une colonne de grade gel PL 10 µm (50 × 7,5 mm<sup>2</sup>) et trois colonnes gel PL 10 µm mixed-B (300 × 7,5 mm<sup>2</sup>). Les masses molaires sont calculées en référence à la courbe de calibration universelle relative au PS (polystyrène) standard, et en utilisant l'équation II-3, celle de Kuhn–Mark–Houwink pour le PLA dans le THF:

$$M_n(\text{PLA}) = 0.4055 \times M_n(\text{PS})^{1.0486}.$$

**Equation II- 3**

### **I.3.4 Caractérisation de la structure cristalline du ZnO**

L'analyse de la cristallinité des deux types de ZnO a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX) sur un diffractomètre D8 Bruker advance (ZXS). La radiation utilisée est la K<sub>α</sub> du cuivre (λ = 0,15406 nm). Les spectres de diffraction sont réalisés pour les valeurs de 2θ comprises entre 10° et 80° à une vitesse de balayage de 0,02° et un intervalle de temps de 2 s.

## **II Caractérisation des propriétés des nanocharges, des polymères et des nanocomposites**

Avant d'entamer les études sur le comportement des polymères et des nanocomposites. Nous allons vérifier la pureté et le type de structure cristalline des deux types de ZnO.

## II.1 Propriétés des nanocharges de ZnO

### II.1.1 Structure cristalline des deux types de ZnO

Les analyses de diffraction des rayons X (DRX) réalisées sur les nanocharges (poudre) de  $\text{ZnO}_{\text{NT}}$  et de  $\text{ZnO}_{\text{T}}$  ont donné les courbes de diffraction présentées sur la figure II-10.

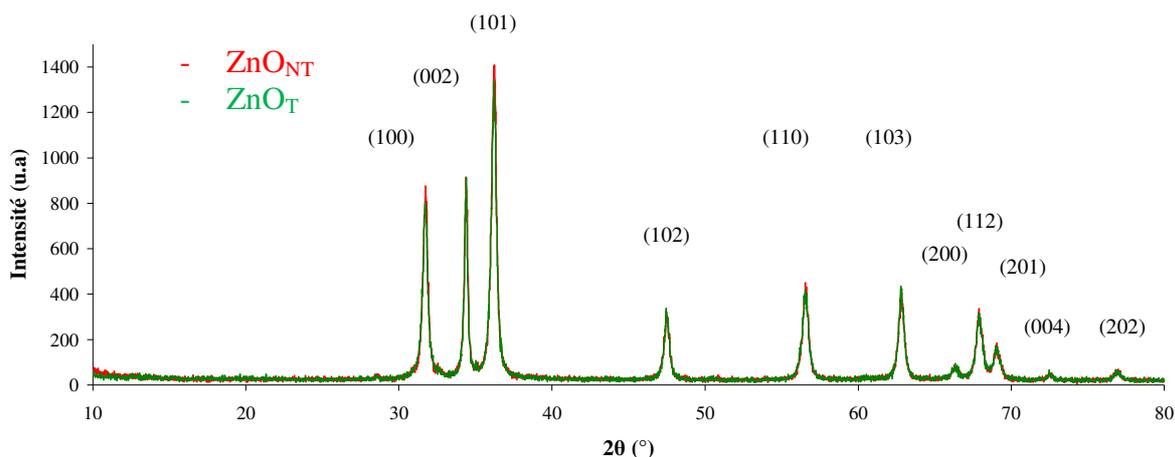


Figure II- 10: Diffractogrammes DRX sur les poudres (nanocharges) de  $\text{ZnO}_{\text{NT}}$  et  $\text{ZnO}_{\text{T}}$

Les courbes de diffraction des deux types de ZnO montrent que nous avons bien une structure würtzite du ZnO dans les deux cas. En effet, la répartition des pics d'intensité est cohérente avec celle de la carte standard pour les cristaux hexagonaux du ZnO [MAE, 2006 ; YANZ, 2010]. L'absence d'impuretés témoigne également de la pureté de ces phases cristallines.

Les pics de diffraction du  $\text{ZnO}_{\text{NT}}$  sont très légèrement supérieurs à ceux du  $\text{ZnO}_{\text{T}}$ . Ceci peut être dû à une orientation préférentielle du  $\text{ZnO}_{\text{NT}}$  suivant l'axe de diffraction ou juste un artefact, ce qui arrive souvent lors d'analyse le DRX sur des poudres. Etant donnée la très faible différence entre les pics, cette légère augmentation des pics serait plutôt un artefact. Tang *et al.* [TAN, 2006] ont déjà étudié l'influence de greffage de molécules à la surface du ZnO sur sa structure cristalline. Ils ont aussi trouvé que ce traitement n'affectait pas la structure cristalline des nanocharges.

### II.1.2 Température de dégradation des deux types de ZnO

L'analyse thermogravimétrique sur le ZnO<sub>NT</sub> (cf. figure II-11) montre très peu de dégradation, environ 0,6% de perte de masse. Ceci est certainement dû à l'humidité résiduelle dans l'échantillon. Le ZnO<sub>NT</sub> présente une excellente stabilité thermique jusqu'à 650°C (température limite de la procédure ATG utilisée lors des études). La dégradation du ZnO<sub>T</sub> (cf. figure II-11) commence au delà de 200°C et continue progressivement jusqu'aux alentours de 500°C, avec une perte de masse d'environ 2%. Cette perte de masse plus importante est due à la dégradation des molécules de triéthoxycaprylsilane présentes en surface du ZnO<sub>T</sub>.

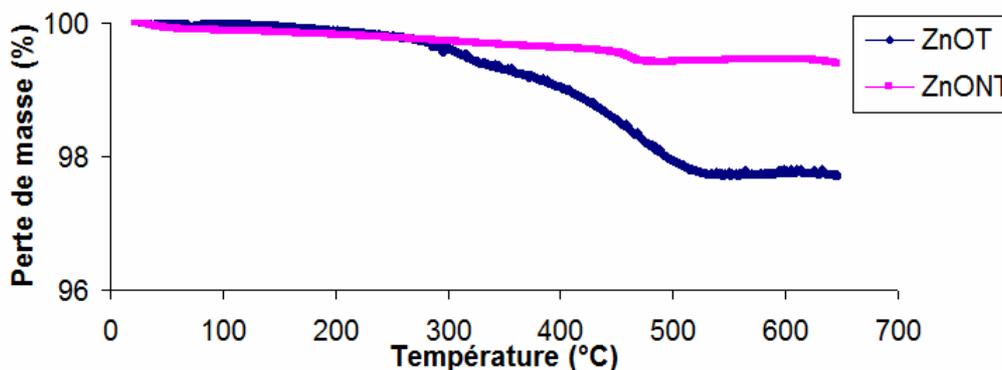


Figure II- 11: Dégradation thermique des deux types de ZnO

## II.2 Propriétés du PLA1 et des nanocomposites avec le ZnO<sub>NT</sub>

### II.2.1 Indice de fluidité

La figure II-12 présente les valeurs de l'indice de fluidité du PLA1, du PLA1 extrudé (noté PLA1E) et des nanocomposites à différentes températures. Lorsque la valeur de l'indice de fluidité est très élevée à une température donnée, celle-ci est diminuée et la mesure est refaite. Ces analyses sont réalisées afin de pouvoir déterminer un profil de température adéquat lors des essais de filage dans le **chapitre III**.

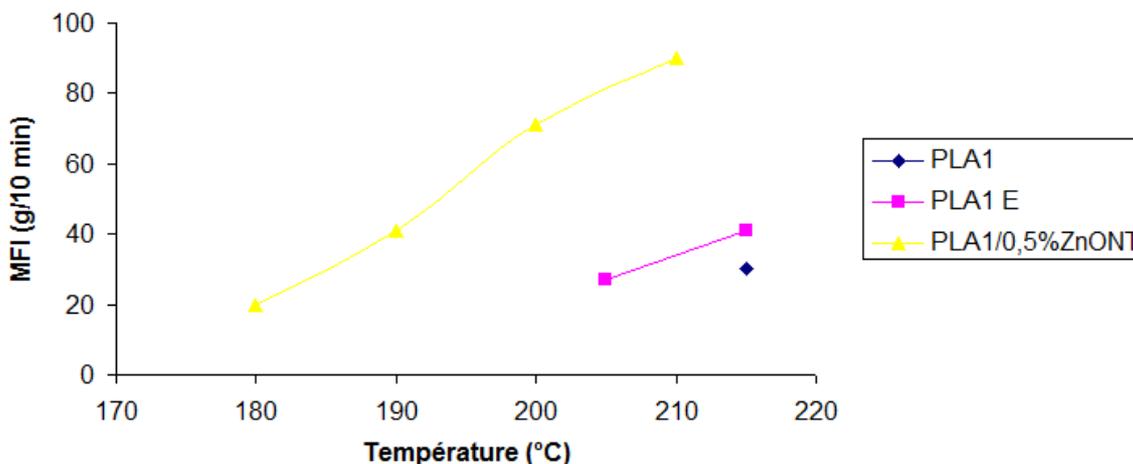


Figure II- 12: Indice de fluidité du PLA1, PLA1E et PLA1/0,5 % ZnO<sub>NT</sub>

A température égale (soit 215°C), l'indice de fluidité du PLA1 en sortie de sac est inférieur à celui du PLA1E, donc l'écoulement du polymère est beaucoup plus important dans le second cas. Ceci se justifie par la dégradation et la diminution de la masse molaire (cf. **paragraphe II.2.2**) du PLA1 lors de l'extrusion à cause de la température et des cisaillements appliqués dans l'extrudeuse. Ainsi, les chaînes macromoléculaires plus courtes se désenchevêtrent et glissent plus facilement les unes par rapport aux autres à une température moins élevée.

L'augmentation de l'écoulement peut être due aussi à l'effet plastifiant du lactide formé lors de la dégradation du PLA. Il faut noter que le PLA est connu pour sa forte sensibilité à la température, aux cisaillements et à l'hydrolyse lors de sa mise en œuvre à l'état fondu [CAR, 2010a ; HALL, 2002].

Aussi, l'indice de fluidité continue à augmenter avec l'ajout de ZnO<sub>NT</sub>, et ceci en fonction de l'augmentation du taux de charge. Ainsi à T = 180°C, les valeurs des MFI pour le PLA1/1%ZnO<sub>NT</sub> et PLA1/3 % ZnO<sub>NT</sub> sont respectivement de 26 et 32. Cette augmentation de l'écoulement est due, en plus de la dégradation (dépolymérisation) provoquée par l'extrusion, à celle induite par l'ajout du ZnO<sub>NT</sub> (cf. **paragraphe II.2.2**). En effet, il est bien connu que les oxydes métalliques (ZnO) peuvent provoquer une forte dégradation du PLA. Dans certains articles, les oxydes métalliques (CaO et MgO) sont utilisés pour recycler chimiquement le PLA par dépolymérisation pour former des lactides [FAN, 2004 ; NIS, 2009]. A un pourcentage relativement élevé (5%), les oxydes métalliques diminuent fortement la température de dégradation du PLA et favorisent la formation du lactide au détriment des oligomères [OHI ; 2008]. Le ZnO ainsi que certains composés à base de Zn sont aussi utilisés pour dépolymériser le PLA et les oligomères d'acide lactique [RIK, 1995].

## II.2.2 Masse molaire

Les résultats de l'analyse SEC présentés dans le tableau II-7 montrent une première diminution de la masse molaire du PLA1 consécutive à l'opération d'extrusion. Viennent ensuite les dégradations liées à l'ajout de charge et à leur quantité. Avec 3% de nanocharges, la masse molaire du PLA est presque divisée de moitié.

Tableau II- 7: Résultats de l'analyse SEC sur PLA1, PLA1E et nanocomposites avec le ZnO<sub>NT</sub>

	Mn <sub>PLA</sub> (g/mol)	Indice de polymolécularité
PLA1	55 000	1,9
PLA1E (extrudé)	49 900	1,9
PLA1 /0.5 % ZnO <sub>NT</sub>	47 300	1,9
PLA1 /1 % ZnO <sub>NT</sub>	45 600	1,9
PLA1 /3 % ZnO <sub>NT</sub>	31 300	2

La diminution de la masse molaire du PLA par le ZnO<sub>NT</sub> est due aux réactions de dépolymérisation et de trans-estérification en présence de l'élément Zn. La figure II-13 renseigne sur les réactions de dégradation du PLA par l'élément Zn, une dépolymérisation progressive qui peut conduire à la formation préférentielle de lactide en présence d'une forte quantité de nanocharges et d'une température de mise en œuvre élevée [ABE, 2004]. Ceci justifie la diminution de la masse molaire avec l'ajout de ZnO<sub>NT</sub>. De la même façon, l'indice de polymolécularité est plus important pour le PLA/3%ZnO<sub>NT</sub>. Ceci indique une coupure aléatoire des chaînes moléculaires, un mécanisme énoncé dans la dégradation thermique du PLA [DOI, 1990].

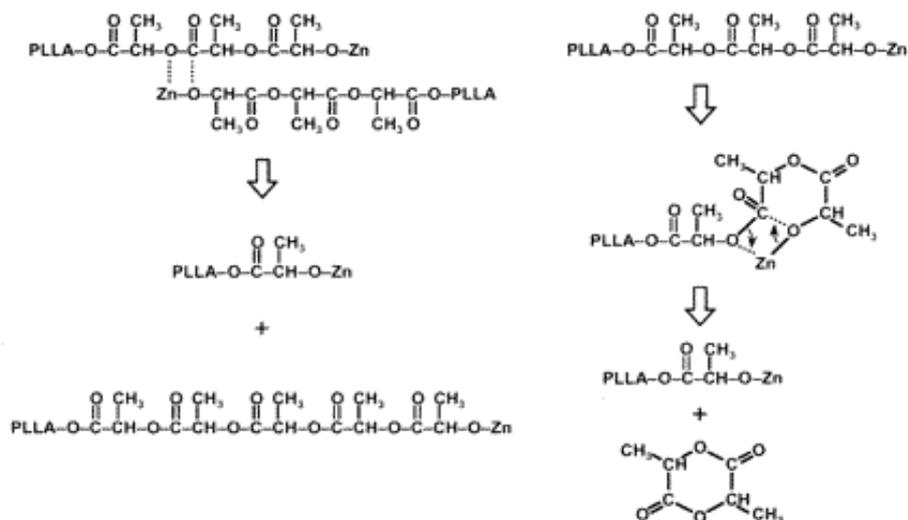


Figure II- 13: Réaction de transtestérification et de dépolymérisation du PLA en présence de composés comportant l'élément Zn [ABE, 2004].

### II.2.3 Dégradation thermique

La figure II-14 représente les profils de dégradation thermique des différents échantillons, et le tableau II-8, les valeurs des températures de dégradation à 5% de perte en masse. Elles correspondent aux températures initiales de décomposition [CAR, 2010]a. On constate que les granulés de PLA vierge non extrudés sont les plus stables, suivis de ceux du polymère extrudé. Pour les nanocomposites, la température de dégradation diminue en fonction de l'augmentation du taux de charge. Ces résultats sont en cohérence avec ceux obtenus avec la mesure de l'indice de fluidité et lors de la détermination de la masse molaire. En effet, Le PLA est dégradé légèrement avec l'extrusion et de manière significative avec l'ajout du  $\text{ZnO}_{\text{NT}}$ , et ceci en fonction du taux de charge. Ceci entraîne la diminution de la masse molaire, l'augmentation de l'indice de fluidité et la diminution de la température de dégradation.

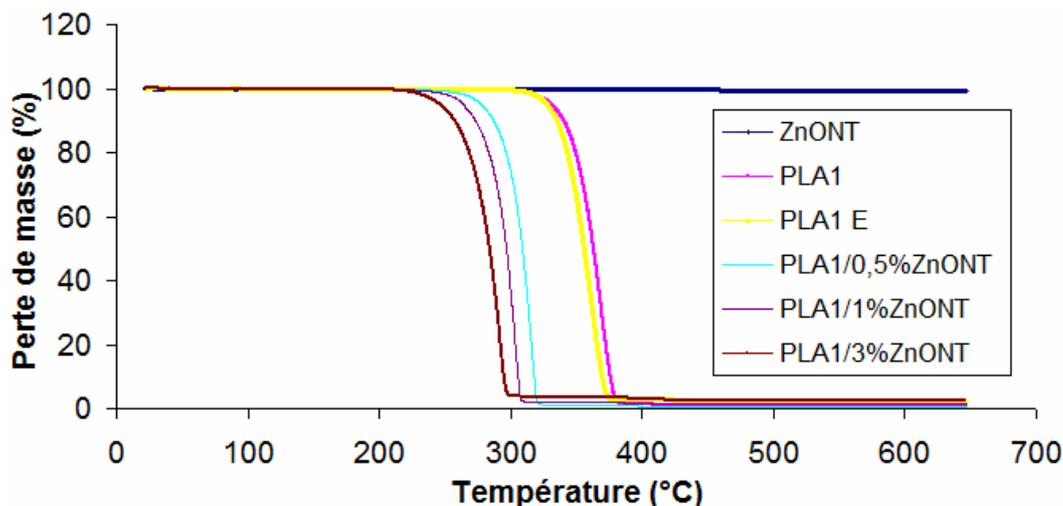


Figure II- 14: Dégradation thermique du PLA1, du PLA1E et des nanocomposites sous azote

Tableau II- 8: Températures de dégradation du PLA1, PLA1E et des nanocomposites

	Température à 5 % de perte en masse (°C)
PLA1	332
PLA1 E	328
PLA1/0,5%ZnO <sub>NT</sub>	278
PLA1/1%ZnO <sub>NT</sub>	264
PLA1/3%ZnO <sub>NT</sub>	245

## II.2.4 Transitions thermiques et taux de cristallinité

Les courbes (cf. figure II-15) sont celles obtenues au cours du chauffage des échantillons lors du deuxième cycle de l'analyse DSC, le premier ayant servi à effacer l'histoire thermique des échantillons. Elles illustrent les différentes transitions thermiques du PLA1 et de ces nanocomposites. Les valeurs de ces transitions thermiques sont reportées dans le tableau II-9.

### ▪ **Température de transition vitreuse**

La  $T_g$ , bien que proche entre le PLA1, PLA1 E et les nanocomposites, diminue plus avec l'ajout de 3% de ZnO<sub>NT</sub>. Ceci peut être dû à la dépolymérisation du PLA qui peut conduire à la formation de lactide. Ce dernier est connu pour son rôle de plastifiant dans le PLA [LJU, 2002]. Ainsi, on peut justifier la diminution de la température de transition vitreuse. En effet, l'ajout de plastifiant augmente la mobilité des chaînes macromoléculaires, et donc la température pour passer de l'état vitreux à l'état caoutchoutique est beaucoup moins importante.

▪ **Température de cristallisation froide**

Contrairement au PLA1 en sortie de sac, le polymère extrudé et les nanocomposites ont subi une première étape d'extrusion. Il y a un pic de cristallisation froide sur les courbes DSC des échantillons extrudés. Nous tenterons d'expliquer l'origine de ces pics dans le **paragraphe II.2.4.1**. La température de cristallisation froide ( $T_c$ ) augmente avec la quantité de nanocharges (particulièrement sur les nanocomposites avec 1% et 3% de ZnO<sub>NT</sub>). Elle passe d'environ 109°C pour le PLA1 et PLA1/0,5%ZnO<sub>NT</sub> à 114°C pour les taux de charges de 1% et 3% de ZnO<sub>NT</sub>. Ceci peut s'expliquer par la restriction de la mobilité des chaînes avec l'augmentation du taux de charge. Ainsi, la cristallisation froide s'effectue plus tard à une température relativement plus élevée.

▪ **Température de fusion et forme des pics**

On observe un double pic de fusion visible sur les courbes des échantillons extrudés (PLA seul et nanocomposites). Ces pics sont attribués à la fusion de régions cristallines de différentes tailles et des imperfections formées lors du premier refroidissement des échantillons [MURA, 2011]. Le double pic est plus prononcé pour les nanocomposites car ces charges induisent une cristallisation non uniforme du PLA. Ces matériaux ont donc un comportement double à la fusion [YAS, 2004], un phénomène qui peut être désavantageux lors du filage en voie fondue [ZHAH, 2009].

L'ajout de nanocharges a peu d'influence sur la  $T_f$  du PLA1 (cf. tableau II-9).

▪ **Taux de cristallinité**

En général, les taux de cristallinité sur les joncs de PLA et les nanocomposites sont faibles. Ceci est dû à la lente cinétique de cristallisation du PLA.

**Tableau II- 9 : Valeurs des transitions thermiques et du taux de cristallinité du PLA1, du PLA1E et des nanocomposites**

	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\chi_c$ (%)
<b>PLA1</b>	61,1		165,4	4,4
<b>PLA1 E</b>	60,8	108,5	167,2	1,1
<b>PLA1/0,5 % ZnONT</b>	59,9	109,3	166,3	2,1
<b>PLA1/1 % ZnONT</b>	59,2	113,4	166,5	1,4
<b>PLA1/3 % ZnONT</b>	57,9	114,5	165,1	0,7

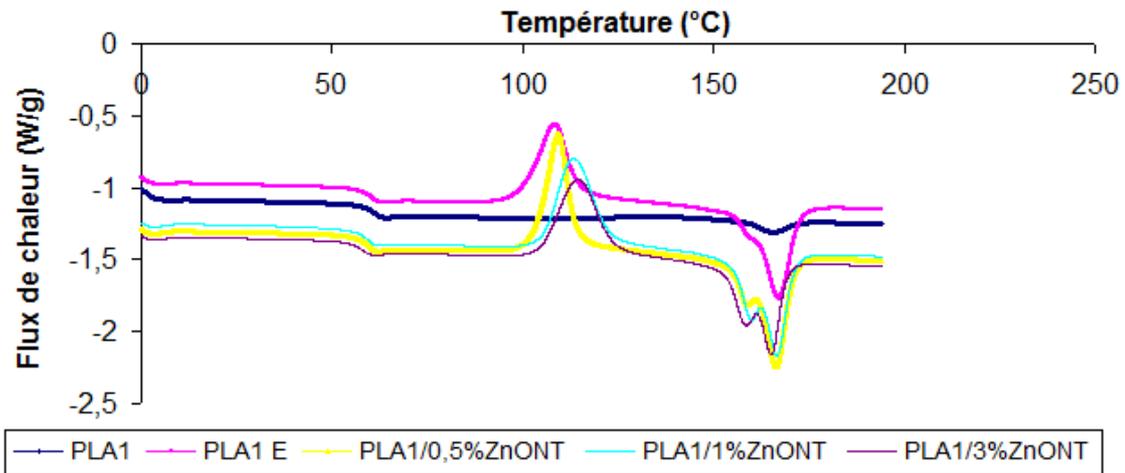


Figure II- 15: Analyses des transitions thermiques du PLA1, PLA1E et nanocomposites avec le ZnO<sub>NT</sub>

#### II.2.4.1 Origine des pics de cristallisation froide sur le PLA extrudé et les nanocomposites

Sur la figure II-15, nous n’observons pas de pic de cristallisation froide sur la courbe DSC du PLA1 en sortie de sac. Cependant, il apparaît sur celles du polymère extrudé et des mélanges nanocomposites. Ainsi nous en déduisons le rôle de l’étape d’extrusion sur l’apparition du pic de cristallisation froide sur le PLA. En effet, la dégradation subit par le polymère durant l’extrudeuse entraîne une plus grande mobilité des chaînes lors de l’étape de chauffe et conduit à l’apparition d’un pic de cristallisation froide à cause de la faible cinétique de cristallisation.

Aussi, nous souhaitons savoir lequel des traitements appliqués “thermique (chauffe) et/ou mécanique (cisaillements)” au PLA dans l’extrudeuse était le plus responsable de sa dégradation et par conséquent de l’apparition du pic de cristallisation froide.

Ainsi, nous avons commencé par regarder l’influence d’un seul traitement, celui thermique. Nous avons appliqué un cycle de chauffe supplémentaire au PLA1 en sortie de sac lors de l’analyse DSC. La figure II-16 représente la courbe DSC obtenue lors de la troisième chauffe du PLA1. Dans ce cas, le traitement thermique subit par le PLA1 en sortie de sac est similaire à celui du PLA1 E. Cependant, nous n’observons toujours pas d’apparition de pic de cristallisation froide. Ce qui signifie que lors de l’extrusion du PLA1, sa dégradation était due soit de manière prépondérante aux cisaillements, soit à la combinaison des deux traitements (thermique et mécanique).

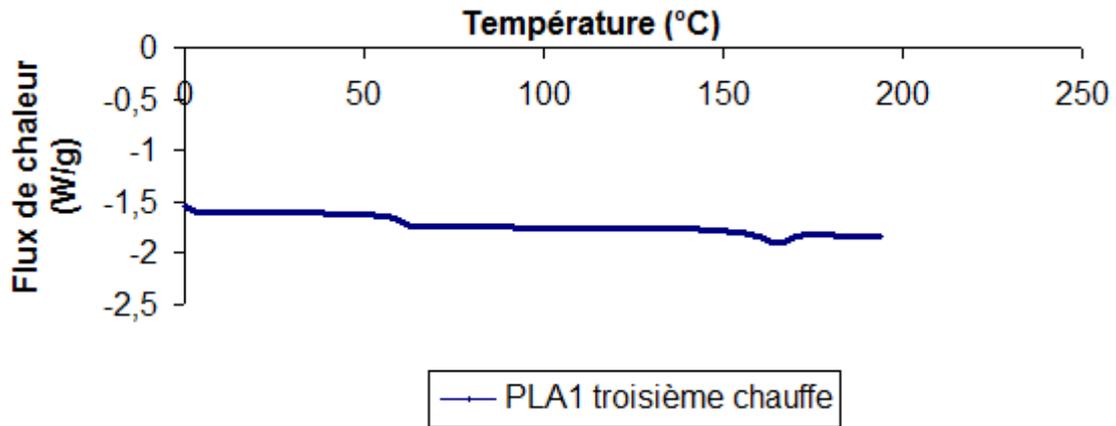


Figure II- 16: Transitions thermiques du PLA1 sac lors de la troisième chauffe en DSC

#### II.2.4.2 Influence du vieillissement sur les transitions thermiques

L'influence du vieillissement sous condition normale de stockage a été vérifiée sur les transitions thermiques (cf. figure II-17) des nanocomposites PLA1/3%ZnO<sub>NT</sub> à différents temps de stockage (0, 1 et 2 mois).

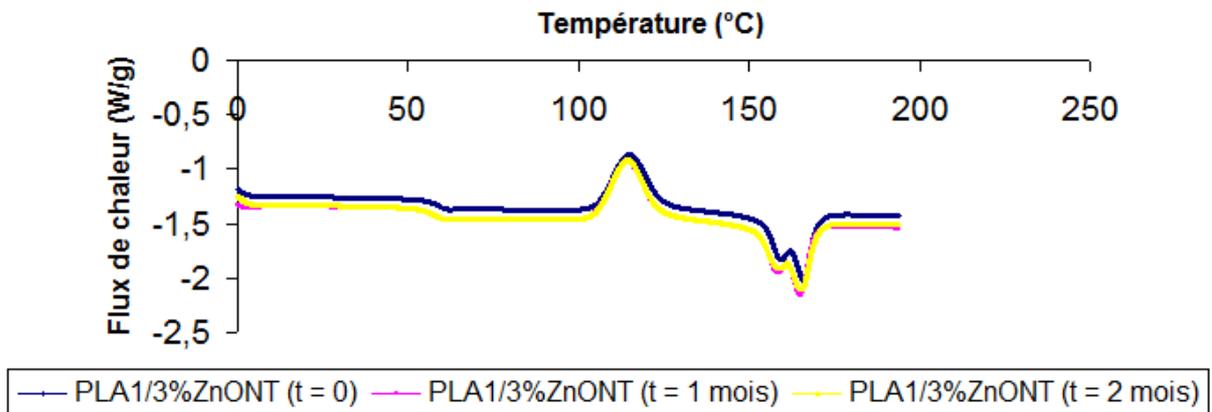


Figure II- 17: Influence de la durée de stockage (2 mois) sur les transitions thermiques d'un nanocomposite

Nous n'observons pas de différences significatives sur les valeurs des transitions thermiques après ces durées de stockage. Cette étude a été menée pour vérifier la pertinence des analyses DSC réalisées sur les nanocomposites après un temps de stockage d'environ deux mois. Cette étude contribue donc à assurer la pertinence de l'ensemble des résultats des analyses DSC, même après deux mois de stockage.

## II.3 Propriétés du PLA2 et des nanocomposites avec ZnO

### II.3.1 Indice de fluidité - Influence du type de charge

La figure II-18 compare l'indice de fluidité du PLA2, PLA2 E et des nanocomposites avec le ZnO<sub>T</sub> et le ZnO<sub>NT</sub>.

L'indice de fluidité du PLA2 est plus important que celui du PLA1, soit respectivement 50 et 30 à 215°C. En effet, le PLA2 a une masse molaire plus faible. De ce fait, les chaînes macromoléculaires sont moins enchevêtrées et elles glissent plus facilement les unes par rapport aux autres, d'où une augmentation de la fluidité du polymère.

Il y a moins de différence entre l'indice de fluidité du PLA2 et du PLA2 E (extrudé). Le PLA2 semble moins sensible à la dégradation lors de l'extrusion que le PLA1. Murariu *et al.* [MURA, 2011], Fambri *et al.* [FAM, 1997] ont déjà montré une diminution plus importante de la masse molaire dans le cas des polymères de masses molaires plus élevées.

L'indice de fluidité augmente avec le taux de charge pour les nanocomposites quel que soit le type de ZnO. Cependant, il est moins important pour les nanocomposites avec le ZnO<sub>T</sub>. En effet, le ZnO<sub>T</sub> réagit moins avec les chaînes polymères car le traitement d'enduction avec les silanes (cf. chapitre II, paragraphes I.1.2.1) permet de diminuer cette interaction. Cependant, elle n'est pas totalement nulle car on observe tout de même une augmentation de l'indice de fluidité avec l'ajout de ZnO<sub>T</sub> dans le PLA.

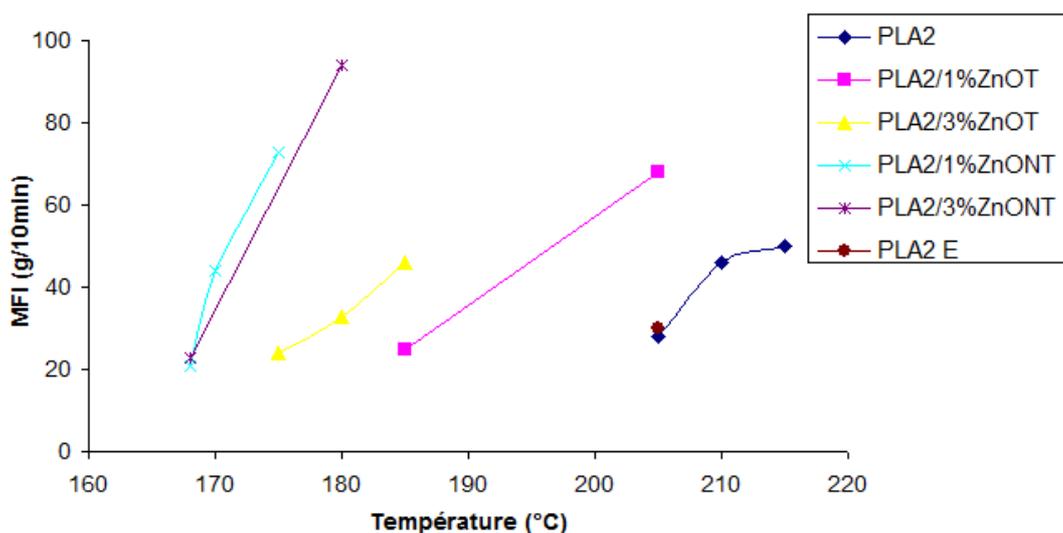


Figure II- 18 : Indice de fluidité du PLA2, du PLA2E et des nanocomposites – comparaison ZnO<sub>T</sub> et ZnO<sub>NT</sub>

### II.3.2 Indice de fluidité - Influence de l'ajout de l'EBS

L'indice de fluidité augmente avec l'incorporation d'un faible pourcentage d'EBS (soit 0,1%). Cette augmentation de l'écoulement des polymères est due à la capacité de « lubrification » des chaînes polymères par l'EBS.

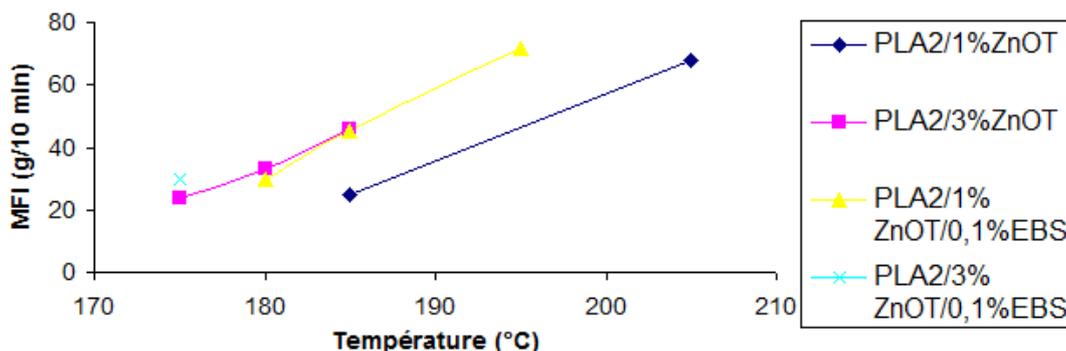


Figure II- 19: Indice de fluidité des nanocomposites de PLA2 avec ou sans EBS

### II.3.3 Dégradation thermique

#### II.3.3.1 Influence du ZnO<sub>T</sub> et du ZnO<sub>NT</sub>

Le tableau II-10 présente les valeurs de dégradation à 5% de perte en masse du PLA2, PLA2 E et de leurs nanocomposites avec le ZnO<sub>T</sub> et le ZnO<sub>NT</sub>. Comme pour le PLA1, le PLA2 subit une première dégradation avec l'extrusion, puis des dégradations plus significatives avec l'ajout des nanocharges, et ceci en fonction du taux de charge. Cependant, les nanocomposites obtenus avec le ZnO<sub>T</sub> ont des températures de dégradation supérieures à celles obtenues avec le ZnO<sub>NT</sub>. Ceci est dû à la protection des chaînes polymères par les molécules silanes contre la dégradation (dépolymérisation) causée par l'oxyde de zinc.

Tableau II- 10 : Températures de dégradation PLA2 et nanocomposites avec le ZnO<sub>T</sub> et ZnO<sub>NT</sub>

Granulés	Température de dégradation : 5% de perte en masse (°C)	
PLA2	341	
PLA2 E	315	
PLA2/1 % ZnO <sub>T</sub>	288	
PLA2/1 % ZnO <sub>NT</sub>		252
PLA2/3 % ZnO <sub>T</sub>	267	
PLA2/3 % ZnO <sub>NT</sub>		251

### II.3.3.2 Influence de l'ajout d'EBS

Ici l'ajout d'EBS permet d'augmenter d'environ 8°C la température de dégradation du PLA2/3%ZnO<sub>T</sub>. Cependant, son ajout au PLA2/1%ZnO<sub>T</sub> ne semble pas apporter d'amélioration à la température de dégradation de ce nanocomposite.

Tableau II- 11: Influence de l'ajout de l'EBS sur les températures de dégradation des nanocomposites

Granulés	Température de dégradation 5 % de perte en masse (°C)	
PLA2/1%ZnO <sub>T</sub>	288	
PLA2/1%ZnO <sub>T</sub> /0,1% EBS		285
PLA2/3%ZnO <sub>T</sub>	267	
PLA2/3%ZnO <sub>T</sub> /0,1% EBS		275

### II.3.4 Transitions thermiques

Les figures II-20 et II-21 représentent respectivement les courbes DSC des nanocomposites du PLA2 avec le ZnO<sub>T</sub> et le ZnO<sub>NT</sub>.

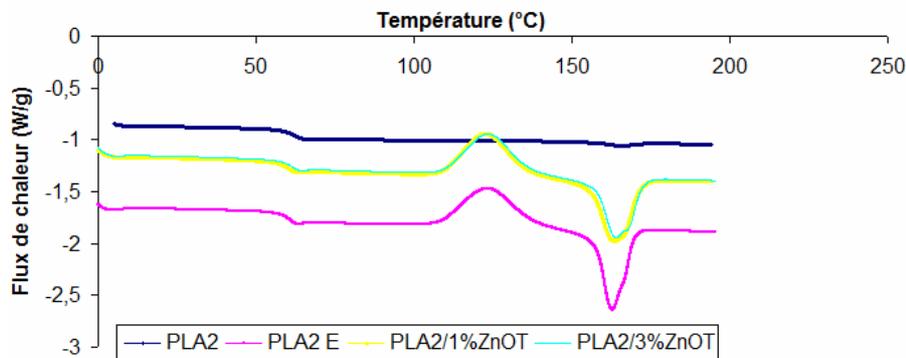


Figure II- 20 : Analyses des transitions du PLA2 et des nanocomposites avec le ZnO<sub>T</sub>

Le tableau II-12 donne les valeurs des transitions thermiques sur les figures II-20 et II-21.

Tableau II- 12: Transitions thermiques du PLA2 et des nanocomposites avec ZnO<sub>T</sub> et ZnO<sub>NT</sub>

	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\chi_c$ (%)
PLA2	62,1		165,3	1,6
PLA2 E	61,2	123,3	163,0	2,2
PLA2/1% ZnO <sub>T</sub>	61,4	124,9	164,3	0
PLA2/3% ZnO <sub>T</sub>	61,5	123,4	163,8	0
PLA2/1% ZnO <sub>NT</sub>	58,6	117,6	159,3	0
PLA2/3% ZnO <sub>NT</sub>	58,9	121,3	161,1	0

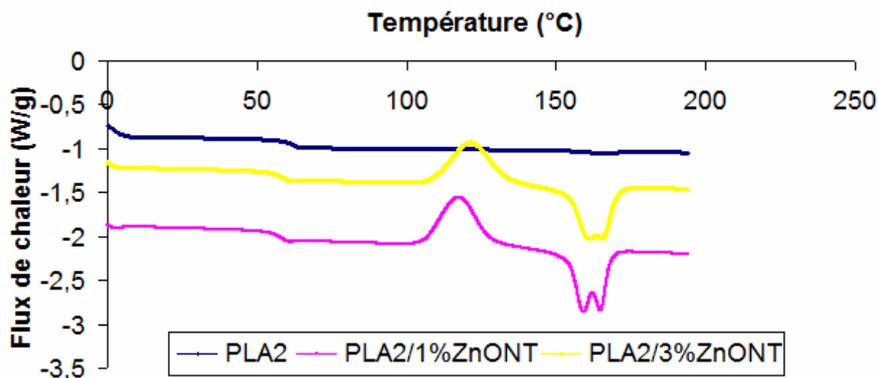


Figure II- 21: Analyse des transitions du PLA2 et des nanocomposites avec le ZnO<sub>NT</sub>

▪ **Température de transition vitreuse**

Il y a une diminution de la  $T_g$  avec l'ajout de ZnO<sub>NT</sub> (cf. tableau II-12). Ceci est dû à l'effet plastifiant du lactide formé à cause de la forte dégradation du polymère par cette charge.

▪ **Température de cristallisation froide**

On observe l'apparition d'un pic de cristallisation froide avec les échantillons extrudés. Ceci a déjà été observé précédemment dans le cas du PLA1. Ce pic de cristallisation serait dû à la dégradation du PLA dans l'extrudeuse.

La température de cristallisation froide diminue avec l'ajout de 1% ZnO<sub>NT</sub> (cf. tableau II-12). Ceci est dû à une plus forte dégradation du polymère avec l'ajout du ZnO<sub>NT</sub>. Le polymère est fortement dégradé, à faible température les chaînes macromoléculaires dans les nanocomposites sont suffisamment mobiles pour permettre la cristallisation du polymère. Cependant la  $T_c$  augmente légèrement avec l'ajout de 3% de ZnO<sub>NT</sub>, ceci est dû à la restriction des mouvements des chaînes par l'ajout de 3% de nanocharges.

Pour les températures de cristallisation froide, il y a donc une compétition entre la dégradation causée par les nanocharges et la restriction du mouvement des chaînes du polymère avec l'augmentation de la quantité de ces nanocharges.

▪ **Température de fusion et formes des pics**

Sur les courbes DSC (cf. figure II-20 et figure II-21), nous observons l'apparition d'un double pic de fusion sur les échantillons. Cependant, il est plus prononcé pour les nanocomposites obtenus avec le ZnO<sub>NT</sub>. Ces pics sont attribués à la fusion de différents types de régions cristallines [MURA, 2011]. En effet, le ZnO<sub>NT</sub> a moins d'affinité avec le PLA, de ce fait il est

moins bien dispersé (cf. chapitre III, paragraphe III.3.4.2) dans celui-ci et conduit ainsi à une cristallisation peu uniforme.

Les températures de fusion ont été relevées au sommet du pic le plus haut, de ce fait, elles correspondent à la température de fusion de la région cristalline prépondérante. Cette température est plus importante pour les nanocomposites avec le ZnO<sub>T</sub> par rapport à ceux obtenus avec le ZnO<sub>NT</sub>. Ceci est dû à la faible dégradation du polymère par le ZnO<sub>T</sub>.

▪ **Taux de cristallinité**

En général, les taux de cristallinité sur les joncs de PLA et les nanocomposites sont faibles. Ceci est dû à la lente cinétique de cristallisation du PLA.

**II.3.4.1 Influence de l'ajout de l'EBS**

Le tableau II-13 compare les valeurs des transitions thermiques entre les nanocomposites de PLA2/ZnO<sub>T</sub> avec ou sans EBS.

On observe une baisse significative de la T<sub>c</sub>. Celle-ci est attribuée à l'augmentation du taux de cristallinité. En effet, avec l'augmentation du taux de cristallinité, les chaînes polymères seront plus proches et ainsi la cristallisation froide sera favorisée à des températures moins élevées.

**Tableau II- 13: Transitions thermiques entre le PLA2 et nanocomposites avec ZnO<sub>T</sub> (avec ou sans EBS)**

	<i>T<sub>g</sub></i> (°C)	<i>T<sub>c</sub></i> (°C)	<i>T<sub>f</sub></i> (°C)	<i>χ<sub>c</sub></i> (%)
<b>PLA2</b>	62,1		165,3	1,7
<b>PLA2/1 % ZnOT</b>	61,4	124,9	164,3	0
<b>PLA2/3 % ZnOT</b>	61,5	123,4	163,8	0
<b>PLA2/1 % ZnOT/0,1 % EBS</b>	60,1	94,5	165,4	9,2
<b>PLA2/3 % ZnOT/0,1 % EBS</b>	59,9	96,1	165,7	7,3

**II.4 Propriétés du PP et du nanocomposite avec ZnO<sub>NT</sub>**

Lors de ces études, le PP est utilisé pour vérifier l'influence du ZnO<sub>NT</sub> sur un autre type de polymère : indice de fluidité, dégradation, propriétés thermiques, mécaniques et antibactériennes.

Dans cette partie, nous allons vérifier son influence sur l'indice de fluidité et les propriétés thermiques du PP.

#### II.4.1 Indice de fluidité

A l'inverse du PLA, l'ajout du ZnO<sub>NT</sub> dans le PP entraîne une augmentation de la viscosité du polymère, et donc l'indice de fluidité diminue (cf. tableau II-14). En effet, le ZnO<sub>NT</sub> ne dégrade pas *a priori* le polypropylène car il ne réagit pas avec les chaînes alkyles. Il s'insère entre les chaînes du polymère, forme un réseau et restreint le mouvement de ces dernières d'où l'augmentation de l'indice de fluidité.

Tableau II- 14 : Indice de fluidité (g/10min) du PP et PP/3% ZnO<sub>NT</sub>

	230°C	240°C
PP	26	
PP/3% ZnO NT	20	23

#### II.4.2 Dégradation thermique

L'ajout de 3% de ZnO<sub>NT</sub> n'entraîne pas *a priori* de dégradation du PP, au contraire, il augmente sa température de dégradation (cf. tableau II-15). Ceci est en accord avec l'augmentation de température de dégradation dans d'autres types de polymères [LAA, 2009]. En effet ces derniers n'ont pas de liaisons facilement clivables et il n'y a pas de réaction de catalyse sur la dépolymérisation de ces matrices par le ZnO.

Tableau II- 15 : Température de dégradation du PP et PP/3 % ZnO<sub>NT</sub>

	Température de dégradation 5 % de perte en masse (°C)
PP	409
PP/3% ZnO <sub>NT</sub>	420

#### II.4.3 Transitions thermiques et taux de cristallinité

▪ **Température de transition vitreuse**

Il ne sera pas possible de décrire l'influence de l'ajout de  $ZnO_{NT}$  sur la température de transition vitreuse du PP car elle est située en deçà de  $0^{\circ}C$  (environ  $-10^{\circ}C$ ). Cette valeur est en dehors de la plage de température sélectionnée lors des analyses DSC.

▪ **Température de fusion**

L'ajout de 3% de  $ZnO_{NT}$  ne semble pas avoir d'influence sur la température de fusion du PP qui reste aux alentours de  $164^{\circ}C$  (cf. tableau II-16).

▪ **Température de recristallisation**

Il y a apparition d'un pic de recristallisation lors du refroidissement du polymère. Cette température de recristallisation apparaît plutôt dans le cas du nanocomposite à une température plus élevée d'environ  $12^{\circ}C$  par rapport au PP seul. Le  $ZnO_{NT}$  joue le rôle d'agent de nucléation, et favorise donc la cristallisation des chaînes macromoléculaires.

Cependant, malgré ce changement de comportement de cristallisation, il n'y a pas d'augmentation du taux de cristallinité sur le jonc nanocomposite produit.

▪ **Taux de cristallinité**

Le taux de cristallinité du PP même sur jonc est déjà très élevé, il est d'environ 50%. Ainsi, l'ajout de 3% de  $ZnO_{NT}$  n'apporte plus de modification significative.

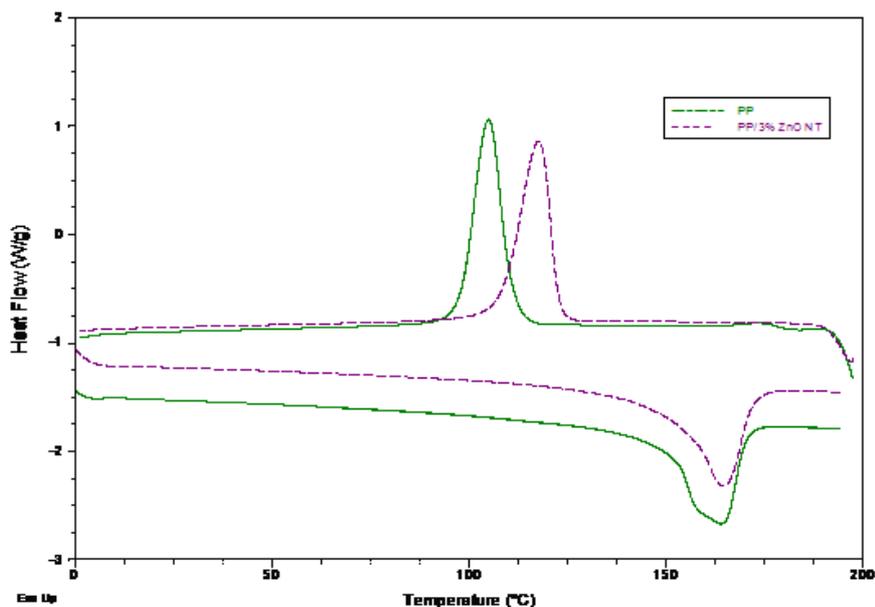


Figure II- 22: Transitions thermiques du PP et PP/3 %  $ZnO_{NT}$

**Tableau II- 16: Transitions thermiques et du taux de cristallinité du PP et PP/3 % ZnO<sub>NT</sub>**

	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\chi_c$ (%)
PP	x	104,9	164,0	51,9
PP/3%ZnO <sub>NT</sub>	x	117,5	164,4	48,8

## II.5 Propriétés des nanocomposites PLA2/Ag

### II.5.1 Indice de fluidité

Contrairement aux nanoparticules de ZnO, la présence d'Ag n'augmente pas l'indice de fluidité du polymère à 205°C. Elles ne dégradent donc *a priori* pas le polymère ou très peu pour que celle-ci soit visible en mesure d'indice de fluidité. De plus, la quantité d'argent utilisé ici est faible et ne restreint pas la mobilité des chaînes pour favoriser l'augmentation de l'indice de fluidité (cf. tableau II-17).

**Tableau II- 17: Indice de fluidité (g/10 min) du PLA2 et nanocomposites avec les nanoparticules d'argent**

	205°C
PLA2	28
PLA2 E	30
PLA2/0,2 % Ag	29
PLA2/1 % Ag	28

### II.5.2 Dégradation thermique

Les températures de dégradation thermique du PLA2, PLA2 E et des nanocomposites avec l'Ag sont présentées dans le tableau II-18.

Il y a une première diminution de la température de dégradation due à l'opération d'extrusion. Ensuite, on remarque une augmentation de la température de dégradation avec 1% d'Ag. Donc, l'ajout de nanoparticules d'argent contribue à stabiliser thermiquement le PLA.

**Tableau II- 18: Températures de dégradation thermique du PLA et les nanocomposites avec l'argent**

	Température de dégradation 5 % de perte en masse (°C)
PLA2	341
PLA2E	315
PLA2/0,2%Ag	311
PLA2/1%Ag	332

### **II.5.3 Transitions thermiques et taux de cristallinité**

L'ajout d'une faible quantité de nanoparticules d'argent jusqu'à 1% ne semble pas avoir d'influence sur les températures de transition vitreuse, de cristallisation froide et de fusion (cf. tableau II-19). Le taux de cristallinité est en général faible sur les joncs de PLA issus de l'extrusion. L'ajout d'argent en faible quantité ne semble pas avoir une grande influence sur ce taux de cristallinité.

**Tableau II- 19: Transitions thermiques entre le PLA2 et nanocomposites avec Ag**

	$T_g$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\chi_c$ (%)
PLA2	62,1	-	165,0	1,7
PLA2 E	61,2	123,0	163,0	2,2
PLA2/0,2 % Ag	62,0	123,3	164,0	2,4
PLA2/1 % Ag	62,1	122,4	163,0	1,4

## **III Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons pu déterminer la structure cristalline du ZnO qui est bien de type würtzite, une forme qui présente des propriétés photocatalytiques. De plus, nous avons trouvé que le traitement en surface appliqué au ZnO avec les molécules de silanes n'affectait pas cette structure cristalline.

En général, l'ajout de nanoparticules de ZnO, permet d'augmenter la température de dégradation des polymères (cas du PP). Cependant ajouté au PLA, il entraîne une forte dégradation de celui-ci par la dépolymérisation des chaînes macromoléculaires. Une dépolymérisation qui a été mise en évidence par analyse SEC, il a été également montré que cette dépolymérisation était liée à l'étape d'extrusion et à l'augmentation du taux de nanocharges. Ce qui conduit à l'augmentation de son indice de fluidité et à la diminution de sa

température de dégradation. De ce fait, il faudrait choisir judicieusement les températures lors du filage pour éviter la forte dégradation de ce nanocomposite.

Pour atténuer la dégradation du PLA, un type de ZnO traité en surface avec des molécules de triéthoxycaprysilane a été utilisé. Ainsi, nous avons noté une diminution de l'indice de fluidité et une augmentation de la température de dégradation d'environ 16°C dans le cas de 3% de nanocharges et de 36% dans le cas de 1% de nanocharges. Aussi, l'affinité entre cette charge et le PLA a permis d'avoir une cristallisation plus uniforme du nanocomposite car nous avons observé la quasi-disparition du double pic de fusion qui était très visible avec les nanocomposites avec le ZnO<sub>NT</sub>.

Nous avons trouvé que l'ajout d'EBS, permet d'augmenter le taux de cristallinité des joncs nanocomposites de PLA. De ce fait, l'EBS pourrait être utilisé pour améliorer la cinétique de cristallisation du PLA.

D'autre part, l'ajout de 1% de nanoparticules d'argent semble augmenter la température de dégradation du PLA vierge extrudé dans les mêmes conditions. Ainsi, elles permettent d'atténuer la dégradation du PLA lors de l'extrusion.

Nous avons également montré que la dégradation du PLA lors de l'extrusion à une température adéquate, était due à la combinaison de deux facteurs : le cisaillement de l'extrudeuse et la température de chauffe.

Les nanocomposites étudiées ci dessus, réalisés à partir de nanoparticules de ZnO et d'Ag connues pour leurs propriétés antibactériennes, pourront être utilisés dans différentes applications. L'objet du **chapitre III**, sera de présenter une voie possible d'application. Celle-ci portera sur le développement de filaments textiles antibactériens.

D'autres voies peuvent être envisagées comme la réalisation de films ou de matériaux à injection (coques, pièces moulés, revêtement etc...) afin d'apporter des propriétés antibactériennes à différents types de surfaces.



**CHAPITRE III**  
**FILAGE EN VOIE FONDUE**  
**ETUDE DES FILAMENTS NON CHARGES**  
**ET CHARGES**



## **CHAPITRE III : Filage en voie fondue - Etude des filaments non chargés et chargés**

Dans ce chapitre, nous allons aborder le filage des polymères et de certains nanocomposites obtenus précédemment. Ensuite, nous caractériserons les propriétés thermique, mécanique, morphologique et physico-chimique des filaments obtenus.

### **I Technique de filage-étirage en voie fondue**

#### **I.1 Principe**

Cette méthode consiste à faire passer le polymère fondu à travers une filière. Les filaments obtenus sont ensuite étirés entre deux rouleaux de vitesses de rotation différentes. Lors de ces travaux, les filaments ont été réalisés sur le pilote de filage Spinboy I de Busschaert Engineering (cf. figure III-1).



**Figure III- 1: Pilote de filage en voie fondue Spinboy I**

Le procédé global du filage-étirage est présenté sur la figure III-2. Dans un premier temps, le polymère ou le nanocomposite est introduit dans la trémie d'alimentation, puis fondu à l'aide d'une extrudeuse monovis sous l'effet de la température et des cisaillements appliqués. La vis de l'extrudeuse possède un rapport L/D de 30 et se décompose en deux parties principales : une première avec un rapport L/D de 27,5 et une seconde (tête de sortie) avec un rapport L/D de 2,5. La première partie se divise elle-même en trois zones : l'alimentation (L/D = 12), la compression (L/D = 8) et la zone de pompage (L/D = 7,5). Le pilote possède différentes zones de chauffe dont les températures peuvent être fixées de manière indépendante (T1 à T5 au niveau de la vis et T6 au niveau des filières). Les températures appliquées doivent être suffisantes pour faire fondre les polymères tout en limitant leur dégradation. Le polymère ainsi fondu est alors transporté jusqu'à une pompe volumétrique dont le volume est de 3,5 cm<sup>3</sup>. La vitesse de rotation de la pompe est fixée pour assurer un débit de matière constant ; elle est exprimée en cm<sup>3</sup>/min. Par exemple, une vitesse de rotation de 28 tours/min assure un débit de matière constant de 98 cm<sup>3</sup>/min.

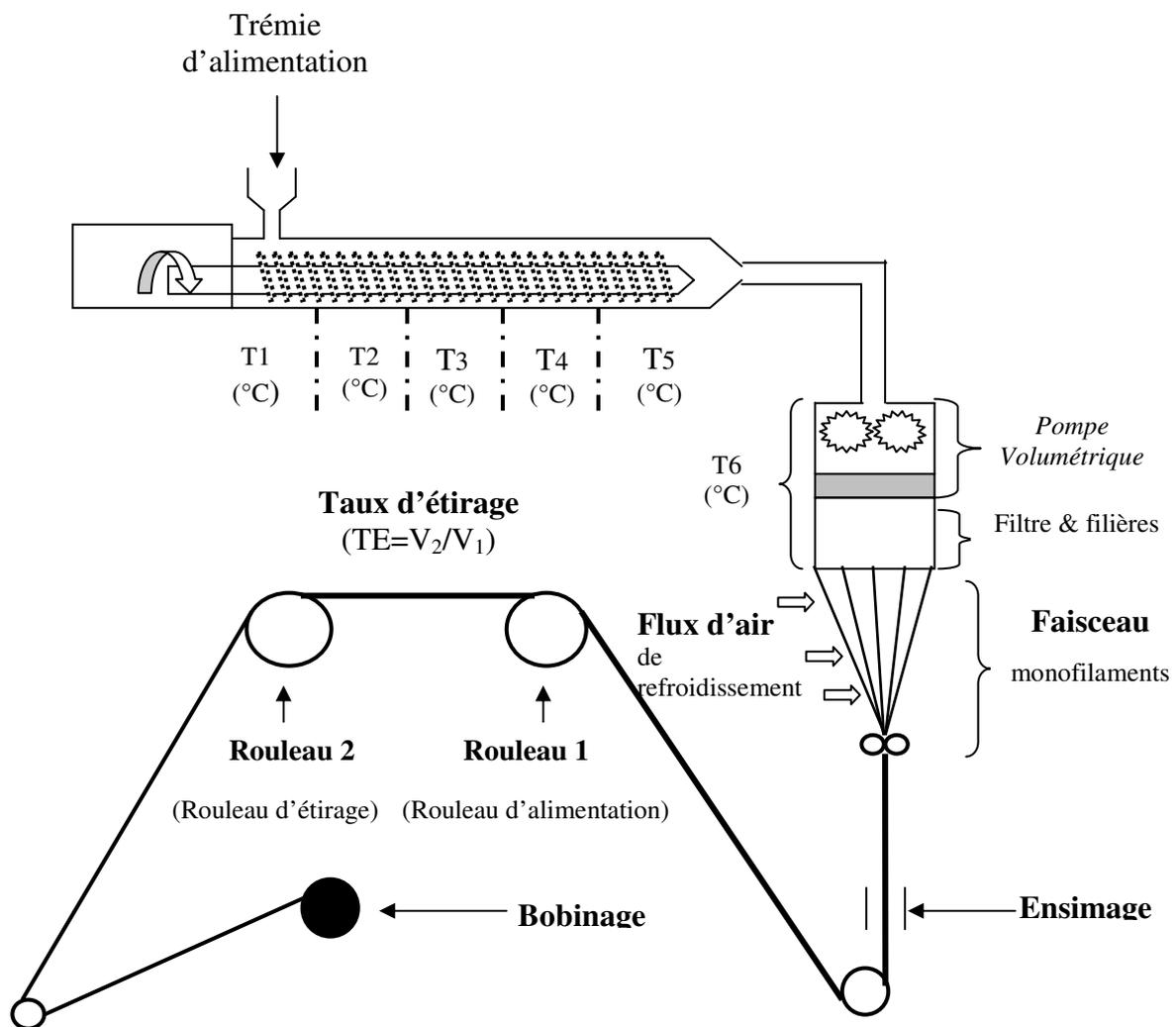
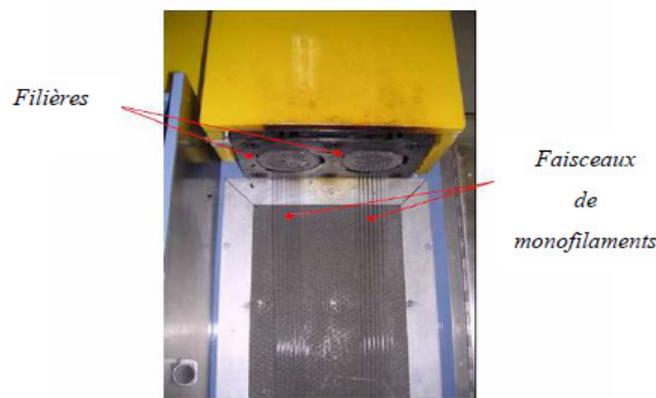


Figure III- 2: Principe du pilote de filage en voie fondue Spinboy I

Le polymère passe ensuite à travers deux filières parallèles constituées de 40 canaux de même diamètre (400  $\mu\text{m}$ ) afin d'obtenir deux faisceaux de monofilaments continus (cf. figure III-3). Ces faisceaux sont ensuite condensés en un fil multifilamentaire qui est refroidi par circulation d'air (cf. figure III-2). Ce fil composé de 80 monofilaments est alors enduit d'un ensimage (mélange d'huile et additifs). Le choix et la quantité de l'ensimage dépend de la nature chimique du polymère filé. Il assure l'antistaticité des filaments permettant d'évacuer l'électricité statique créée par le frottement du fil sur le guide-fil et les rouleaux métalliques lors du filage, mais aussi lors d'opérations ultérieures de fabrication de structures textiles. En outre, il assure la lubrification du fil et la cohésion inter-filaments.



**Figure III- 3: Formation des faisceaux de monofilaments**

Le multifilament obtenu est ensuite étiré entre deux rouleaux chauffés à des températures au dessus de la  $T_g$  afin de favoriser l'orientation des chaînes des polymères et faciliter l'étirage. Le taux d'étirage (TE) représente le rapport entre la vitesse du second rouleau (appelé rouleau d'étirage et noté  $V_{r2}$ ) et celle du premier rouleau (appelé rouleau d'alimentation et noté  $V_{r1}$ ) ; avec  $V_{r2} > V_{r1}$ . Le taux d'étirage permet de mieux orienter les chaînes macromoléculaires au sein des filaments, d'augmenter le taux de cristallinité et d'améliorer leurs propriétés mécaniques. Le traitement thermique appliqué sur le rouleau d'étirage modifie aussi la cristallinité des filaments. Après étirage, le fil multifilamentaire est bobiné sur un support cylindrique avec un certain angle de croisure pour faciliter la récupération ultérieure du fil.

## I.2 Conditions de filage

Les polymères et les nanocomposites étudiés dans le **chapitre II** ont été utilisés pour produire des filaments. Seuls les nanocomposites contenant l'EBS n'ont pas été utilisés. En effet, malgré l'augmentation du taux de cristallinité avec l'EBS, nous voulions réduire l'utilisation d'additifs dans les filaments afin de mieux comprendre le mécanisme antibactérien de ceux-ci. De ce fait, les nanocomposites intégrant l'EBS dans leur composition n'ont pas servi à la réalisation des filaments.

### I.2.1 Filage du PLA et des nanocomposites

Avant le filage, les granulés de PLA, ainsi que les nanocomposites ont été séchés à 80°C pendant 12 heures pour limiter les phénomènes d'hydrolyse et faciliter l'extrusion.

Les températures de filage ont été choisies en fonction des indications des indices de fluidité (MFI) étudiées dans le **chapitre II**, le but étant de faire fondre les polymères et les nanocomposites tout en évitant de les dégrader.

Le profil type des températures de filage dans l'extrudeuse augmente jusqu'en milieu de vis, puis diminue en sortie de filières. Ce type de profil est généralement utilisé en industrie pour le filage des polymères sensibles à l'hydrolyse, ce qui est le cas du PLA.

#### I.2.1.1 Filage du PLA1 et des nanocomposites avec le ZnO<sub>NT</sub>

Le tableau III-1 donne les conditions de filage du PLA1 et des nanocomposites avec le ZnO<sub>NT</sub> à différents taux de charge. Les températures des rouleaux 1 et 2 sont fixées respectivement à 70°C et 90°C. Ces températures sont choisies au dessus de la T<sub>g</sub> du PLA pour augmenter la plasticité du polymère et faciliter le mouvement des chaînes macromoléculaires lors de l'étirage. Les vitesses appliquées aux rouleaux 1 et 2 sont respectivement de 200 m/min et de 500 m/min. Le tableau III-2 présente les différents filaments nanocomposites obtenus.

**Tableau III- 1: Conditions de filage du PLA1 et des nanocomposites avec le ZnO<sub>NT</sub>**

Températures (°C)						Rouleau 1		Rouleau 2	
T1	T2	T3	T4	T5	T6	Tr1 (°C)	Vr1 (m/min)	Tr2 (°C)	Vr2 (m/min)
195	205	210	200	185	175	70	200	90	500

**Tableau III- 2: Filaments de PLA1 et nanocomposites**

Echantillon	TE
PLA1-90-2,5	
PLA1/0,5%ZnO <sub>NT</sub> -90-2,5	2,5
PLA1/1%ZnO <sub>NT</sub> -90-2,5	
PLA1/3%ZnO <sub>NT</sub> -90-2,5	

**I.2.1.2 Filage du PLA2**

Le tableau III-3 donne les conditions de filage du PLA2. Le profil de température est similaire à celui du PLA1. Cependant, la température du rouleau d'étirage a été augmentée à 110°C. En effet, une étude [SOL, 2006] effectuée sur la température du rouleau d'étirage a montré de meilleures propriétés du PLA à cette température. Une telle température permet d'augmenter la cristallinité des filaments de PLA et permet d'optimiser ses propriétés thermomécaniques [SOL, 2006]. Par ailleurs, elle autorise la relaxation des macromolécules et permet de stabiliser dimensionnellement le multifilament. Nous avons également modifié la vitesse du rouleau 2 pour étudier l'influence du taux d'étirage sur les propriétés des filaments. La vitesse d'alimentation (rouleau 1) a été fixée à 150 m/min et celle du rouleau d'étirage (rouleau 2) varie entre 300 et 525 m/min. Le tableau III-4 représente les différents filaments de PLA2 obtenus.

**Tableau III- 3: Condition de filage du PLA2**

Températures (°C)						Rouleau 1		Rouleau 2	
T1	T2	T3	T4	T5	T6	Tr1 (°C)	Vr1 (m/min)	Tr2 (°C)	Vr2 (m/min)
195	205	210	200	185	175	70	150	110	Variation

**Tableau III- 4: Filament de PLA2**

Echantillon	Tr <sub>2</sub> (°C)	Vr <sub>1</sub> (m/min)	Vr <sub>2</sub> (m/min)	TE
PLA2-110-2			300	2
PLA2-110-2,5			375	2,5
PLA2-110-3	110	150	450	3
PLA2-110-3,5			525	3,5

**I.2.1.3 Filage des nanocomposites du PLA2**

**I.2.1.3.1 Cas PLA2/Ag, PLA2/ZnO<sub>T</sub> et PLA2/Ag/ZnO<sub>T</sub>**

Les conditions de filage de ces nanocomposites sont similaires à celles du PLA2 (cf. tableau III-3). Le taux d'étirage (TE) appliqué sur ces nanocomposites a été choisi égal à 3. En effet à ce taux d'étirage, il y a une augmentation de la ténacité des filaments de PLA vierge et ceci avec un écart type moindre par rapport à TE=3,5 (cf. figure III-17).

Le tableau III-5 présente les différents filaments réalisés avec ces nanocomposites.

**Tableau III- 5 : Filaments nanocomposites avec le ZnO<sub>T</sub> et/ou l'Ag**

Echantillon	Tr <sub>2</sub> (°C)	Vr <sub>1</sub> (m/min)	Vr <sub>2</sub> (m/min)
PLA2/1%ZnO <sub>T</sub>	110	150	450
PLA2/3%ZnO <sub>T</sub>			
PLA2/1%Ag			
PLA2/0,5%Ag			
PLA2/0,2%Ag			
PLA2/0,1%Ag			
PLA2/0,05%Ag			
PLA2/0,05%Ag/1%ZnO <sub>T</sub>			
PLA2/0,1%Ag/1%ZnO <sub>T</sub>			

▪ **Influence de l'utilisation du masterbatch (MB)**

Nous souhaitons vérifier l'influence de l'utilisation de masterbatch (prémix hautement chargé), ici PLA2/30%ZnO<sub>T</sub>, pour produire des filaments nanocomposites peu chargés. La dilution est réalisée directement sur le pilote de filage monovis. Les conditions de filage (cf. tableau III-3) sont similaires à celles du PLA2 et des nanocomposites avec le ZnO<sub>T</sub> et/ou l'Ag. Les filaments obtenus avec le MB sont présentés dans le tableau III-6.

**Tableau III- 6 : Filaments nanocomposites PLA2/ZnO<sub>T</sub> obtenus par dilution du MB**

Echantillon	Tr <sub>2</sub> (°C)	Vr <sub>1</sub> (m/min)	Vr <sub>2</sub> (m/min)
PLA2/1%ZnO <sub>T</sub> MB	110	150	450
PLA2/3%ZnO <sub>T</sub> MB			

### **I.2.1.3.2 Cas PLA2/ZnO<sub>NT</sub>**

Les températures d'extrusion ont été diminuées pour la mise en œuvre par filage des nanocomposites avec le ZnO<sub>NT</sub> car le polymère était trop fluide et les filaments en sortie de filières se révélaient cassants. La température du rouleau 2 a également été baissée et fixée à 90°C. Le tableau III-7 donne les conditions de filage des filaments nanocomposites du PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub>.

**Tableau III- 7: Conditions de filage du PLA2/3% ZnO<sub>NT</sub>**

	Températures (°C)						Rouleau 1		Rouleau 2	
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	TR1 (°C)	VR1 (m/min)	TR2 (°C)	VR2 (m/min)
PLA2/3%ZnO <sub>NT</sub>	175	180	185	175	165	165	70	150	90	450

### **I.2.2 Filage du PP et des nanocomposites**

Pour le PP, un profil d'extrusion avec une augmentation croissante de la température a été adopté. Les mêmes conditions de mise en œuvre ont été utilisées pour le mélange nanocomposite. Le tableau III-8 présente les conditions de filage du PP et du nanocomposite PP/3%ZnO<sub>NT</sub>.

**Tableau III- 8: Filaments de PP et nanocomposite**

	Températures (°C)						Rouleau 1		Rouleau 2	
	T1	T2	T3	T4	T5	T6	Tr1 (°C)	Vr1 (m/min)	Tr2 (°C)	Vr2 (m/min)
PP										
PP/3%ZnO <sub>NT</sub>	180	190	200	210	220	220	70	150	80	450

## **II Techniques de caractérisation**

### **II.1 Analyse thermique**

### **II.1.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'étude de la dégradation thermique des filaments de PLA, PP et de leurs nanocomposites a été effectuée dans les mêmes conditions que celles décrites dans le **chapitre II, paragraphe I.3.2.1**. Cependant pour les multifilaments, la masse des échantillons est d'environ 5 mg.

### **II.1.2 Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)**

L'étude des transitions thermiques des filaments de PLA, PP et de leurs nanocomposites a été réalisée dans les mêmes conditions que celles décrites dans le **chapitre II, paragraphe I.3.2.2**. Les transitions thermiques sont observées lors du premier cycle de chauffe, ce qui permet de déterminer les caractéristiques ( $T_g$ ,  $T_f$ ,  $T_c$ ,  $\chi_c$ ) sur les filaments dans leurs conditions d'utilisation.

## **II.2 Analyse des propriétés mécaniques**

Avant d'effectuer les essais mécaniques, nous avons déterminé au préalable le titre des filaments. Ceux-ci sont calculés à partir de la valeur moyenne des diamètres des fibres (cf. équation III-1).

$$\text{Titre (Tex)} = \frac{\pi \times d \times D^2}{4000}$$

**Equation III- 1**

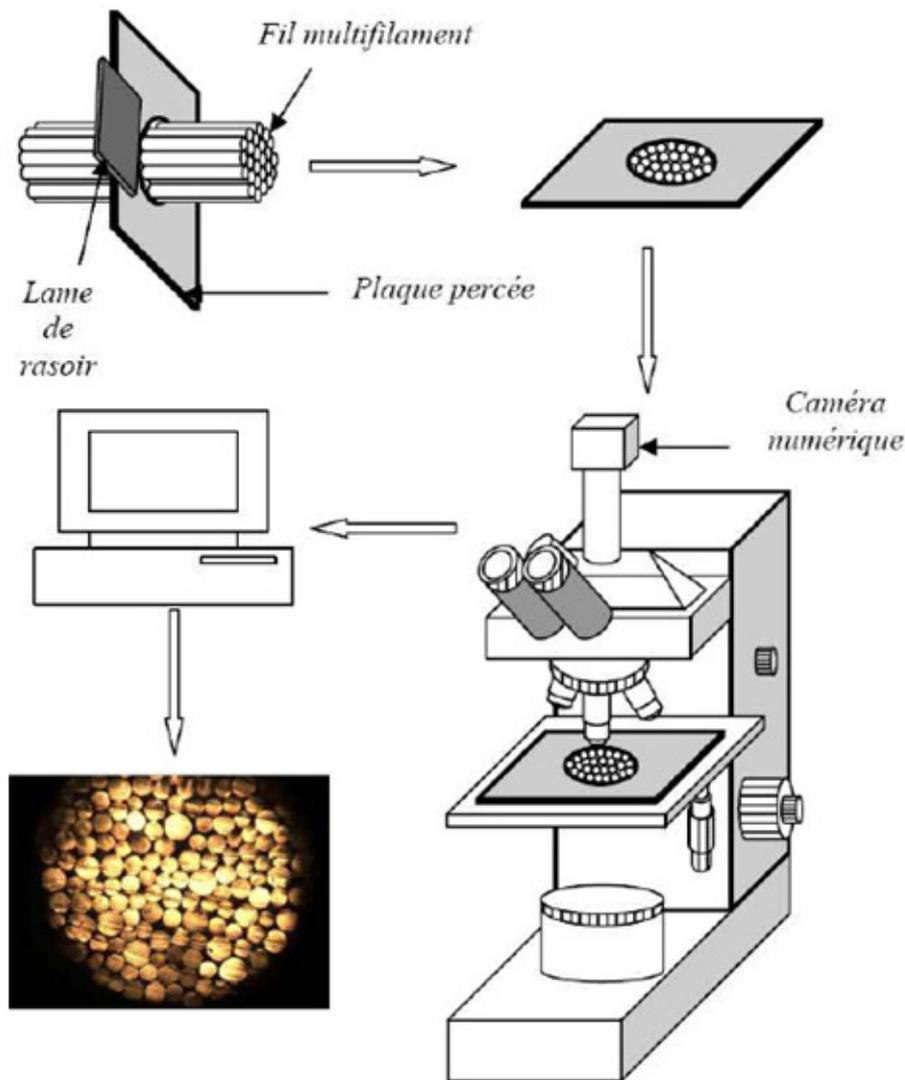
avec

d : la masse volumique des monofilaments exprimée en  $\text{g/cm}^3$

D : le diamètre moyen des monofilaments exprimé en  $\mu\text{m}$

Pour déterminer le diamètre des filaments, il faut d'abord réaliser une coupe transversale de ceux-ci. Une image de cette coupe est ensuite capturée à l'aide d'une camera numérique couplée à un microscope binoculaire Axiolab Pol de Carl Zeiss. Une représentation schématique de la procédure ainsi que du montage expérimental est illustrée sur la figure III-4. L'image obtenue est traitée à l'aide du logiciel Perfect-Image de Clara Vision. Trois points du contour de chaque monofilament sont ensuite visés et le logiciel en déduit leur diamètre.

Une mesure d'un minimum de 50 monofilaments est nécessaire pour chaque composition afin d'obtenir un diamètre moyen représentatif de l'échantillon.



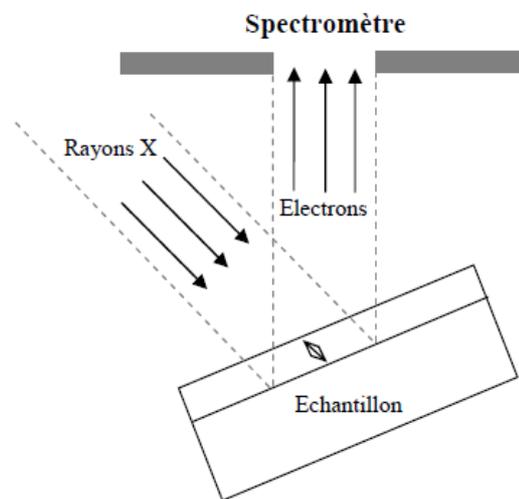
**Figure III- 4: Montage expérimental pour la mesure du diamètre moyen des filaments par microscopie optique**

Des tests de traction ont été réalisés pour déterminer les propriétés mécaniques des filaments. Ces essais sont effectués selon la norme NF EN ISO 5079 sur environ 30 monofilaments pour chaque composition. L'appareil utilisé lors de ces essais est le banc de traction Zwick 1456 constitué d'une traverse mobile associée à un capteur de force de 10 N. Tous les tests ont été menés sous une atmosphère standard (température de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , humidité relative de  $65 \pm 5\%$ ). La distance entre les mors a été fixée à 20 mm et la vitesse de déplacement de la traverse à 20 mm/min. Les paramètres tels que la force à la rupture, l'allongement à la rupture, le module de Young sont ainsi déterminés.

## II.3 Analyse physico-chimique

### II.3.1 Analyse XPS (Spectroscopie à Photoélectrons X)

L'interaction entre un photon X et la matière rend instable les atomes qui composent sa surface. En effet, les photons X vont ioniser les atomes en surface de l'échantillon. Si l'énergie est suffisante, des électrons vont être arrachés. Ces électrons sont ensuite collectés et leur énergie cinétique sera mesurée grâce à un spectrophotomètre en vue de déterminer l'élément atomique.



**Figure III- 5: Schéma du principe de fonctionnement d'un X.P.S.**

L'échantillon est inséré dans la chambre d'analyse qui se trouve sous un vide poussé (environ  $10^{-7}$  à  $10^{-10}$  mbars), puis est irradié par un faisceau de rayons X et les électrons résultants de cette interaction sont récupérés et analysés par un spectroscope à travers leur énergie de liaison qui est approximativement proportionnelle à leur énergie cinétique (cf. équation III-2). On peut ainsi déterminer la composition chimique des éléments en surface de l'échantillon et même les quantifier avec une incertitude de mesure d'environ 15%. Chaque élément est représenté sur un diagramme par un pic qui aura une aire proportionnelle à sa proportion atomique à la surface de l'échantillon. Dans notre étude, nous convertirons ses proportions atomiques en massiques.

La profondeur d'analyse de l'XPS est de l'ordre de 10 nm, les éléments déterminés sont donc effectivement en surface des échantillons.

$$E_C = E_0 - E_L$$

Equation III- 2

avec

$E_C$  : Energie cinétique du photoélectron

$E_0$  : Energie de la source du faisceau de rayons X

$E_L$  : Energie de liaison des atomes dans le matériau

Ces analyses ont été réalisées avec un spectromètre Axis Ultra DLD conçu par Kratos Analytical. Il est équipé d'une source d'aluminium monochromatique (Al  $K\alpha$ , 1486,6 eV) et soumis à une puissance de 150 W (10 mA, 15 kV). Les quantifications et les simulations spectrales ont été effectuées à l'aide du logiciel Casa XPS.

### **II.3.2 Analyse microsonde**

La **microsonde de Castaing** (en anglais *electron probe microanalyser*, EPMA) est une méthode d'analyse élémentaire qui consiste à bombarder un échantillon avec des électrons et à analyser le spectre des rayons X émis par l'échantillon sous cette sollicitation.

Cette technique d'analyse permet de faire des analyses élémentaires quantitatives ou qualitatives selon des pointés, des profils ou des cartographies. Dans mon cas, des cartographies qualitatives des éléments ont été réalisées sur la tranche des fibres pour caractériser la répartition spatiale des charges. La concentration de l'élément dans les différents échantillons est visualisée en fonction d'une échelle de couleur à droite de l'image. Plus la couleur tend vers le rouge, plus la concentration en l'élément analysé est importante. Les analyses ont été réalisées sur une microsonde électronique de type CAMECA SX 100 (15 kV, 40 nA). Les raies  $K\alpha$  et  $L\alpha$ , respectivement, des éléments Zn et Ag ont été détectées avec des cristaux de fluorure de lithium (LiF).

A fin de pouvoir observer la tranche des fibres, les échantillons ont été enrobés dans de la résine époxy et polis avec des draps de polissage en carbure de silicium. Enfin, pour rendre la surface de l'échantillon conductrice, l'échantillon a été revêtu d'une fine couche de carbone par l'intermédiaire d'un évaporateur à carbone de type BalTec.

### **II.3.3 Analyse TEM (Microscopie Electronique à Transmission)**

L'analyse TEM est une technique de microscopie où un faisceau d'électron traverse un échantillon très mince. Elle permet d'évaluer qualitativement la dispersion des charges dans une matrice polymère. Cette méthode d'analyse a été employée afin de déterminer l'état de dispersion des nanocharges au sein des polymères. Tous les échantillons ont été coupés en lames minces (70 nm d'épaisseur) à température ambiante avec un ultra microtome de type Leica Ultracut UCT. Les lames minces ont été transférées sur une grille en cuivre de mesh 200. Les images TEM des nanocomposites ont été obtenues à 120 kV avec un microscope de type Phillips CM200. Des images de faibles et forts grossissements ont été réalisées sur 2 ou 3 lames minces par grille afin d'obtenir des résultats représentatifs de l'échantillon.

### **II.3.4 Analyse MEB (Microscopie Electronique à Balayage)**

La microscopie électronique à balayage (**MEB** ou **SEM** pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Le MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image de la surface de l'échantillon.

Les analyses MEB ont été réalisées sur la surface des fibres en vue de vérifier l'influence de l'ajout des nanoparticules sur celles-ci. Nous avons utilisé un microscope de type Hitachi S4700 avec une tension d'accélération de 6 kV.

## III Propriétés des filaments

### III.1 PLA1 et nanocomposites avec le ZnO<sub>NT</sub>

#### III.1.1 Dégradation thermique

La figure III-6 représente les courbes de dégradation du PLA et de ses nanocomposites. Les températures de début de dégradation ont été considérées comme celles correspondant à une perte de 5% de matière [CAR, 2010]a.

La dégradation thermique des filaments (cf. figure III-7) suit le même mécanisme que celui des granulés. On observe en effet une légère baisse de la température de dégradation avec l'extrusion (PLA1E), puis une forte diminution d'environ 60°C dès l'ajout de 0,5% de ZnO<sub>NT</sub>. Par ailleurs, nous constatons une diminution de la température de dégradation avec le taux de nanoparticules de ZnO<sub>NT</sub> incorporées. Cette forte diminution des températures de dégradation dans le cas des nanocomposites est associée à la dégradation du PLA par le ZnO<sub>NT</sub> (cf. chapitre II, paragraphe II.2.2).

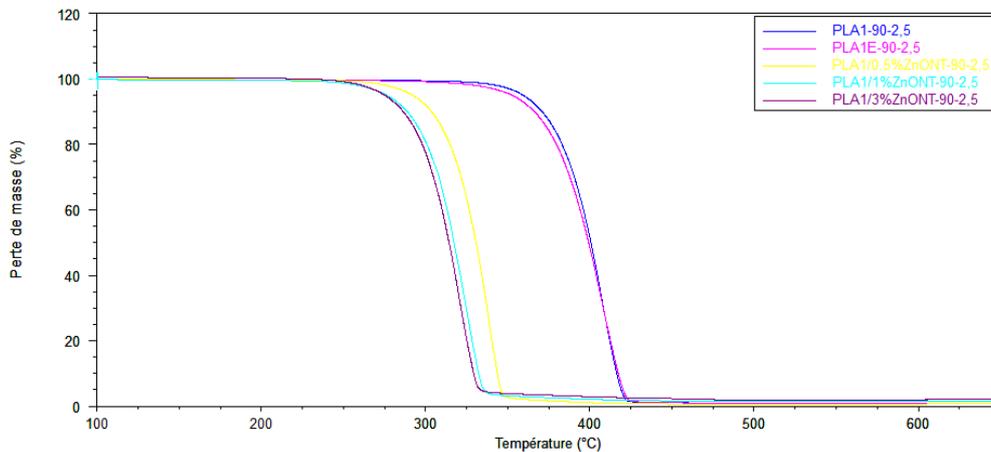


Figure III- 6: Dégradation thermique du PLA1, PLA1E et des nanocomposites avec le ZnO<sub>NT</sub> à différents pourcentages (0,5%, 1% et 3%)

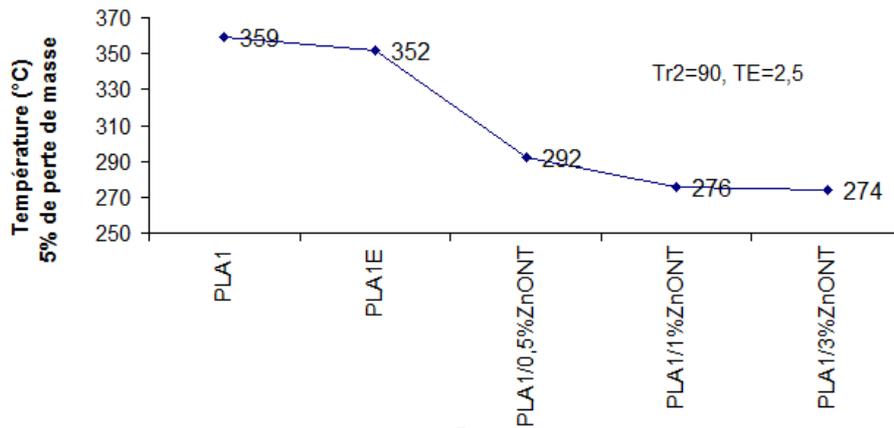


Figure III- 7: Température de début de dégradation du PLA1 et des nanocomposites avec  $ZnO_{NT}$

### III.1.2 Transitions thermiques

La figure III-8 présente les courbes DSC du PLA1 et de ses nanocomposites.

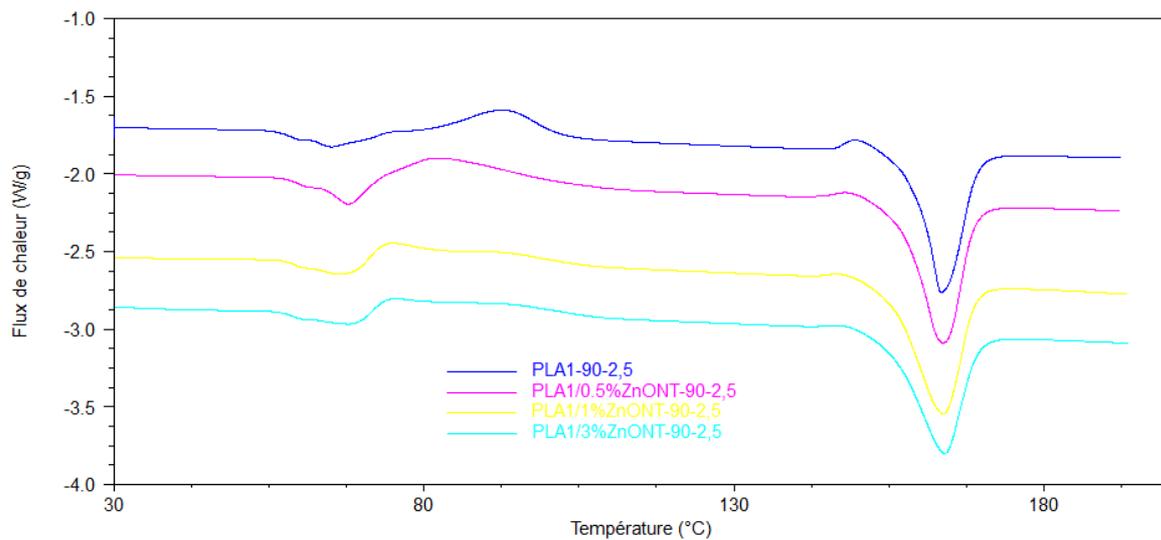


Figure III- 8: Transitions thermiques des filaments de PLA1 et des nanocomposites avec le  $ZnO_{NT}$

#### ▪ Transition vitreuse

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est prise au point d'inflexion de l'augmentation de la chaleur spécifique lors du passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Elle est difficile à déterminer dans le cas des filaments à faible étirage (ici  $TE = 2,5$ ) et étirés à une faible température de rouleaux d'étirage (ici  $90^\circ C$ ) [SOL, 2006]. En effet, on observe un pic relatif à la relaxation des chaînes macromolécules qui apparaît dans la même gamme de température que celle de la  $T_g$ , ce qui rend difficile le repérage précis de sa valeur. La  $T_g$  ne varie que très

peu avec l'ajout de ZnO<sub>NT</sub>. Elle est d'environ 58°C pour les filaments de PLA1, de 60°C pour le PLA1/0,5%ZnO<sub>NT</sub> et de 59°C pour les deux autres filaments nanocomposites. Cette légère augmentation de la T<sub>g</sub> du PLA est due à l'effet nucléant du ZnO<sub>NT</sub> sur le polymère (cf. figure III-9) qui aboutit à l'augmentation du taux de cristallinité. Cicero *et al.* [CIC, 2002] ont déjà observé ce phénomène en montrant l'augmentation de la T<sub>g</sub> en fonction du taux d'étirage des filaments, et donc l'augmentation du taux de cristallinité (cf. figure III-9). En effet, plus le taux de cristallinité est élevé, plus l'énergie nécessaire pour donner de la mobilité aux chaînes dans la phase amorphe est élevée, et donc plus la température pour passer de l'état vitreux à l'état caoutchoutique est élevée.

- **Relaxation des macromolécules**

La seconde transition thermique concerne le pic de relaxation des macromolécules. Il s'agit du léger pic endothermique qui suit la T<sub>g</sub>. Samuel *et al.* [SOL, 2006] expliquent ce phénomène par la relaxation des macromolécules qui était bloquées dans une conformation non stable à l'état vitreux.

- **Cristallisation froide**

Le pic de relaxation est suivi d'un pic de cristallisation froide. Nous observons une diminution progressive de l'intensité de ce pic de cristallisation froide en fonction de l'ajout de ZnO<sub>NT</sub> et de l'augmentation du taux de charge. En effet, l'ajout de nanocharges augmente le taux de cristallinité (cf. figure III-9) du PLA ce qui limite le mouvement des chaînes et rend difficile les phénomènes de cristallisation froide.

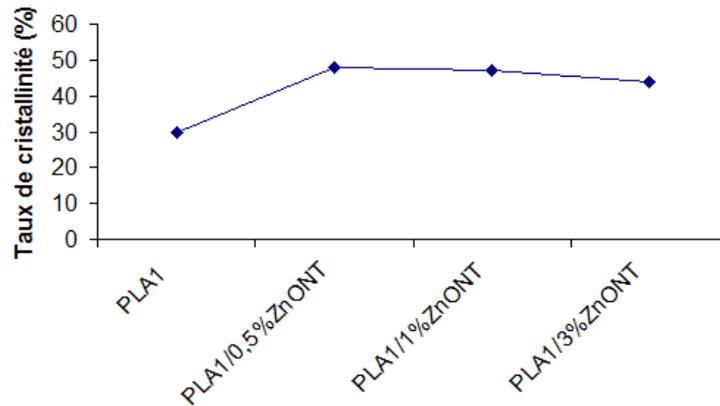
- **Fusion**

Il n'y a pas de changement notable entre les températures de fusion des filaments de PLA1 et celles des nanocomposites. Ces températures sont comprises entre 163°C et 164°C.

- **Taux de cristallinité**

La valeur des taux de cristallinité augmente de manière significative avec l'ajout de ZnO<sub>NT</sub> (cf. figure III-9), ce dernier jouant ici le rôle d'agent de nucléation dans le PLA. A température de rouleau d'étirage fixe (90°C) et à taux d'étirage constant (TE = 2,5), le taux de cristallinité du PLA est d'environ 30%. Cette valeur pourrait être supérieure avec l'augmentation du taux d'étirage ou celle de la température du rouleau d'étirage. Le taux de cristallinité dépend également de la stéréochimie du polymère. Pour un taux de D-lactide de

2% environ (celui du PLA1), le taux de cristallinité des filaments de PLA peut atteindre 45% [CIC, 2002]a. L'ajout du ZnO<sub>NT</sub> augmente également le taux de cristallinité des filaments de PLA jusqu'à environ 45% du fait de son rôle d'agent de nucléation dans le PLA.



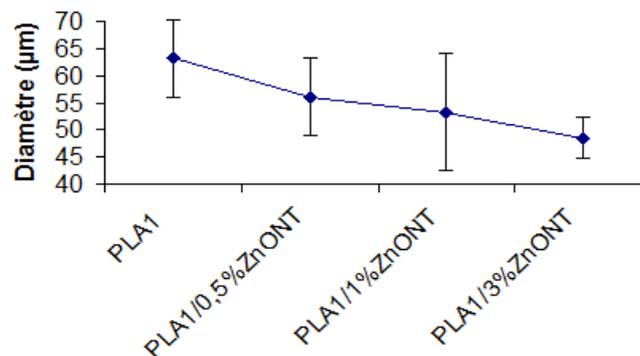
**Figure III- 9 : Taux de cristallinité des filaments de PLA1 et des nanocomposites**

### **III.1.3 Diamètre**

La figure III-10 montre l'évolution du diamètre des filaments en fonction de l'ajout de nanoparticules de ZnO<sub>NT</sub>. La diminution de celui-ci est proportionnelle à la quantité de nanocharges utilisée. Celle-ci peut être expliquée de deux manières.

La première concerne la dégradation du PLA1 par le ZnO<sub>NT</sub>. Cette dégradation va entraîner l'augmentation de la fluidité du polymère et faciliter le mouvement des chaînes macromoléculaires lors de l'étirage, conduisant à une diminution de la section des filaments.

La seconde s'appuie sur l'augmentation du taux de cristallinité due à l'ajout de nanocharges. La phase cristalline étant plus dense que la phase amorphe, cette augmentation entrainera la diminution du diamètre des filaments.



**Figure III- 10: Diamètre des filaments de PLA1 et des nanocomposites**

### III.1.4 Propriétés mécaniques

#### III.1.4.1 Ténacité

La ténacité est une grandeur souvent utilisée pour exprimer la résistance des fibres à la traction. Elle représente le rapport entre la force à la rupture (exprimé en cN) et le titre des filaments (exprimé en Tex).

Les valeurs de la ténacité des filaments de PLA1 et des nanocomposites sont données sur la figure III-11. En prenant en compte les écarts-types sur le graphique, nous pouvons conclure qu'il y a stabilité de la ténacité des filaments de PLA1 jusqu'à environ 3% de taux de charges.

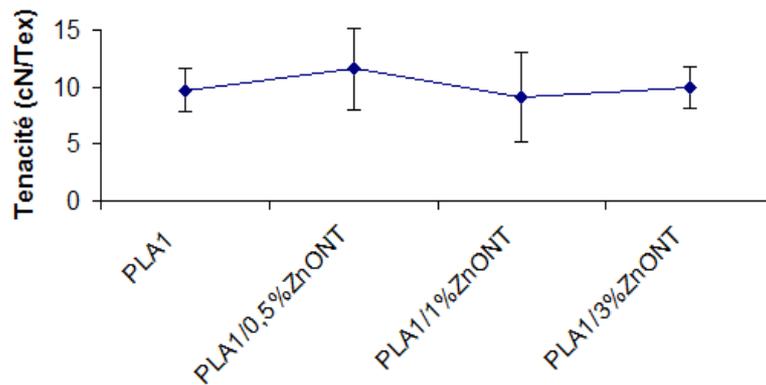


Figure III- 11 : Ténacité des filaments de PLA1 et des nanocomposites

#### III.1.4.2 Module de Young

La mesure du module de Young des filaments de PLA (cf. figure III-12) montre qu'il est quasiment stable avec l'ajout de 0,5% et 1% de ZnO<sub>NT</sub>, et augmente avec l'ajout de 3% de ZnO<sub>NT</sub>.

L'interaction entre le PLA et le ZnO<sub>NT</sub> est faible d'où une mauvaise dispersion dans la matrice (cf. paragraphe III.3.4.2). Celle-ci conduit à un faible transfert de charge de la matrice vers le renfort sans amélioration significative du module de Young dans le cas des faibles pourcentages de charges. Bhattacharyya *et al.* [BHA, 2003] expliquent également ce phénomène dans le cas de l'étude du mélange de PP avec des nanotubes de carbone à faible pourcentage, soit 0,8%. Cependant, avec l'ajout d'une plus importante quantité de

nanocharges (3%), les mouvements des chaînes macromoléculaires sont restreints, ce qui conduit à une augmentation de sa rigidité, donc du module.

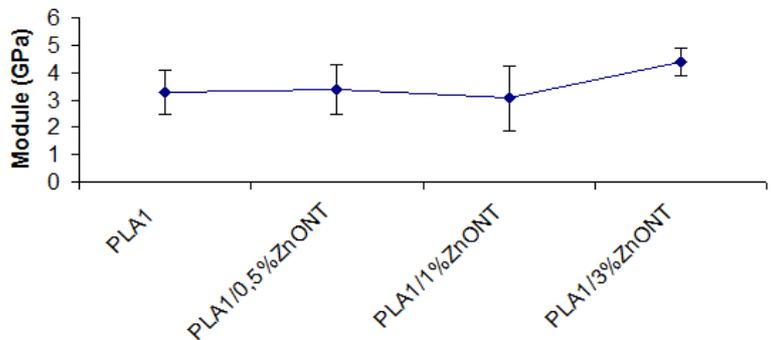


Figure III- 12 : Module des filaments de PLA1 et des nanocomposites

#### III.1.4.3 Allongement à la rupture

La figure III-13 donne les valeurs de l'allongement à la rupture du PLA1 et des nanocomposites avec le ZnO<sub>NT</sub>. Nous observons une nette diminution de celles-ci avec l'ajout de nanocharges. La dépolymérisation du PLA par le ZnO<sub>NT</sub> conduit à une diminution de la longueur moyenne des chaînes de polymère et à la diminution de l'allongement à la rupture des filaments. L'ajout de nanoparticules et l'augmentation de leur quantité dans les filaments peut également créer des défauts qui limitent leur plasticité, surtout dans le cas où la matrice et la nanocharge ont une faible affinité. En effet, les agrégats de nanocharges dans le polymère sont responsables de la rupture prématurée des filaments nanocomposites.

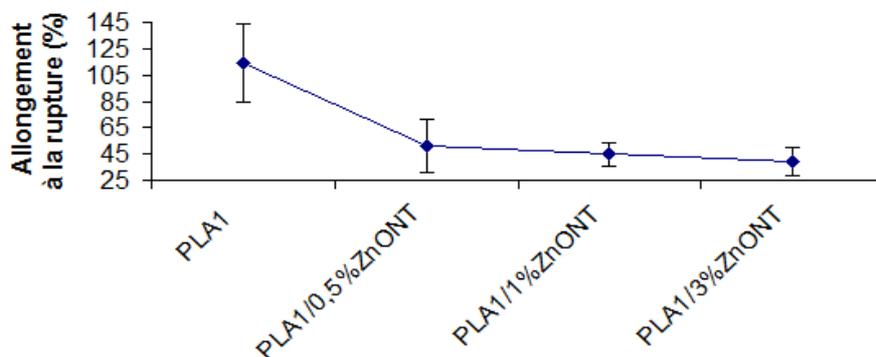


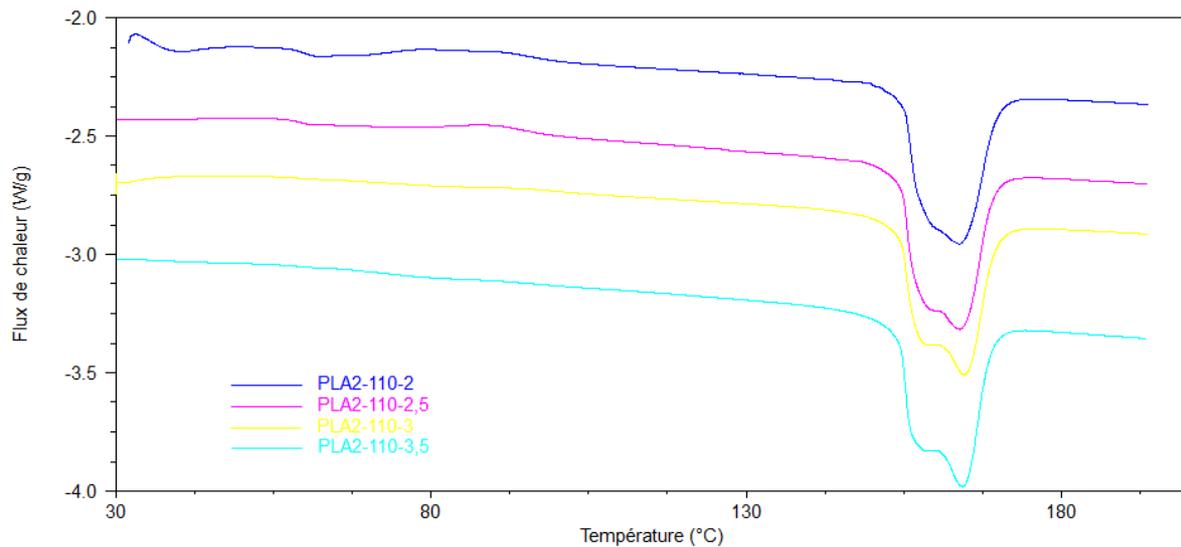
Figure III- 13 : Allongement à la rupture des filaments de PLA1 et des nanocomposites

## III.2 PLA2

Le PLA2 a été filé en fixant la température du rouleau d'étirage à 110°C. En effet, des études précédentes [SOL, 2006] ont montré l'augmentation des propriétés thermomécaniques du PLA grâce à la thermofixation des filaments à la dite température. Nous allons vérifier l'influence de la variation du taux d'étirage sur les propriétés thermomécaniques des filaments réalisés.

### III.2.1 Transitions thermiques

La figure III-14 présente les courbes DSC des filaments de PLA2 obtenus avec différents taux d'étirage (TE).



**Figure III- 14 : Courbes DSC des filaments de PLA2 à différents TE**

#### ▪ Transition vitreuse

La transition vitreuse ( $T_g$ ) est très légèrement visible sur les filaments avec TE = 2 et 2,5 ; elle n'est plus apparente pour TE = 3 et TE = 3,5. La disparition de la  $T_g$  après filage-étirage a déjà été observée par Yuan *et al.* [YUA, 2001]. En effet, pendant l'étape d'étirage, les chaînes polymères s'orientent dans le sens de l'étirage, principalement dans les zones amorphes. Ainsi, en fonction de l'augmentation du TE, la quantité de zones amorphes diminue. Sachant que la  $T_g$  est caractéristique de la zone amorphe, il est facile de comprendre la disparition de cette dernière sur les filaments ayant un taux d'étirage élevé (TE = 3 et 3,5).

▪ **Cristallisation froide**

On observe un léger pic dû à une cristallisation froide du PLA dont la température est d'environ 88°C pour les taux d'étirage TE = 2 et 2,5. Pour des TE supérieurs, ces pics ne sont plus visibles. Dans ce cas en effet, les chaînes macromoléculaires au sein des filaments sont très orientées et ne permettent pas la cristallisation froide.

▪ **Fusion**

Il n'y a pas de différence notable de la température de fusion du PLA2 en fonction du taux d'étirage. Pour tous les filaments, la  $T_f$  est d'environ 164 à 165°C.

On observe un double pic endothermique lors de la fusion des filaments. Celui-ci est plus marqué en fonction de l'augmentation du TE. Yasuniva *et al.* [YAS, 2004] ont déjà observé ce double pic et l'ont expliqué par l'apparition de deux phases cristallines dans le PLA. Le premier est attribué à l'étirage qui favorise l'apparition d'une population cristalline métastable. Le second est attribué à la recristallisation du PLA à l'état fondu. Ce double pic pourrait être dû aussi à l'apparition de cristallites de tailles différentes.

▪ **Taux de cristallinité**

Quand à la proportion de phase cristalline (cf. figure III-15), elle est déjà élevée et est d'environ 35% pour le PLA2 et augmente au fur et à mesure avec le taux d'étirage pour atteindre 52% pour un TE = 3,5. En effet, l'orientation des chaînes moléculaires est connue pour induire la cristallisation des polymères.

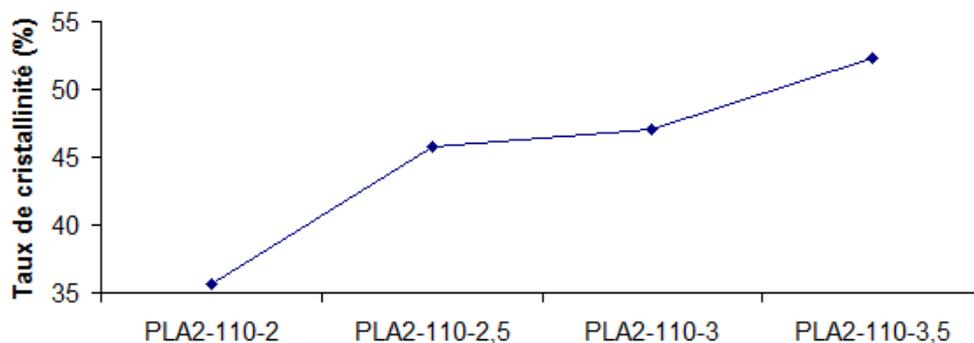


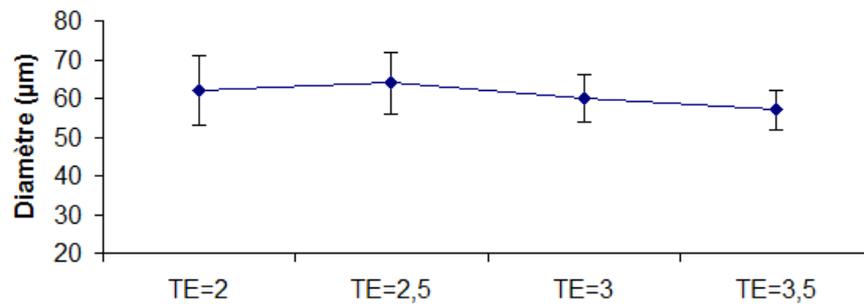
Figure III- 15 : Taux de cristallinité du PLA2 à différents TE

Le fort taux de cristallinité permet d'améliorer la tenue au vieillissement des filaments car la vitesse de dégradation est plus rapide dans les zones amorphes [MER, 1996]d. Cependant, il

peut aussi fragiliser les filaments d'où un choix judicieux des paramètres de mise en œuvre pour obtenir des taux de cristallinité adéquats.

### **III.2.2 Diamètre**

Le diamètre moyen des filaments de PLA à différents taux d'étirage est présenté sur la figure III-16. On observe une légère diminution du diamètre des filaments en fonction de l'étirage.



**Figure III- 16 : Diamètre des filaments de PLA2 à différents TE**

Les zones amorphes ayant un volume apparent plus important que les zones cristallines, et leur quantité relative diminuant sous l'effet de l'étirage, ceci entraîne une diminution globale du diamètre des filaments. Cette diminution n'est toutefois pas très nette du fait du traitement thermique ( $Tr_2 = 110^\circ\text{C}$ ) appliqué sur le rouleau d'étirage. Celui-ci permet de thermofixer les filaments et entraîne l'augmentation du taux de cristallinité, même à  $TE = 2$  (cf. figure III-15). Ainsi, le volume apparent des filaments est diminué grâce à la présence de phases cristallines plus denses. De ce fait, il reste peu de zones amorphes sur lesquelles l'effet de l'étirage est plus visible.

Ces informations justifient la tendance à la diminution du diamètre moyen des filaments, ainsi que la faible différence entre leurs différentes valeurs.

Nous observons également une diminution de l'écart-type sur les valeurs du diamètre moyen en fonction de l'augmentation du TE. Celle-ci est due à la forte orientation des chaînes de polymère conduisant à des filaments plus réguliers.

### III.2.3 Propriétés mécaniques

#### III.2.3.1 Ténacité

La ténacité des filaments de PLA2 à différents taux d'étirage est donnée sur la figure III-17. On observe une légère augmentation de cette grandeur en fonction du taux d'étirage. Ceci est dû à une meilleure orientation des chaînes macromoléculaires et à l'augmentation du taux de cristallinité (cf. figure III-15).

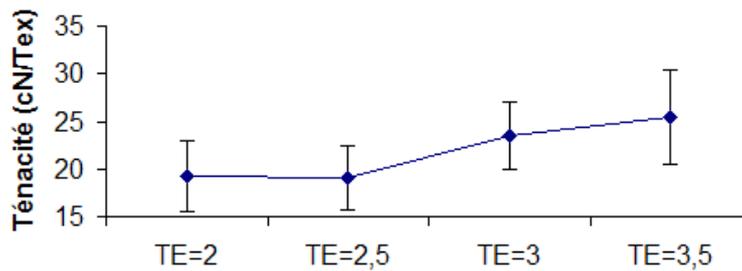


Figure III- 17: Ténacité des filaments de PLA2 à différents TE

#### III.2.3.2 Module de Young

La figure III-18 présente les valeurs du module de Young sur les filaments de PLA2 à différents TE.

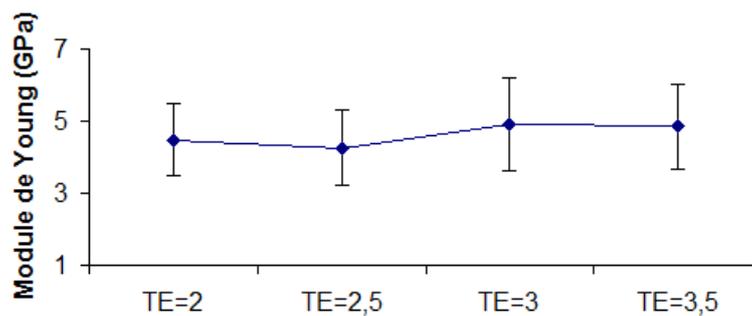


Figure III- 18: Module de Young des filaments de PLA2 à différents TE

Le module de Young des filaments de PLA est assez élevé. Sa valeur est comprise entre 4 GPa et 5 GPa aux différents taux d'étirage. Nous n'observons pas de différence significative entre les modules de ces filaments à ces taux d'étirage.

### III.2.3.3 Allongement à la rupture

L'allongement à la rupture des filaments de PLA2 à différents taux d'étirage est donné sur la figure III-19. Nous observons une diminution de l'extensibilité des filaments en fonction de l'augmentation du taux d'étirage. Ceci est à nouveau expliqué par la meilleure orientation des chaînes macromoléculaires et par l'augmentation du taux de cristallinité qui limite l'allongement des fibres lors de la traction.

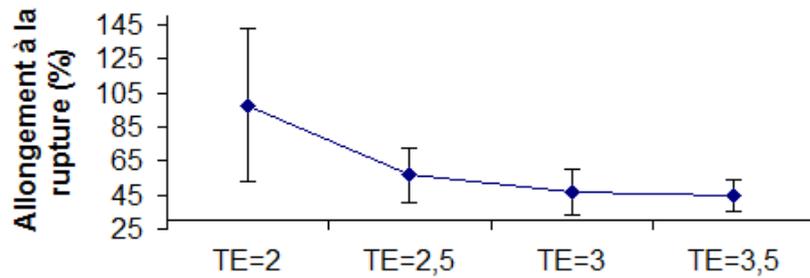


Figure III- 19: Allongement à la rupture des filaments de PLA2 à différents TE

Nous observons par ailleurs un écart-type important sur l'allongement à la rupture du PLA2 à TE = 2. Nous constatons une forte irrégularité (cf. figure III- 20) des diamètres des filaments se traduisant par des comportements distincts.

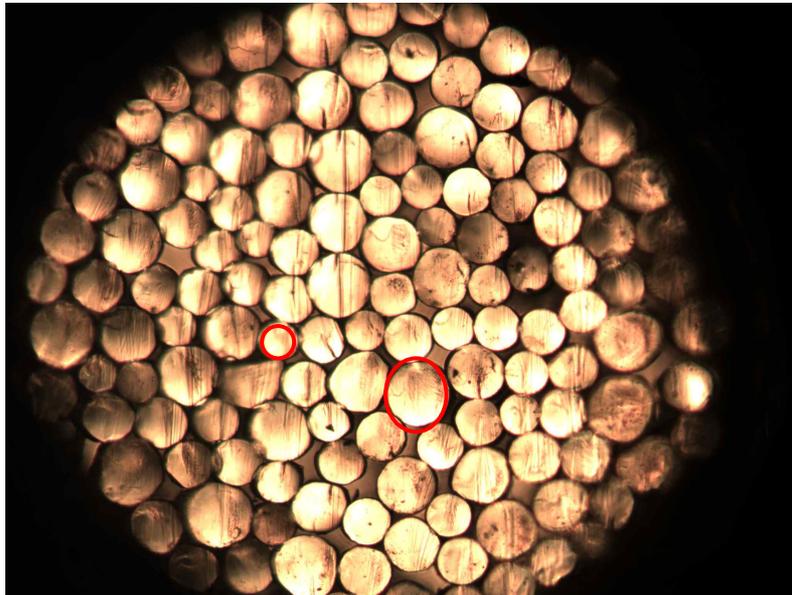


Figure III- 20 : Image au microscope d'une coupe transversale de filaments de PLA2-110-2

### III.3 Nanocomposites avec le PLA2 et PP

Les études présentées ont été réalisées avec des filaments pour TE = 3. Ce taux d'étirage avait en effet donné un bon compromis pour l'obtention de propriétés mécaniques satisfaisantes sur les filaments de PLA2.

#### III.3.1 Dégradation thermique

L'étude de la dégradation thermique des filaments non chargés et chargés est présentée sur les figures III-21, 22, 23 et 24. Nous allons vérifier l'influence des paramètres ci-dessous sur la dégradation thermique des filaments nanocomposites :

- Ajout de charges
- Quantité de charges
- Nature des charges : ZnO<sub>T</sub>, ZnO<sub>NT</sub>, Ag
- Mélange de charges : ZnO<sub>T</sub> et Ag
- Méthode de fonctionnalisation : extrusion directe du polymère avec la quantité de charge souhaitée ou dilution du masterbatch (MB) sur le pilote de filage.
- Influence du ZnO<sub>NT</sub> sur un autre type de polymère (PP)

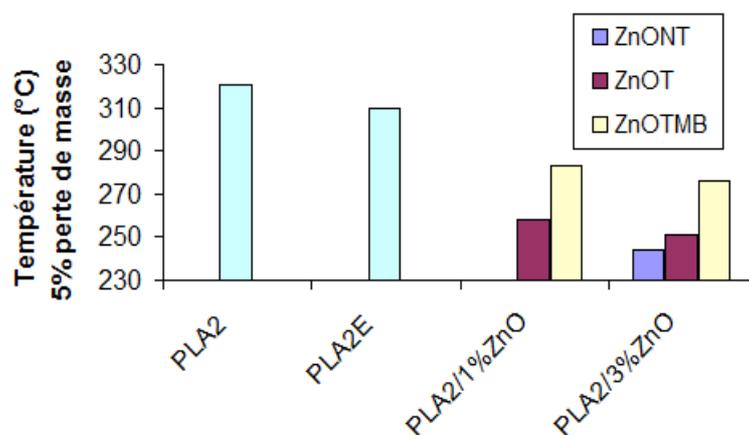
##### ▪ **Influence de l'ajout d'oxyde de zinc**

La figure III-21 présente l'étude de l'influence sur la dégradation de l'extrusion, de l'ajout de ZnO<sub>T</sub> ou de ZnO<sub>NT</sub> et de l'utilisation de la voie MB (qui permet de protéger le PLA en limitant sa dégradation par le ZnO) pour réaliser les filaments nanocomposites à base d'oxyde de zinc.

On observe en premier lieu une diminution de la température de dégradation des filaments sur le PLA extrudé avant filage. Ceci est dû à la dépolymérisation du PLA suite à l'extrusion (**cf. chapitre II, paragraphe II.2.2**). La température de début de dégradation la plus basse est obtenue sur les filaments de PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub> du fait de la dépolymérisation lors de l'extrusion et d'une dépolymérisation des chaînes macromoléculaires avec le ZnO<sub>NT</sub> [ABE, 2004]. La température de dégradation du PLA/3%ZnO est augmentée de 7°C avec l'utilisation du ZnO<sub>T</sub>. En effet, ce dernier limite la diminution de la masse molaire du PLA grâce à l'effet protecteur des couches d'organosilane en surface du ZnO<sub>T</sub>. Ce traitement de surface, même s'il n'empêche pas totalement la dégradation du PLA, permet d'en limiter les conséquences.

Moins il y a de nanocharges, plus la température de dégradation augmente ; nous avons ainsi une amélioration d'environ 7°C dans le cas du PLA2/1%ZnO<sub>T</sub>. Enfin, les filaments nanocomposites réalisés par dilution du MB (PLA2/30%ZnO<sub>T</sub>) ont des températures de dégradation supérieures aux autres filaments nanocomposites. L'augmentation de température est significative et est d'environ 25°C pour les deux composites avec 1 et 3% de ZnO par rapport aux filaments nanocomposites précédents. Ces phénomènes sont liés à plusieurs facteurs :

- Une grande proportion du PLA n'a subi qu'un seul cycle thermique de fusion, durant le filage.
- Cette proportion a été extrudée à l'aide d'une extrudeuse monovis lors du filage, cette dernière étant moins agressive vis-à-vis des polymères qu'une bi-vis.
- Les nanocharges sont d'abord enduites d'une certaine quantité de PLA2 lors de la réalisation du MB avant leur dispersion dans le PLA2 sur le pilote de filage pour avoir la quantité de charges souhaitée. Ceci a pour conséquence d'améliorer encore l'affinité entre la nanocharge et le PLA tout en diminuant le contact direct entre les deux. On limite ainsi la dégradation du PLA par l'oxyde de zinc.



**Figure III- 21: Dégradation thermique du PLA2 et des nanocomposites avec l'oxyde de zinc**

En général, l'ajout de nanoparticules permet d'augmenter la température de dégradation des polymères. Laachachi *et al.* [LAA, 2009] ont rapporté cette augmentation dans le cas de l'ajout de ZnO dans le PMMA (polyméthacrylate de méthyle). Nous remarquons cette même augmentation (ici d'environ 14°C) dans le cas de l'ajout du ZnO<sub>NT</sub> dans le PP (cf. figure III-22).

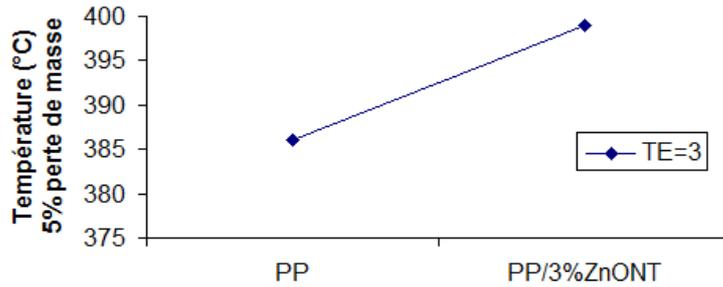


Figure III- 22: Dégradation thermique du PP et PP/3%ZnO<sub>NT</sub>

▪ **Influence de l'ajout d'argent**

La figure III-23 donne les températures de début de dégradation des filaments nanocomposites avec l'argent. Les histogrammes en bleu correspondent aux températures de début de dégradation des filaments obtenus par dilution d'un prémix plus chargé sur le pilote de filage. Ainsi, les filaments de PLA2/0,5%Ag ont été obtenus par la dilution du prémix PLA2/1%Ag et les filaments de PLA2/0,1%Ag et PLA2/0,05%Ag ont été obtenus par la dilution du prémix du PLA2/0,2%Ag. Nous ne comparerons pas les températures de dégradation de ces filaments car elles sont fortement influencées par la proportion de PLA utilisé lors de la dilution sur le pilote de filage.

Les histogrammes en violet correspondent à la température de dégradation des filaments nanocomposites obtenus à partir de prémix réalisés sur une extrudeuse bi-vis avec la quantité de nanocharges souhaitée. En comparant leurs températures avec celle des filaments de PLA2, nous remarquons une augmentation de cette température avec l'augmentation du taux de charges. Ceci confirme la stabilisation de la température de dégradation des polymères lorsqu'ils sont chargés par des nanocharges qui ne les dégradent pas ou très peu.

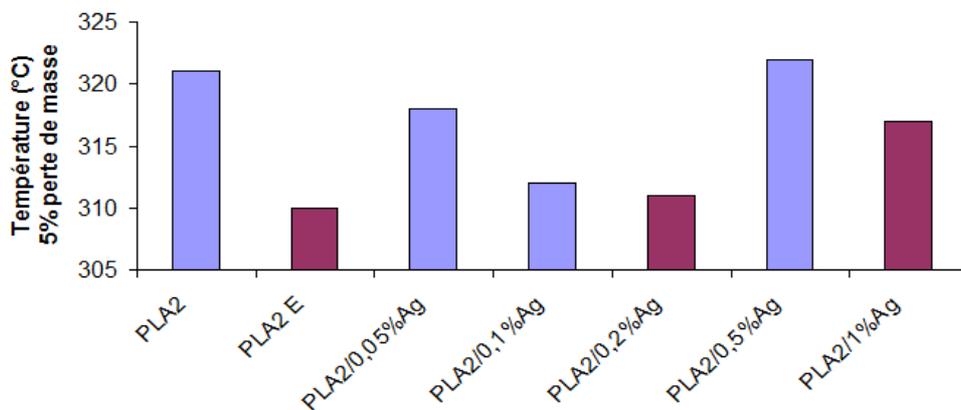


Figure III- 23: Dégradation thermique du PLA2 et nanocomposites avec Ag

La figure III-24 présente l'étude de l'influence du mélange des nanoparticules (ZnO<sub>T</sub> + Ag) dans le PLA. Il n'y a pas de différence significative entre les températures de dégradation

thermique du PLA2/1%ZnO<sub>T</sub> et les mélanges ternaires avec 0,05%Ag et 0,1%Ag. Ceci est dû à la faible quantité d'argent incorporé qui ne permet pas d'augmenter la température de dégradation.

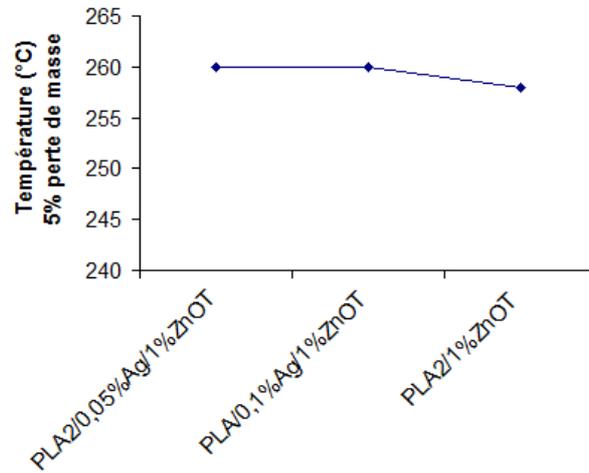


Figure III- 24 : Dégradation thermique – influence du mélange des nanocharges (ZnO<sub>T</sub> + Ag)

### III.3.2 Transitions thermiques

La figure III-25 présente les transitions thermiques sur le PLA2 et ses nanocomposites avec l'oxyde de zinc et l'argent.

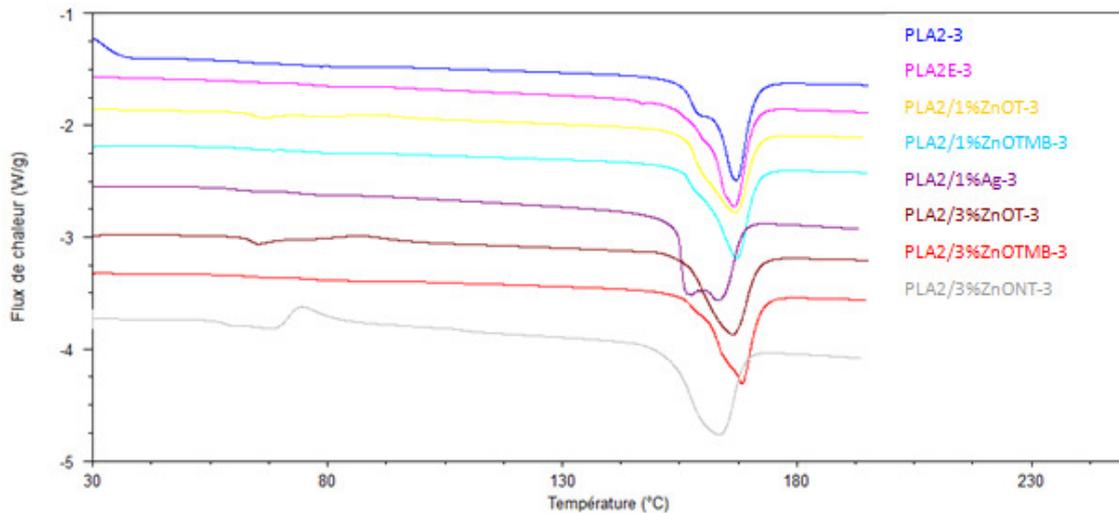


Figure III- 25: Transitions thermiques du PLA2, PLA2E et nanocomposites avec l'oxyde de zinc traité et non traité (1%, 3%) et l'argent (1%)

Le décalage des courbes (PLA2/1%Ag-3 et PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub>-3) d'environ « -3°C » par rapport aux autres courbes est simplement dû à une différence sur la courbe de calibration. Pour les comparer aux autres ce décalage devra être considéré.

▪ **Transition vitreuse**

Le point d'inflexion relatif à la  $T_g$  n'est visible que sur les courbes DSC des filaments nanocomposites obtenus à partir de prémix du PLA avec l'oxyde de zinc (traité et non traité) réalisés sur l'extrudeuse bi-vis avec la quantité de charges souhaitée. En effet, la dégradation du PLA par l'oxyde de zinc conduit à la formation d'oligomères d'acide lactique et/ou de lactide dans le PLA [ABE, 2004], ces composés étant connus pour leur rôle de plastifiant dans le PLA [LJU, 2002]. De ce fait, dans le cas des filaments cités, il faudrait un taux d'étirage plus élevé pour mieux orienter les chaînes macromoléculaires. Dans ce cas nous pourrions peut être voir aussi la disparition de la  $T_g$ .

La  $T_g$  des filaments de PLA2/1%ZnO<sub>T</sub> et PLA2/3%ZnO<sub>T</sub> est d'environ 64°C tandis que celle du PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub> est de 61°C. Cette diminution de la  $T_g$  est due à une plastification plus importante du PLA par le ZnO<sub>NT</sub> à cause de sa forte dégradation par cette nanocharge.

▪ **Cristallisation froide**

On observe un léger pic de cristallisation froide dans le cas du PLA2/3%ZnO<sub>T</sub> à environ 88°C, mais aussi pour les filaments de PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub> à environ 78°C. Cette diminution de la température de cristallisation froide est également attribuée à la plastification plus importante du PLA2 par ZnO<sub>NT</sub>.

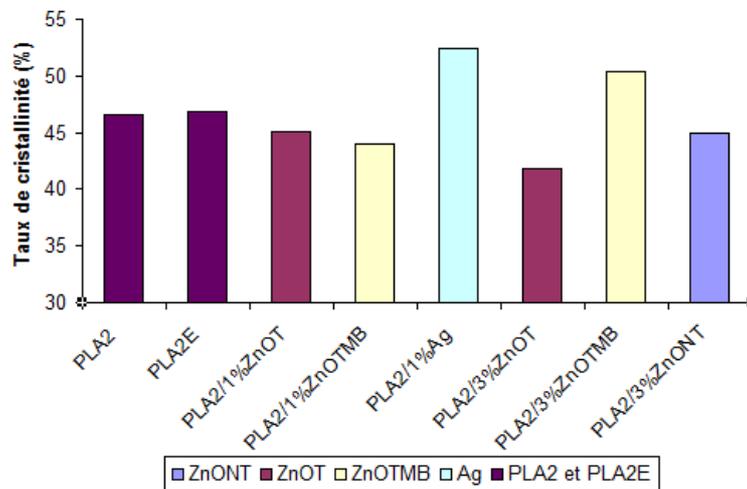
▪ **Fusion**

On ne note pas d'influence notable sur les températures de fusion qui restent constantes à environ 167°C.

▪ **Taux de cristallinité**

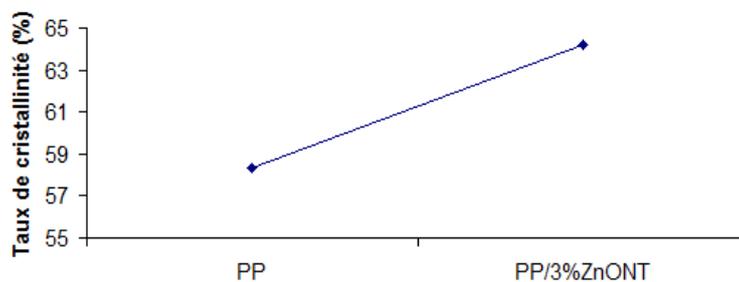
En général, le taux de cristallinité des filaments de PLA2 et des nanocomposites (cf. figure III-26) obtenus sont assez élevés. Les taux les plus importants ont été obtenus sur les filaments de PLA2/1%Ag (52%) et PLA2/3%ZnO<sub>T</sub>MB (50%). Seulement 1% d'Ag incorporé au PLA permet l'obtention de son taux de cristallinité le plus élevé. Ceci est lié à l'effet nucléant de cette charge sur le PLA, et également à la non dégradation de la matrice par celle-ci. La diminution de la dégradation de la matrice par l'utilisation de la voie MB semble aussi

permettre l'augmentation du taux de cristallinité des filaments nanocomposites avec 3% de  $ZnO_T$ .



**Figure III- 26: Taux de cristallinité des filaments de PLA2 et des nanocomposites**

3% de  $ZnO_{NT}$  incorporé au PP entraîne également une augmentation d'environ 6% de son taux de cristallinité (cf. figure III-27).



**Figure III- 27: Taux de cristallinité du PP et PP/3%  $ZnO_{NT}$**

Ces résultats montrent qu'avec l'ajout des nanoparticules dans une matrice, il y a souvent une compétition entre l'effet nucléant et de dégradation de certaines charges. Dans ce cas, si la dégradation est importante, l'effet nucléant de la charge a peu d'influence sur l'augmentation du taux de cristallinité.

### **III.3.3 Propriétés mécaniques**

Lors des études des propriétés mécaniques des filaments nanocomposites, nous allons comparer les séries d'échantillons qui ont été réalisés à la même période. En effet, le PLA est un polymère très sensible aux conditions atmosphériques (température, humidité, etc,...) et il est important de laisser les mêmes délais entre la mise en oeuvre des filaments et la détermination des propriétés mécaniques pour que les résultats soient comparables.

Dans cette partie à nouveau, les essais sont réalisés sur les filaments ayant un taux d'étirage de 3.

#### **III.3.3.1 Ténacité**

La figure III-28 compare la ténacité des filaments de PLA2 avec ceux des nanocomposites en fonction de la quantité de charges et de l'utilisation de ZnO<sub>T</sub> ou de ZnO<sub>NT</sub>.

On observe une forte diminution de plus de 50% de la ténacité du PLA2 avec l'ajout de 3% de ZnO<sub>NT</sub>. Il passe de  $17 \pm 5$  cN/Tex à  $8 \pm 2$  cN/Tex. Pour la même quantité de ZnO<sub>T</sub>, on a une réduction d'environ 40% de la ténacité du PLA2. Cette légère amélioration de la ténacité dans le cas PLA2/3%ZnO<sub>T</sub> est due à la diminution de l'énergie interfaciale entre le PLA2 et le ZnO<sub>T</sub> grâce au traitement de surface qui limite l'effet catalytique du ZnO sur le PLA, mais aussi à la meilleure dispersion des nanoparticules dans le PLA (**cf. chapitre III, paragraphe III.3.4.2**).

A taux de charge équivalent (1% de nanocharges), la ténacité est plus importante dans le cas de ZnO<sub>T</sub> que dans l'Ag (cf. figure III-28). Ceci est dû principalement à la mauvaise dispersion de l'argent dans le PLA (**cf. chapitre III, paragraphe III.3.4.2**). Ces agrégats de nanocharges fragilisent les filaments. Ainsi, l'ajout de 1% de ZnO<sub>T</sub> entraîne une diminution de la ténacité d'environ 18%, et pour 1% d'Ag, on a une diminution d'environ 29% par rapport au PLA2.

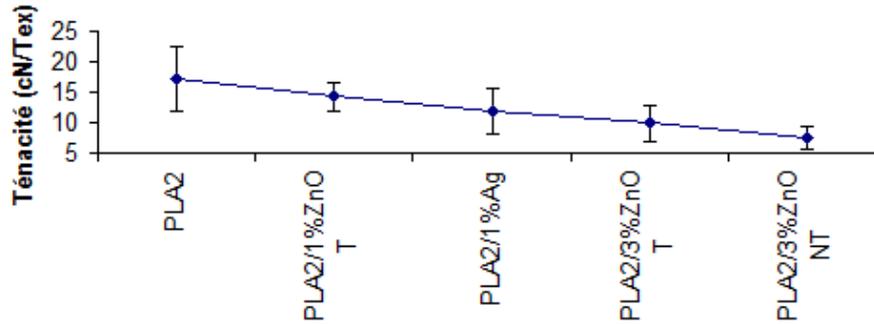


Figure III- 28: Ténacité PLA2 et nanocomposites avec ZnO<sub>T</sub>, ZnO<sub>NT</sub> et Ag

L'ajout de 3% de ZnO<sub>NT</sub> dans le PP conduit à une diminution de sa ténacité d'environ 50% (cf. figure III-29) du fait de la mauvaise dispersion de la nanocharge au sein du PP (cf. chapitre III, paragraphe III.3.4.2)

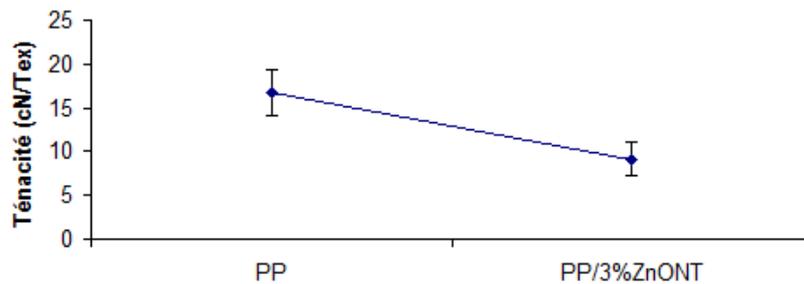


Figure III- 29 : Ténacité PP et PP/3% ZnO<sub>NT</sub>

Dans le cas des filaments nanocomposites réalisés par voie MB, il y a une plus faible diminution de la ténacité (cf. figure III-30) comparée à celles obtenues à l'aide de prémix réalisés sur extrudeuse bi-vis. En effet, la réduction de la ténacité des filaments de PLA est d'environ 14% pour le PLA2/1%ZnO<sub>T</sub>MB (contre 18% pour le PLA2/1%ZnO<sub>T</sub>), et d'environ 30% pour le PLA2/3%ZnO<sub>T</sub>MB (contre 40% pour le PLA2/3%ZnO<sub>T</sub>). Cette augmentation de la ténacité des filaments nanocomposites est attribuée au passé thermique moins contraignant du polymère, mais aussi à la protection du polymère des effets catalytiques de l'oxyde de zinc à travers l'enduction des nanocharges par le polymère avant sa dispersion dans une plus grande proportion de celui-ci lors de l'étape de filage.

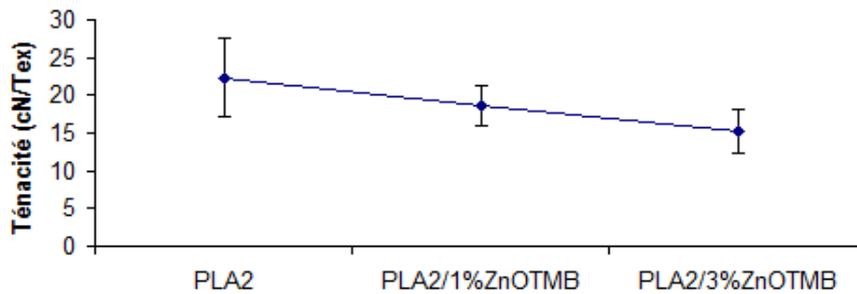


Figure III- 30: Ténacité des filaments nanocomposites obtenus par voie MB

Enfin, l'ajout d'une faible quantité d'argent n'a pas une très grande influence sur la ténacité des filaments (cf. figure III-31). Cependant, il est important de rappeler qu'il ne la diminue pas comme dans le cas du PLA2/1%Ag. Dans ce cas, même si la nanocharge n'est toujours pas bien dispersée, la quantité n'est pas suffisante pour créer des agrégats importants pouvant fragiliser les filaments de PLA2.

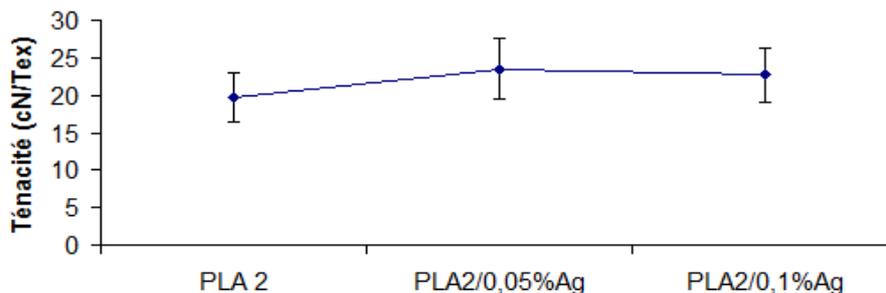


Figure III- 31: Ténacité des nanocomposites PLA2/Ag à faibles pourcentages

### III.3.3.2 Module de Young

Les figures III-32 et 33 donnent les valeurs des modules des filaments de PLA2 ainsi que des filaments nanocomposites. Les résultats ont été séparés en deux graphiques car ils n'ont pas été réalisés à la même période, et les délais entre le filage et la mise en œuvre des essais mécaniques sont différents. Pour analyser les graphiques, nous allons donc nous référer à la valeur de PLA de référence.

Les modules de Young du PLA2 et des nanocomposites sont proches. Ceci est dû aux taux de cristallinité élevés et peu variables entre ces derniers (cf. figure III-32).

On observe par ailleurs une diminution du module de Young lors du vieillissement des filaments de PLA2. Il passe d'environ 5 GPa (cf. figure III-33) à 3 GPa (cf. figure III-32) pour une durée de stockage (condition atmosphérique) d'environ 1 mois.

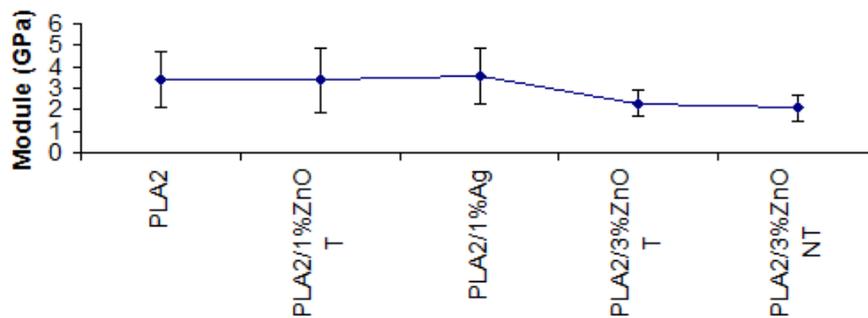


Figure III- 32: Module de Young PLA2 et des nanocomposites avec ZnO<sub>T</sub>, ZnO<sub>NT</sub> et Ag

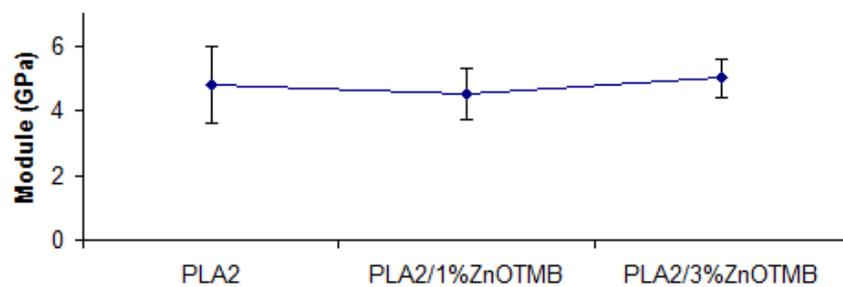


Figure III- 33: Module de Young du PLA2 et des nanocomposites par voie MB

Il n'y a pas de différence significative entre les modules du PLA2 et des nanocomposites obtenus par voie MB.

### **III.3.3.3 Allongement à la rupture**

En général, l'allongement à la rupture est affecté par la fraction massique des nanoparticules, leur dispersion et leurs interactions avec la matrice [COL ; 2003].

La figure III-34 compare l'allongement à la rupture entre les filaments de PLA2 et les filaments nanocomposites avec le ZnO<sub>T</sub>, le ZnO<sub>NT</sub> et l'Ag. On observe une légère augmentation de l'allongement à la rupture avec l'ajout du ZnO<sub>T</sub>. En effet dans ce cas, l'effet catalytique de l'oxyde entraîne la formation d'oligomères ou de résidus d'acide lactique, ces derniers jouant le rôle de plastifiant dans le PLA.

Avec l'ajout de  $ZnO_{NT}$ , on observe une légère diminution de l'allongement à la rupture par rapport celui des filaments nanocomposites obtenus avec le  $ZnO_T$ . En effet, deux phénomènes contraires agissant sur l'allongement à la rupture du PLA sont mis en évidence. Le premier est l'augmentation de l'allongement à la rupture grâce à la plastification du PLA par les résidus d'acide lactique. Le second est sa diminution à cause de la forte dégradation causée par cette nanocharge au PLA, ainsi que sa mauvaise dispersion au sein de celui-ci (cf. chapitre III, paragraphe 3.4.2).

L'écart-type important dans le cas des filaments de PLA2/1%Ag est encore dû à la mauvaise dispersion de l'argent dans la matrice (cf. chapitre III, paragraphe 3.4.2). Celle-ci entraîne une forte hétérogénéité du comportement à la rupture des filaments de PLA2/1%Ag.

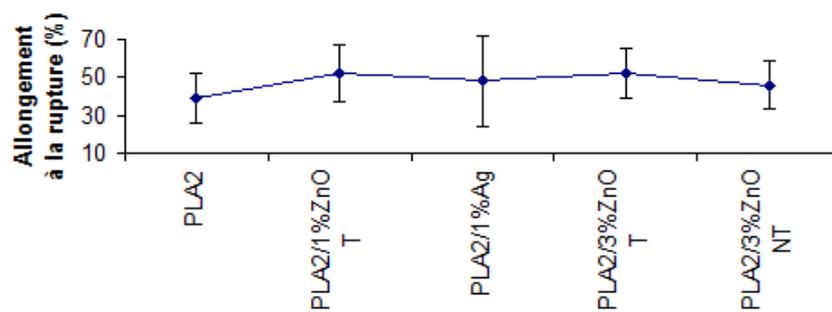


Figure III- 34: Allongement à la rupture du PLA2 et de ses nanocomposites avec Ag,  $ZnO_T$  et  $ZnO_{NT}$

Sur la figure III-35, on observe une diminution de l'allongement à la rupture sur les filaments de PP/3% $ZnO_{NT}$ . Ceci peut être dû à la mauvaise dispersion du  $ZnO_{NT}$  dans le PP (cf. chapitre III, paragraphe 3.4.2).

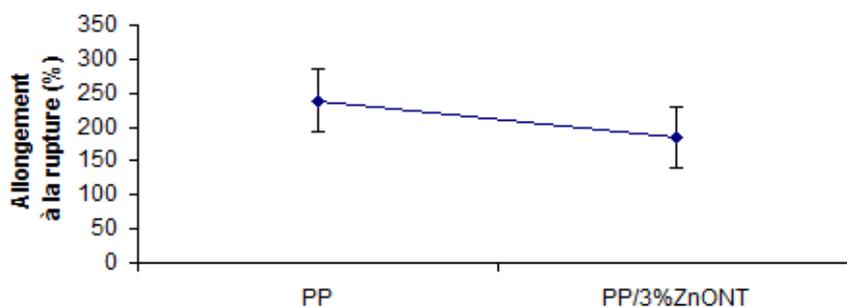
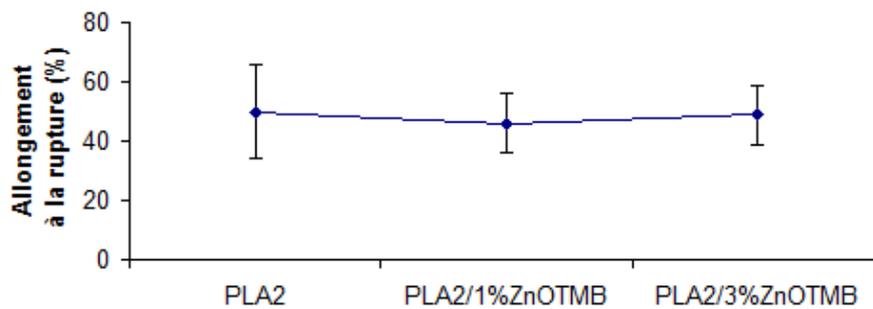


Figure III- 35: Allongement à la rupture du PP et PP/3%  $ZnO_{NT}$

Enfin avec la voie MB, il n'y a pas de différence significative entre l'allongement à la rupture des filaments de PLA2 et les nanocomposites obtenus avec la voie MB (cf. figure III-35). Dans ce cas, il n'y a pas d'augmentation visible de l'allongement à cause de la faible

dégradation du PLA avec la voie MB, les filaments étant ainsi peu ou pas plastifiés. La bonne dispersion des nanocharges (cf. **chapitre III, paragraphe 3.4.2**) permet de ne pas réduire l'allongement avec des agrégats de nanocharges.

En outre, on observe une diminution de l'allongement à la rupture en fonction du vieillissement des filaments de PLA2 dans les conditions normales de stockage (conditions atmosphériques ambiantes). Elle passe d'environ 50% (cf. figure III-36) à près de 39% (cf. figure III-34) lors d'une durée de stockage de l'ordre d'1 mois. Pour expliquer ce phénomène, il faudrait effectuer d'autres analyses pour vérifier si ce comportement est dû à la diminution de la masse molaire au cours du temps ou au phénomène de cristallisation résiduelle.



**Figure III- 36 : Allongement à la rupture du PLA2 et des nanocomposites obtenus avec la voie MB**

### III.3.4 Propriétés morphologiques

#### III.3.4.1 Analyse MEB

L'analyse MEB sur le profil des filaments de PP et de PLA et leur nanocomposites avec l'oxyde de zinc nous permet de visualiser l'apparition d'agrégats de nanocharges sur le profil des filaments nanocomposites avec le  $ZnO_{NT}$ . Ceci étant dû à la faible affinité de cette nanocharge avec les deux polymères (PLA et PP).

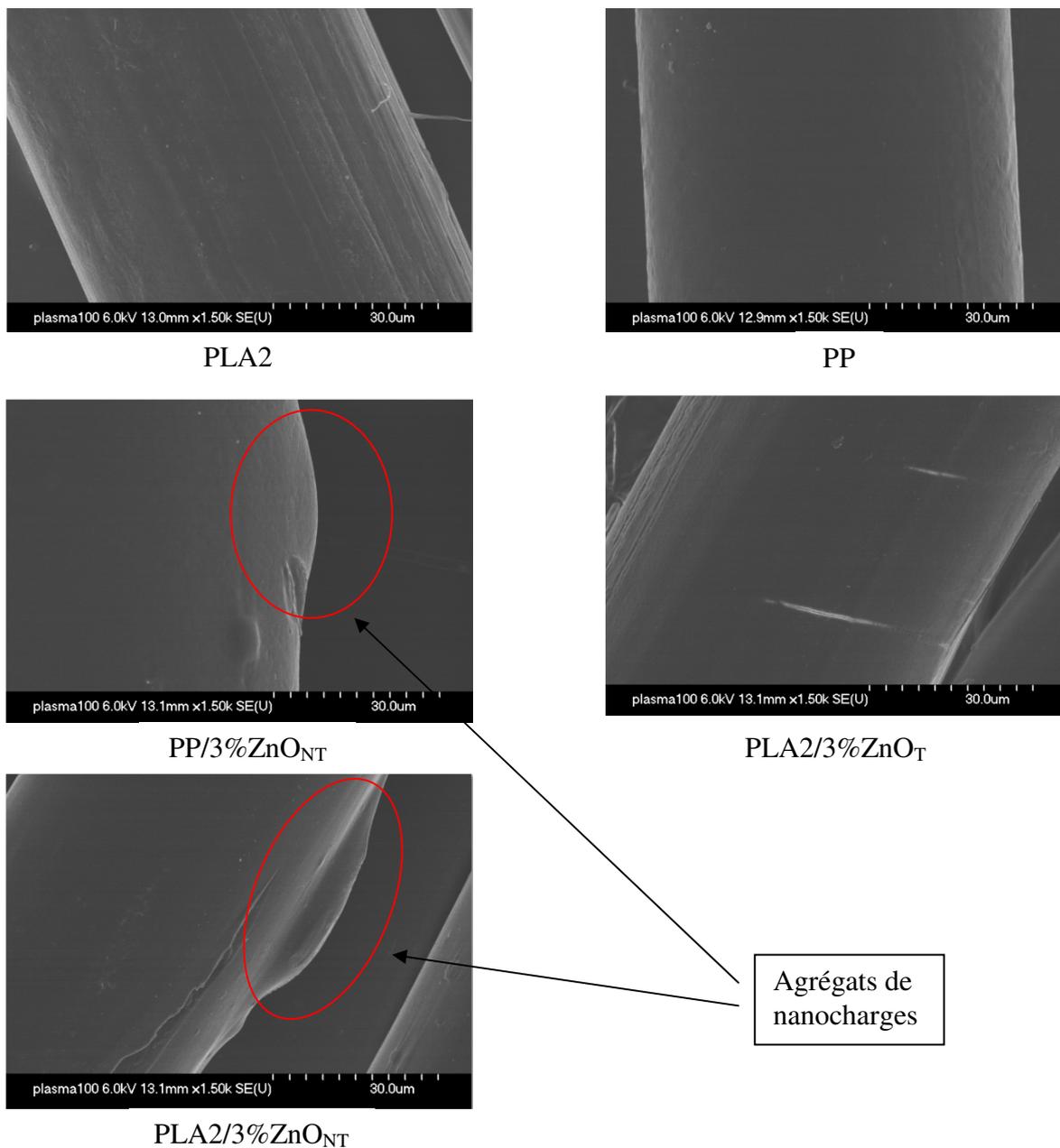


Figure III- 37: Images MEB sur les filaments vierges et nanocomposites (coupe longitudinale)

III.3.4.2 Analyse microsonde

Les images d'analyse microsonde ci dessous nous permettent d'évaluer de manière qualitative la dispersion des nanocharges dans les filaments. L'échelle de couleur à droite des images des coupes transversales des filaments permet d'apprécier la concentration de nanocharges au sein des filaments. Ainsi, plus la couleur tend vers le rouge plus la concentration des nanocharges est importante.

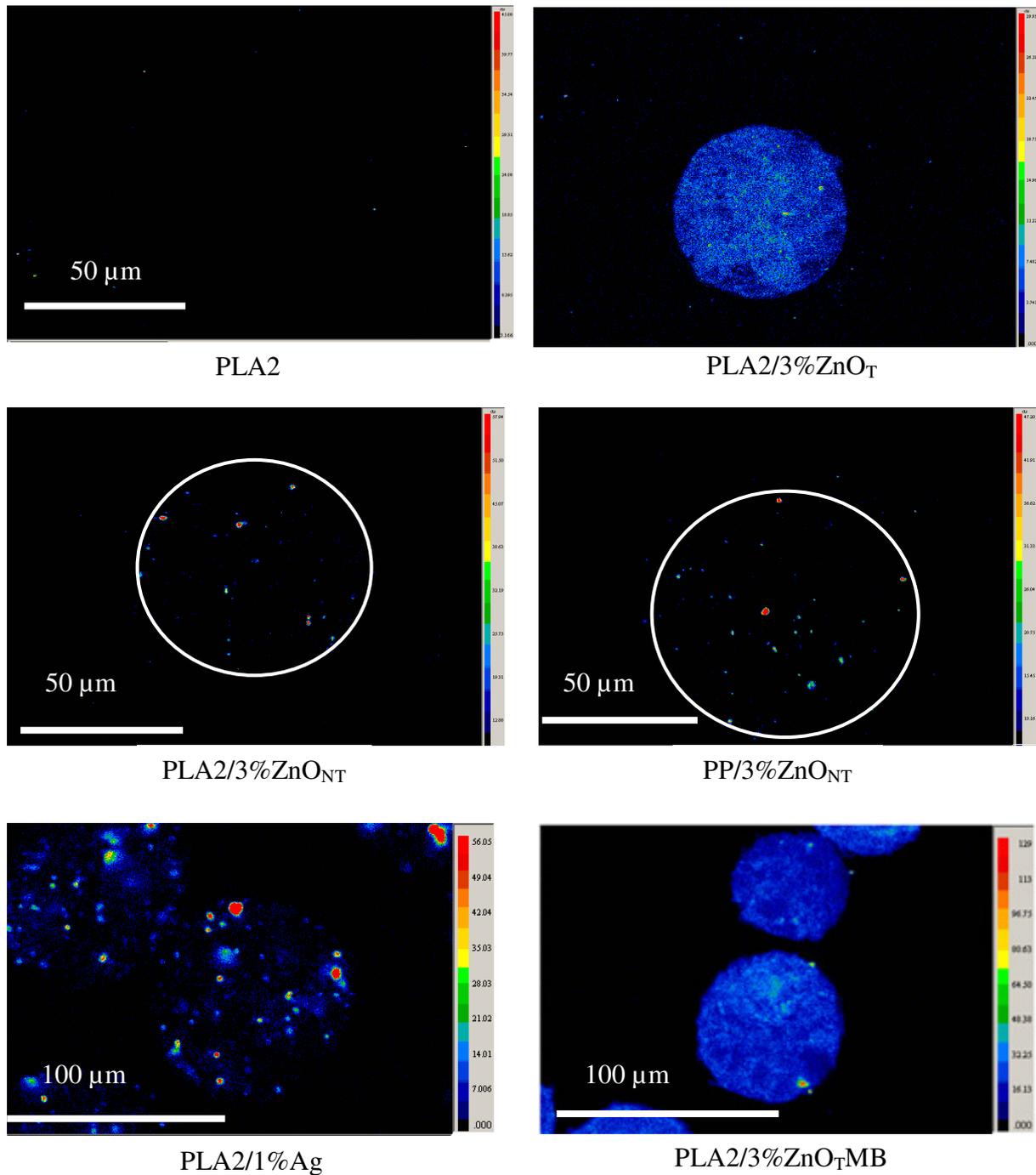
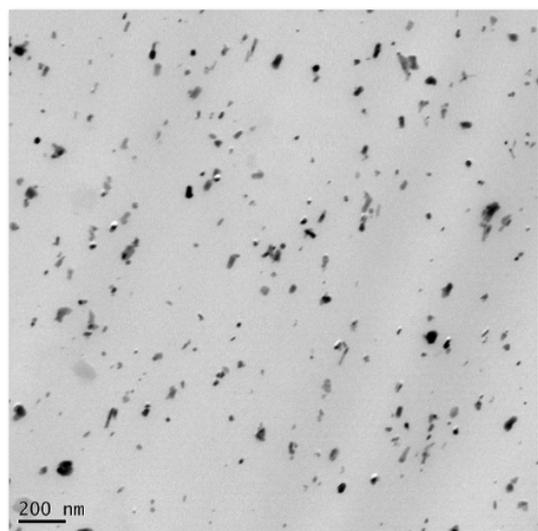


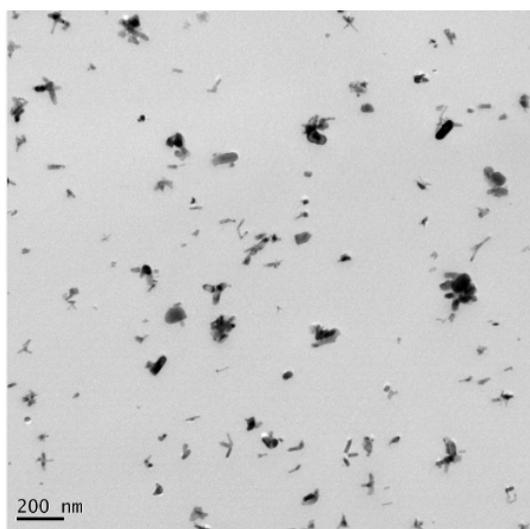
Figure III- 38: Images microsondes sur les filaments vierges et nanocomposites (coupe transversale)

Ainsi, on remarque une meilleure dispersion des nanocharges de  $ZnO_T$  dans les filaments de PLA et ceci sur les deux modes de fabrication (directe et MB). Des agrégats sont observés dans les nanocomposites avec le  $ZnO_{NT}$  et l'argent (1%Ag) car ces charges n'ont pas de traitement en surface pour améliorer leur affinité avec le PLA. Ainsi, nous avons observé précédemment une diminution des propriétés mécaniques sur ces filaments nanocomposites.

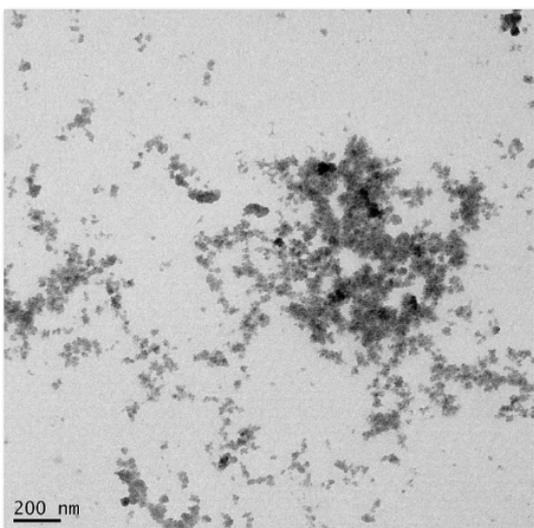
### ***III.3.4.3 Analyse TEM***



PLA2/3% $ZnO_T$



PLA2/3% $ZnO_{TMB}$



PLA2/1%Ag

**Figure III- 39: Images TEM sur certains les filaments nanocomposites (coupe transversale)**

Des images TEM permettent de conforter la bonne dispersion des nanocharges de  $ZnO_T$  dans les filaments de PLA. Elle est meilleure dans le cas des filaments réalisés directement avec la

quantité de nanocharges souhaitée. En effet, dans ce cas, le mélange a d'abord été réalisé sur une extrudeuse bi-vis. Ceci améliore la dispersion des nanocharges.

En outre, nous observons une mauvaise dispersion des nanoparticules d'argent dans le PLA. Ceci est dû au manque d'affinité entre les deux éléments car les nanoparticules d'argent utilisées n'ont pas de traitement de surface compatibilisant avec le PLA.

### **III.3.5 Propriétés chimiques de surface – analyse XPS**

Ces analyses ont été réalisées sur les filaments de PLA vierge et ceux des nanocomposites. Les échantillons ont été préalablement désensimés (cf. **chapitre IV, paragraphe II.1**), ensuite immergés dans l'eau pendant 24 h, puis séchés à température ambiante dans une salle propre.

Les étapes ci-dessus ont été réalisées pour se rapprocher des conditions de l'analyse antibactérienne où les échantillons désensimés sont en présence d'un inoculum (suspension bactérienne en milieu aqueux) pendant 18 à 24 h.

L'analyse XPS permet d'identifier les éléments chimiques à partir de pics qui correspondent à l'énergie de liaison de l'élément. Les pics les plus intenses du zinc et de l'argent apparaissent successivement vers 1022 eV et vers 368 eV sur le diagramme XPS de haute résolution. La figure III-40 représente le diagramme de haute résolution des filaments de PLA2 dans la région d'apparition du zinc. Nous remarquons ainsi qu'il n'y a pas de zinc dans les filaments de PLA. Les figures III-41 et III-42 donnent des exemples de diagrammes où la présence du zinc et de l'argent est détectée.

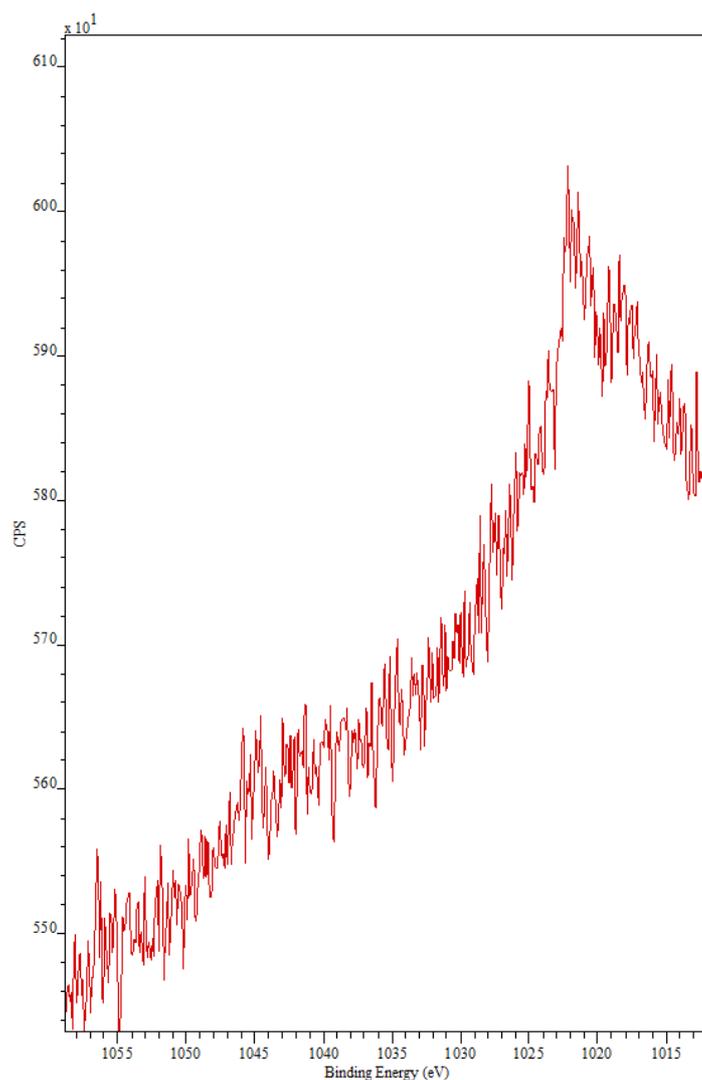


Figure III- 40: Spectre XPS dans la région d'apparition du zinc sur les filaments de PLA2

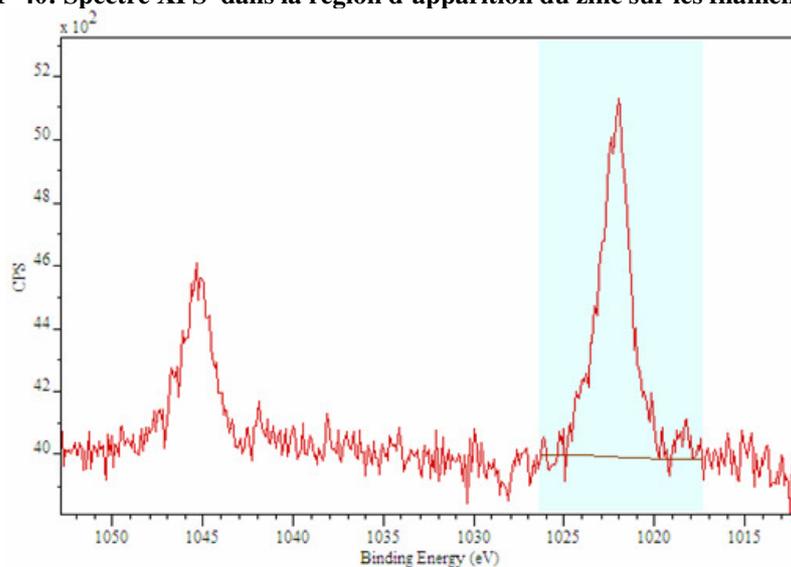
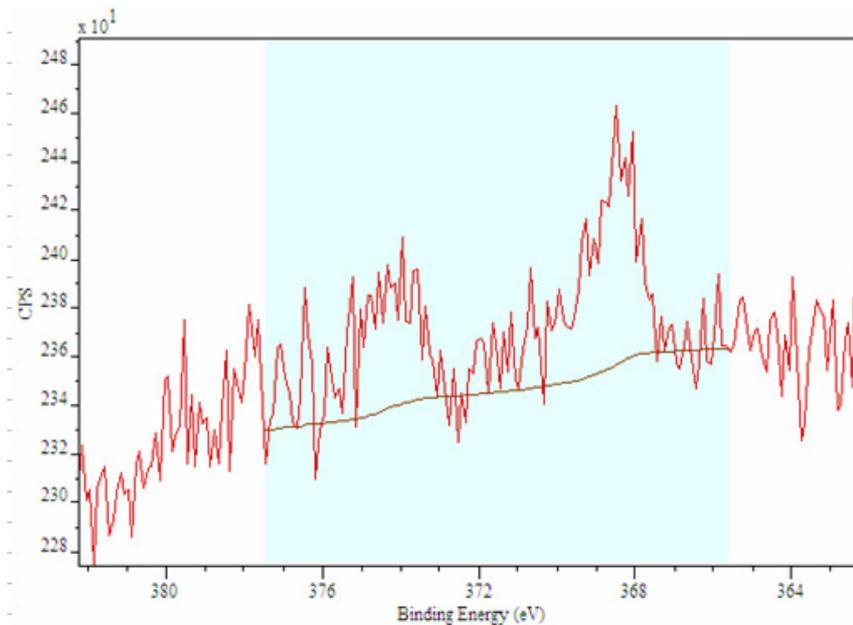


Figure III- 41: Spectre XPS du zinc sur les filaments nanocomposites du PLA2/3% ZnO<sub>T</sub>



**Figure III- 42: Spectre XPS de l'argent zinc sur les filaments nanocomposites du PLA2/1% Ag**

Le pic visible sur la figure III-40 correspond au pic Auger de l'oxygène. La présence d'élément zinc est détectée s'il y a apparition des deux pics caractéristiques comme c'est le cas sur la figure III-41.

Le tableau III-9 présente les positions des pics des éléments chimiques analysés ainsi que leur pourcentage massique à la surface des filaments (profondeur d'analyse de 10 nm au maximum).

**Tableau III- 9: Pourcentage massique des éléments chimiques en surface des échantillons**

Echantillon	Eléments chimiques			
	C eV [%]	O eV [%]	Zn eV [%]	Ag eV [%]
PP	284,98 [91,54]	531,98 [5,24]	1022,88 [0,26]	x
PP/3%ZnO <sub>NT</sub>	284,97 [80,51]	531,97 [11,15]	1022,07 [1,2]	x
PLA2/3%ZnO <sub>NT</sub>	284,96 [68,83]	532,46 [24,64]	1022,36 [1,22]	x
PLA2/3%ZnO <sub>T</sub>	284,84 [69,88]	532,54 [24,47]	1022,04 [1,43]	x
PLA2/1%Ag	284,96 [68,47]	532,66 [26,61]	1022,56 [0,64]	368,46 [0,16]

Nous remarquons la présence d'oxygène (environ 5,25%) à la surface des échantillons de PP. Ceci peut être dû à l'oxydation de la couche fine en surface des filaments de PP lors de l'étape d'immersion dans l'eau des échantillons avant l'analyse XPS.

On remarque également un léger déplacement de la position (énergie de liaison) de l'oxygène entre les échantillons obtenus avec le PP et ceux obtenus avec le PLA du fait de la présence des liaisons esters dans le PLA.

Concernant les nanocharges à analyser, nous remarquons des traces d'environ 0,26% de Zn à la surface des filaments de PP. Celles-ci peuvent provenir d'une contamination lors de la préparation des échantillons.

On observe ensuite successivement 1,20%, 1,22% et 1,43% de zinc à la surface des échantillons de PP/3%ZnO<sub>NT</sub>, PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub> et PLA2/3%ZnO<sub>T</sub>. En tenant compte de la charge massique de ces échantillons, nous pouvons en déduire qu'il y a environ 40 à 48% de la quantité de charge incorporée qui se retrouve en surface des filaments. Celle-ci permet donc, un contact direct entre les agents actifs incorporés avec les microorganismes présents dans le milieu.

Il y a également plus de zinc à la surface des filaments de PLA/3%ZnO<sub>T</sub>. Cependant, cette différence étant faible, il est imprudent d'en tirer des conclusions hâtives. En effet, les quantifications des éléments lors de l'analyse XPS présentent une incertitude de mesure d'environ 15%.

Concernant l'argent, on le retrouve en faible quantité (environ 0,16%) en surface des filaments de PLA2/1%Ag, soit 16% de la quantité totale de charges incorporées au départ. Nous remarquons aussi des traces de zinc sur cet échantillon, attribuées à une pollution éventuelle lors de leur préparation.

En outre, d'autres traces telles que celles du calcium (Ca), de l'azote (N), du soufre (S) et du sodium (Na) sont détectées sur les échantillons. Leur présence peut être due à une pollution de l'appareil de mesure ou de l'environnement de la salle d'analyse XPS. En effet, celle-ci n'est pas une salle blanche et différents échantillons y sont analysés continuellement.

## **IV Conclusion**

Dans cette partie, nous avons pu réaliser et étudier les propriétés thermique, mécanique, et physico-chimique des filaments vierges et nanocomposites produits par voie fondue.

Tout d'abord, on a observé l'influence du traitement thermique appliqué au rouleau 2 sur les propriétés mécaniques des filaments de PLA vierge. En effet, une augmentation de la ténacité a été notée entre le PLA1 (environ 10 cN/Tex) filé avec une température de rouleau d'étirage de 90°C et le PLA2 (environ 20 cN/Tex) filé avec une température de rouleau

d'étirage de 110°C. Cette augmentation est d'autant plus significative lorsqu'on tient compte de la masse molaire plus importante du PLA1.

Nous avons observé une disparition de la transition vitreuse avec l'augmentation du TE sur les filaments de PLA2. Ceci est dû à la réorganisation des chaînes polymères lors de l'étirage. En effet, celle-ci entraîne l'augmentation du taux de cristallinité, ce dernier est passé d'environ 35% pour TE=2 à 52% pour TE=3,5. L'augmentation du taux de cristallinité à son tour diminue la proportion de phase amorphe caractérisée par la  $T_g$ . D'où la disparition du point d'inflexion caractéristique de celle-ci.

L'ajout de  $ZnO_{NT}$  dans le PLA conduit à une diminution importante de ses propriétés thermo-mécaniques. Ceci est dû d'une part à la forte dégradation de la matrice par les nanocharges de  $ZnO_{NT}$  à cause de la réaction de dépolymérisation et d'autre part par sa mauvaise dispersion dans le PLA. D'où la formation d'agrégats qui diminuent les propriétés mécaniques des filaments nanocomposites obtenus avec cette nanocharge.

La diminution des propriétés mécaniques a aussi été constatée dans le cas de l'ajout de  $ZnO_{NT}$  au PP. Ceci est dû aussi à sa mauvaise dispersion dans la matrice. Cependant, nous avons observé son influence sur l'amélioration de la température de dégradation du PP comme c'est le cas lors de l'ajout de nanoparticules dans certains polymères. En effet, le ZnO ne dépolymérise pas le PP d'où son action positive sur sa température de dégradation.

L'utilisation de nanocomposites à base de  $ZnO_T$  a permis d'améliorer les propriétés thermo-mécaniques des filaments nanocomposites à base d'oxyde de zinc. En effet, la couche d'organosilane au dessus du  $ZnO_T$  diminue son action sur la dépolymérisation des chaînes macromoléculaires du PLA. De plus, son affinité avec la matrice contribue à sa meilleure dispersion d'où la légère augmentation des propriétés thermique et mécanique par rapport aux filaments nanocomposites avec le  $ZnO_{NT}$ .

Toujours dans l'optique de protéger le PLA de l'action du ZnO, des multifilaments ont été réalisées par la voie MB. Ainsi nous avons constatée une augmentation significative de la température de dégradation d'environ 25°C pour les deux composites avec 1 et 3% de ZnO par rapport aux filaments réalisés par la voie directe. Ceci est dû à la combinaison de plusieurs paramètres déjà cités dans le **paragraphe III.3.1.**

L'ajout de 1% de nanoparticules d'argent permet d'améliorer la température de dégradation thermique du PLA. Cependant, cette même concentration en Ag, diminue la ténacité des filaments nanocomposites à cause de sa mauvaise dispersion dans la matrice.

Dans ce chapitre, outre l'étude sur les propriétés thermo-mécaniques des filaments nanocomposites, nous avons réalisés des analyses physico-chimiques, nous parlerons spécialement ici de l'analyse XPS qui a permis de quantifier la présence de nanocharges en surface des filaments. Cette analyse nous a permis de montrer qu'il a une "forte proportion" de nanocharges en surface des filaments même elles ont été incorporées en masse, environ la moitié dans le cas des nanocomposites avec l'oxyde de zinc.

Ce résultat laisse supposer qu'il peut y avoir un contact direct entre les agents actifs incorporés aux filaments et les bactéries présents dans le milieu.

# **CHAPITRE IV**

## **TEXTILES ANTIBACTERIENS**



## CHAPITRE IV : Textiles antibactériens

Dans ce chapitre, nous allons réaliser des structures textiles maillées avec certains filaments réalisés et étudiés dans le **chapitre III**. Ces tricots serviront à l'évaluation de la performance antibactérienne des nanocomposites. Aussi, nous allons vérifier la présence des espèces chimiques supposées responsables de l'activité antibactérienne du ZnO ( $ZnO_T$  et  $ZnO_{NT}$ ) et de l'Ag et faire le lien avec les performances antibactériennes des échantillons analysés.

### I Structure textile

#### I.1 Filaments utilisés

Les filaments choisis pour la réalisation des tricots sont répertoriés dans le tableau IV-1. Il s'agit des références pour chacun des polymères utilisés (PLA2 et PP) et des certains mélanges nanocomposites réalisés. Les filaments ayant un taux d'étirage (TE) de 3 ont été choisis afin de comparer les différentes compositions.

**Tableau IV- 1 : Filaments utilisés pour la réalisation des tricots**

	Filaments
<b>Référence</b>	PLA2
	PP
<b>Nanocomposite avec le <math>ZnO_T</math> et le <math>ZnO_{NT}</math></b>	PLA2/1% $ZnO_T$
	PLA2/3% $ZnO_T$
	PLA2/3% $ZnO_{NT}$
	PP/3% $ZnO_{NT}$
<b>Nanocomposite avec l'Ag</b>	PLA2/1%Ag
	PLA2/0,5%Ag
	PLA2/0,2%Ag
	PLA2/0,1%Ag
	PLA2/0,05%Ag
<b>Nanocomposite avec l'Ag et le <math>ZnO_T</math></b>	PLA2/0,1%Ag/1% $ZnO_T$
	PLA2/0,05%Ag/1% $ZnO_T$

Ces différentes compositions ont été choisies pour étudier l'influence de différents paramètres sur l'activité antibactérienne des tricots :

- Influence de la fonctionnalisation de surface du ZnO : ZnO<sub>T</sub> et ZnO<sub>NT</sub>,
- Influence de la nature de nanocharges (ZnO et Ag) et du mélange entre ces charges,
- Influence de la quantité de nanocharges incorporées : ZnO<sub>T</sub>, Ag et Ag/ZnO<sub>T</sub>.

## I.2 Elaboration de structures tricotées

### I.2.1 Machine à main rectiligne

Avant la réalisation des tricots, les filaments sont d'abord retordus afin de donner une meilleure cohésion au fil. Cette étape est réalisée sur un continu à retordre classique à anneaux de la marque BERLINER. La torsion appliquée est de 25 tours par mètre.

Chaque composition de filaments est ensuite tricotée à l'aide d'une machine à main rectiligne de la marque DUBIED (cf. figure IV-1). C'est une machine simple chute, à double fonture (avant et arrière), symétrique et de jauge 7 (7 aiguilles par pouce « 25,4 mm »).



**Figure IV- 1: Machine à main rectiligne DUBIED**

### I.2.2 Structure réalisée

La contexture utilisée pour la réalisation des tricots sur l'ensemble des compositions est la côte 1x1 (cf. figure IV-2). C'est un point de maillage classique de tricotage. Une serre de 13 a été adoptée pour l'ensemble des tricots réalisés. La figure IV-3 représente une image du tricot avec les filaments contenant des nanoparticules d'argent.

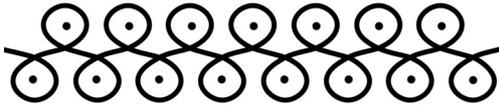


Figure IV- 2: Schéma de mailles de la côte 1x1



Figure IV- 3: Image tricot PLA2/Ag

### **I.2.3 Tricots obtenus**

Les tricots ont été réalisés à partir des filaments sélectionnés ci dessus (cf. **chapitre IV, paragraphe I.1**). Le grammage moyen est d'environ 1000 g/m<sup>2</sup> pour les échantillons de PP et d'environ 1054 g/m<sup>2</sup> pour les échantillons obtenus avec le PLA2.

## **II Préparation des tricots avant les essais antibactériens**

Différents prétraitements ont été réalisés sur les tricots avant la réalisation des essais antibactériens. Les trois opérations classiques effectuées ont été successivement le désensimage, le nettoyage et la stérilisation ; cependant pour vérifier la conservation de l'activité antibactérienne sur les tricots lors de l'entretien, plusieurs cycles de lavage ont été effectués sur certains échantillons. Dans ce cas, ces lavages ont été réalisés juste après l'opération de désensimage.

### **II.1 Désensimage**

Le désensimage est une opération qui consiste à éliminer l'huile d'ensimage qui a servi lors de l'opération de filage.

L'ensimage utilisé lors de nos études (exemple : celle du PLA) est le Crosanol I-PA07 de chez EURODYE-CTC. Pour des raisons de confidentialité, sa composition chimique n'est pas bien connue. Toute fois, nous savons que les ensimages sont des émulsions huile/eau dans lesquels différents types de composés peuvent y être intégrés. Ces composés représentent moins de 5% en masse de la composition chimique de l'ensimage et sont entre autres :

- les agents lubrifiants (groupements esters résistants à haute température)

- les agents émulsifiants (composés de groupements hydrophiles et hydrophobes)
- les agents antistatiques (éléments conducteurs tels que les sels métalliques)
- les additifs (agents antioxydants, antibactériens, etc.)

Avant tout test antibactérien des structures textiles, cet ensimage présent à la surface des fibres doit être éliminé afin d'aider à l'interprétation des résultats antibactériens et s'assurer du fait que les propriétés antibactériennes sont apportées par le ZnO ou l'Ag et non par la présence d'ensimage en surface.

Ainsi, les tricots (séparément) sont placés successivement dans un bain d'éther de pétrole, puis d'éthanol soumis aux ultrasons pendant 15 minutes. Ensuite, ils sont rincés à l'eau déminéralisée et séchés à plat à température ambiante.

## II.2 Solidité aux lavages de l'activité antibactérienne

L'appareil GATE AG, Labor & Textil-Technologie FF 9490 Vaduz (LIECHTENSTEIN) a été utilisé pour réaliser les séries de lavage sur les tricots.

Des échantillons d'environ 30 g ont été mis séparément dans des récipients fermés contenant 200 ml d'eau savonneuse. Le bain a été réalisé avec de la lessive concentrée écologique (casino); une concentration de 5 g/l a été choisie en fonction de la norme ISO 105-C01 relative à la solidité teinture et impression des échantillons textiles. Ensuite, les récipients ont été placés dans l'appareil qui a permis d'effectuer les lavages à 40°C et sous agitation mécanique. Les échantillons de chaque composition étudiée ont subi 7 et 18 cycles de lavages ; sachant qu'un cycle de lavage dure 30 minutes. Les échantillons sont ensuite rincés plusieurs fois à l'eau déminéralisée, puis séchés à plat à température ambiante dans une salle propre.

## II.3 Nettoyage au laboratoire de microbiologie

Les tricots subissent un lavage (séparément) afin d'éliminer les éventuels résidus d'ensimage et de contaminants lors du transport. Ce lavage est réalisé suivant la norme NF EN ISO 6330, les échantillons subissent un premier lavage à 40°C avec de la lessive ECE, suivi de deux autres sans lessive et à une température de 30°C.

## II.4 Stérilisation

Juste avant de conduire les essais antibactériens, les échantillons sont stérilisés. Cette étape est indispensable afin d'éliminer les éventuelles souches de bactéries sur le support et garantir une évaluation objective de la performance antibactérienne des échantillons sur la souche de bactéries à tester. Ainsi, les échantillons sont placés sous vapeur à 100°C pendant 5 minutes, puis séchés à 70°C pendant une durée maximale de 5 heures.

## III Méthode de caractérisations antibactériennes – quantitatives (JIS L 1902)

La mesure de l'activité antibactérienne des textiles s'effectue sous conditions contrôlées. En effet, les essais sont effectués dans des conditions où le processus de croissance des bactéries est fortement accéléré pour permettre d'évaluer leur efficacité sur une durée déterminée.

Les essais ont été réalisés sur deux types de bactéries : les bactéries gram + (*S. aureus* ATCC 6538) et les bactéries gram - (*K. pneumoniae* ATCC 4352) au laboratoire de microbiologie de HEIQ, situé en Suisse.

La caractérisation antibactérienne des étoffes textiles selon la méthode JIS L 1902 est décrite ci-dessous.

La norme JIS L 1902 est une méthode de caractérisation antibactérienne industrielle Japonaise. Trois échantillons d'environ 0,4 g sont prélevés sur les supports non fonctionnalisés (échantillon de contrôle) et fonctionnalisés. Ils sontensemencés séparément avec 200 µl d'inoculum de concentration d'environ  $1 \times 10^5$  UFC/ml à  $3 \times 10^5$  UFC/ml. Ensuite, ces échantillons sont incubés pendant 18 heures à 37°C. Après, on procède à l'extraction et au dénombrement (après incubation) du nombre d'Unité Formant des Colonies (UFC). Les différentes étapes de ce protocole sont illustrées sur la figure IV- 4.

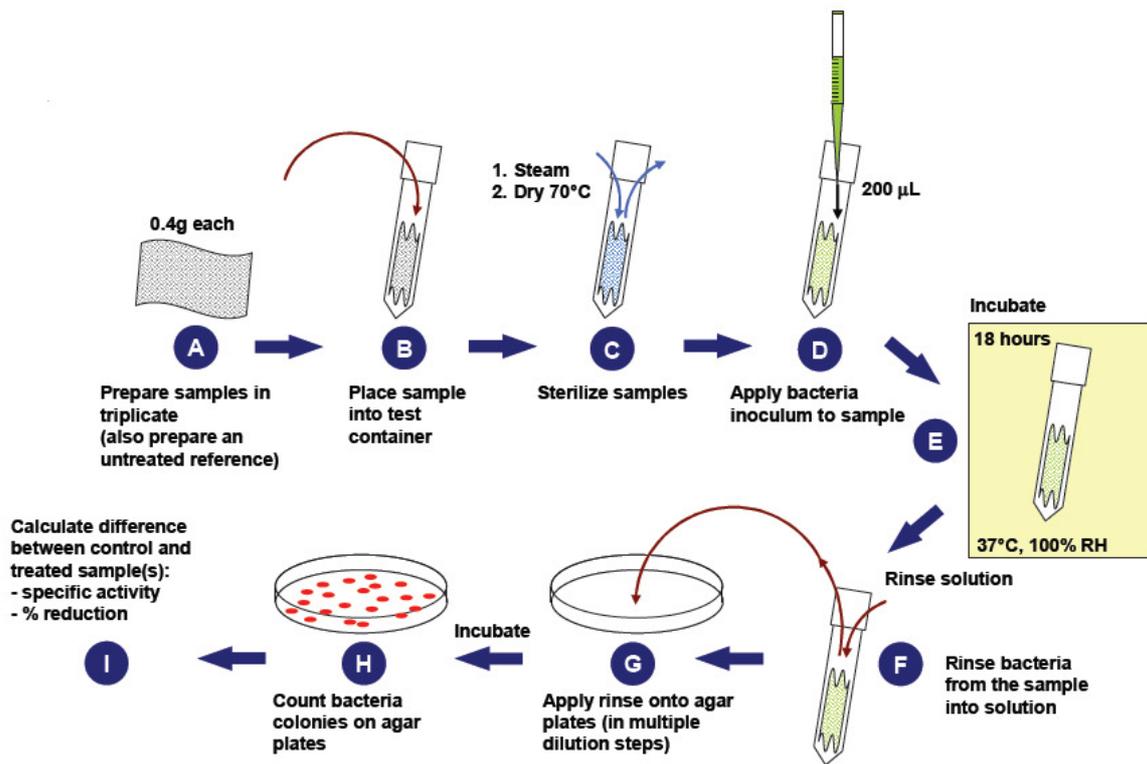


Figure IV- 4: Présentation schématique du protocole d’analyse antibactérienne selon la norme JIS L 1902

L’activité antibactérienne est évaluée suivant l’équation IV-1.

$$A = \log C_{18} - \log T_{18}$$

Equation IV- 1

Où “C” et “T” représente respectivement le nombre de bactéries sur l’échantillon de contrôle et sur celui fonctionnalisé avec le principe antibactérien après 18 heures d’incubation.

Le tableau IV-2 permet de relier les valeurs de l’activité antibactérienne des échantillons à une échelle de performance.

Tableau IV- 2 : Echelle de performance antibactérienne selon la méthode JIS L 1902

Performance	A
Nulle	< 0,5
Légère	0.5 to < 1
Moyen	1 to < 2
Bonne	2 to < 3
Très bonne	≥ 3

## IV Méthodes de détection des espèces antibactériennes

D'après l'étude sur les mécanismes antibactériens de l'oxyde de zinc et de l'argent (**cf. chapitre I, partie III**), certains éléments sont donnés dans la littérature comme étant responsable de l'activité antibactérienne des nanocharges utilisées. Il s'agit entre autres des ions dissous  $Zn^{2+}$  et/ou des espèces réactives de l'oxygène (principalement les radicaux  $OH^\circ$ ) dans le cas du ZnO et des ions  $Ag^+$  dans le cas de l'Ag. Ainsi, nous allons utiliser différentes techniques de caractérisation pour mettre en évidence ces différentes espèces susceptibles de jouer un rôle dans le mécanisme antibactérien de nos structures textiles.

### IV.1 Méthodes d'analyses pour les nanocomposites contenant le ZnO

En présence d'eau l'oxyde de zinc peut former des ions  $Zn^{2+}$ . Brunner *et al.* [BRU, 2000] associent l'action antibactérienne du ZnO à ces ions. Métalliques dissous. Dans la suite nous allons décrire les méthodes utilisées pour mettre en évidence la présence des ions  $Zn^{2+}$ .

#### IV.1.1 Méthodes de détection des ions $Zn^{2+}$

Afin de contrôler la présence d'ions  $Zn^{2+}$  susceptibles de se former sur les échantillons en présence d'inoculum (solution aqueuse contenant des bactéries à pH physiologique, donc entre 5 et 7) lors des essais antibactériens, différentes solutions aqueuses ont été préparées avec des filaments nanocomposites contenant de l'oxyde de zinc.

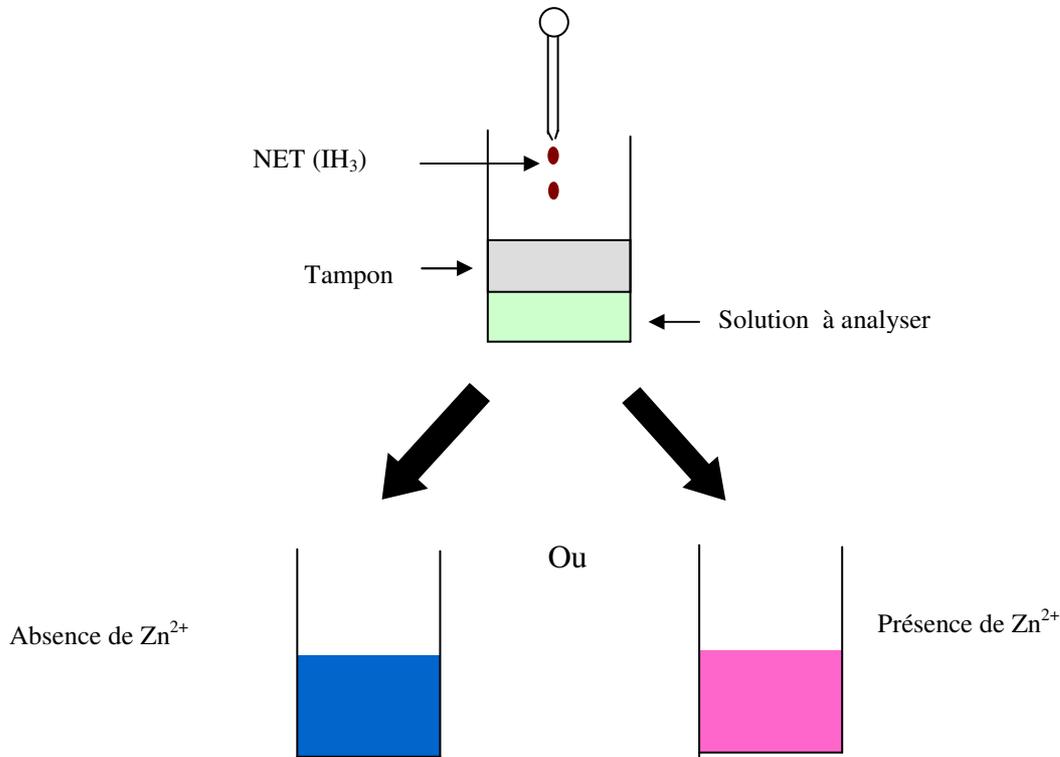
Les solutions ont été obtenues en immergeant 2 g de filaments dans 100 ml d'eau déminéralisée. Puis, l'ensemble a été stocké à 37°C pendant environ 24 heures pour se rapprocher des conditions de réalisation des essais antibactériens.

Finalement, on souhaite vérifier si nos échantillons peuvent générer des espèces  $Zn^{2+}$  au contact de l'eau déminéralisée à un pH entre 5 et 6 (proche du pH physiologique).

##### IV.1.1.1 Méthode qualitative

Cette méthode consiste à détecter la présence d'ions  $Zn^{2+}$  dans les solutions préparées précédemment à partir du changement de couleur d'un indicateur coloré spécifique dans le milieu. Ainsi, on prélève 10 ml de la solution à analyser, 10 ml d'une solution tampon ammoniacal afin de fixer le pH du milieu à environ 9,5 ; puis on ajoute 1 à 2 goutte (s)

d'indicateur coloré (Noir Eriochrome T « NET ») dilué. A pH 9,5, le NET a une couleur caractéristique qui est le bleu, cette dernière vire au rose en présence de complexes avec des cations. La figure IV-5 illustre le protocole d'analyse.



**Figure IV- 5 : Détection qualitative de la présence d'ions Zn<sup>2+</sup>**

A pH=9,5, les ions (I<sup>3-</sup>) dissous du NET sont de couleur bleue. En présence de cations (Zn<sup>2+</sup>), ils forment des complexes (cf. équation IV-2) et ceux-ci sont de couleur rose à pH basique d'où le changement de couleur dans la solution.



#### **IV.1.1.2 Méthode quantitative : analyse IPC-MS**

L'analyse ICP (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer), en français spectrométrie de couplage torche à plasma est une technique basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et un spectromètre de masse. Elle permet de quantifier les éléments chimiques à une très faible concentration (environ 1 µg/l « ppb »).

La mesure consiste à emmener l'échantillon jusqu'à la torche à plasma par l'intermédiaire d'une pompe. Au contact de l'argon, l'échantillon est nébulisé, puis transporté jusqu'au centre du plasma où les températures peuvent atteindre environ 6000 à 8000°C. Ensuite, il est atomisé, puis ionisé dans sa totalité sous forme de cations monovalents. Ces derniers sont détectés et identifiés par le spectromètre de masse. Les essais ont été réalisés à chaque fois sur 3 échantillons. Toutes les solutions ont été acidifiées avec l'acide nitrique pour obtenir un pH d'environ 2. Les analyses ICP ont été réalisées au laboratoire IPHC (Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien) de Mulhouse.

#### **IV.1.2 Détection des radicaux libres OH<sup>°</sup> - RPE en milieu liquide**

La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est une spectroscopie utilisant un champ magnétique statique afin de provoquer la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie pour les systèmes présentant un spin non nul. Un champ oscillant permet des transitions entre ces niveaux ce qui nous permet d'obtenir des renseignements sur le matériau étudié. Grâce à sa spécificité et à sa grande sensibilité (de l'ordre du ppm), elle permet une détection directe des espèces paramagnétiques. C'est une technique utilisée pour détecter les espèces radicalaires. Nous allons l'utiliser lors de ces travaux afin d'étudier la formation de radicaux OH<sup>°</sup> lors du contact des échantillons nanocomposites avec une solution aqueuse.

Ces radicaux ont une durée de demi-vie très courte de l'ordre de quelques nano-seconde (ns), voir milli-seconde (ms) [APP, 2009]. Ce qui rend sa détection très difficile. Pour contourner ce problème, on y rajoute un composé diamagnétique qui sert de molécules pièges aux OH<sup>°</sup>. Ainsi on arrive à former des espèces radicalaires qui ont une durée de vie plus élevée et qui peuvent facilement être détectées lors d'une analyse RPE.

Le composé diamagnétique utilisé est le 5,5-Dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO). Il DMPO réagit avec les radicaux OH<sup>°</sup> pour former le composé DMPO-OH, une espèce paramagnétique relativement stable avec un spectre RPE caractérisé par 4 pics (1 :2 :2 :1) [BUE, 1987].

Les analyses RPE ont été réalisées sur l'appareil ELEXSYS Electron Paramagnetic Resonance de fabrication Bruker. Les paramètres de mesures de l'appareil sont les suivants:

- Fréquence du champ microonde : 9,8 GHz
- Puissance du champ microonde : 5 mW
- Gain du récepteur : 60 db

- Résolution : 2048
- Temps de conversion : 40 s
- Nombre de balayage de l'échantillon : 4

Lors des essais une solution de DMPO de concentration de 60 mmol/l a été utilisée. Les spectres RPE sont relatifs à une masse d'environ 1 mg de nanocomposites.

Aussi, nous avons vérifié l'influence de l'irradiation sur la formation de radicaux  $\text{OH}^\circ$ . Les échantillons ont été irradiés à l'aide d'une lampe polychromatique (qui balaye toutes les longueurs d'onde du spectre de la lumière) « Lightning Cure<sup>TM</sup> LC8 » du fabricant Hamamatsu. Sa puissance est de 100 Watt. Les échantillons ont été irradiés pendant 20 min avant de les mettre en contact d'une solution aqueuse.

## IV.2 Méthodes d'analyses pour les nanocomposites contenant l'Ag

### **IV.2.1 Méthode qualitative : analyse potentiel zêta**

La mesure du potentiel d'écoulement permet de déterminer la densité de charge électrique d'une surface, celle – ci représente le potentiel zêta ( $\xi$ ). Sa détermination dans notre cas pourrait nous aiguiller sur la présence éventuelle d'ions  $\text{Ag}^+$  à la surface des échantillons une fois en contact avec l'eau.

Les essais sont réalisés à l'aide du Zetacad de Cad Instruments. La mesure consiste à appliquer un flux d'une solution d'électrolytes au travers d'une cellule contenant le matériau à analyser. Ensuite, on applique une pression constante ( $\Delta P$ , mbar) sous forme de paliers et on mesure la différence de potentiel aux bornes de la cellule contenant l'échantillon de textiles ( $\Delta E$ , mV). L'appareil est piloté par un ordinateur sur lequel on programme le protocole d'expérience : pression à imposer, durée de l'essai à cette même pression, augmentation par palier de la pression. A partir de la variation de pression et de tension, il est possible d'obtenir la droite  $E = f(P)$  dont le coefficient directeur est utilisé pour calculer le potentiel zêta.

Avant la mesure du potentiel zêta, les tricots sont placés dans environ 800 ml d'électrolytes (KCl) de concentration  $10^{-3}$  mol/l pendant 24 heures afin que l'équilibre s'effectue entre l'échantillon et la solution d'électrolytes.

A partir des courbes  $E = f(P)$  mesurées précédemment à différents pH, on détermine la pente de la droite expérimentale de la tension en fonction de la pression ( $E/\Delta P$ ).

La mesure de la conductivité de la solution  $\lambda$  et la température T sont effectuées juste après la mesure. Le potentiel zêta peut donc être calculé selon l'équation IV-3:

$$\xi = \frac{E}{P} \times 10\,000 \times 13,55 \times C \times \lambda \quad \text{Equation IV- 3}$$

Où C désigne le facteur regroupant la constante diélectrique du milieu et la viscosité de la solution, toutes deux dépendantes de la température (T) exprimée en °C. La loi phénoménologique qui détermine C est donnée par l'équation IV-4 :

$$C = 16,32 - 0,35197 \times T + 0,00351 \times T^2 \quad \text{Equation IV- 4}$$

#### **IV.2.2 Méthode quantitative : analyse ICP-MS**

Afin de contrôler la présence d'ions  $Ag^+$  susceptibles de se former sur les échantillons en présence d'inoculum lors des essais antibactériens, différentes solutions aqueuses ont été préparées avec des filaments nanocomposites contenant des nanoparticules d'argent (**cf. chapitre IV, paragraphe IV.1.1**). Finalement on souhaite voir ici si nos échantillons génèrent des espèces  $Ag^+$  au contact de l'eau déminéralisée qui à un pH entre 5 et 6, donc qui est proche du pH physiologique de l'inoculum. La quantification des ions  $Ag^+$  a été réalisée aussi par analyse ICP (**cf. chapitre IV, paragraphe IV.1.1.2**)

## **V Propriétés antibactériennes des tricots**

Avant la détermination de l'activité antibactérienne sur les échantillons fonctionnalisés, nous allons tout d'abord vérifier l'évolution dans le temps de la population bactérienne sur les échantillons non fonctionnalisés (cf. tableau IV- 3) afin de s'assurer de la croissance (vitalité) des bactéries.

**Tableau IV- 3: Evolution du nombre de bactéries exprimée en Log sur les supports vierges**

		Gram +		P	Gram -		P
		t=0	t= 18 h (1) ou 24 h (2)		t=0	t= 18h (1) ou 24h (2)	
JIS L 1902	PLA2	4,87	6,81	1,94	4,32	7,41	3,09
	PP		6,57	1,7		7,28	2,96

P désigne la prolifération des bactéries et est exprimée en Log. Elle est obtenue pour chaque support vierge en effectuant la différence entre le nombre de bactéries présent au temps T après incubation et le nombre de bactéries contenu dans l'inoculum d'essai de départ.

Pour que les tests antibactériens soient valides, il faut une valeur de prolifération "P" d'au moins 1,5. Ce qui est le cas sur nos échantillons (vierges) de contrôle.

### V.1 Tricots nanocomposites avec PLA2 et PP avec l'oxyde de zinc

Comme expliqué précédemment dans les **chapitres II et III**, le PP est utilisé pour vérifier l'influence de l'ajout du ZnO<sub>NT</sub> sur les propriétés d'un autre type de matrice différente du PLA.

Les résultats des caractérisations antibactériennes des filaments et les tricots nanocomposites du PLA2 et du PP avec l'oxyde de zinc sont présentés sur la figure IV-6 (essais sur les gram +) et figure IV-7 (essais sur les gram -).

Tout comme les tricots (**cf. chapitre IV, paragraphe II**), les filaments ont aussi été désensimés, nettoyés et stérilisés avant les essais antibactériens.

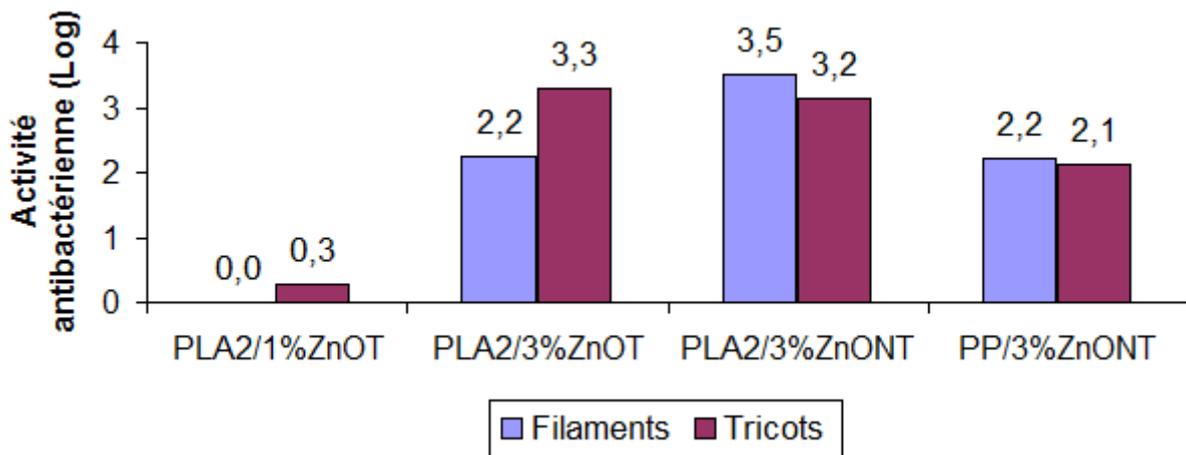


Figure IV- 6: Activité antibactérienne des échantillons avec le ZnO sur les gram +

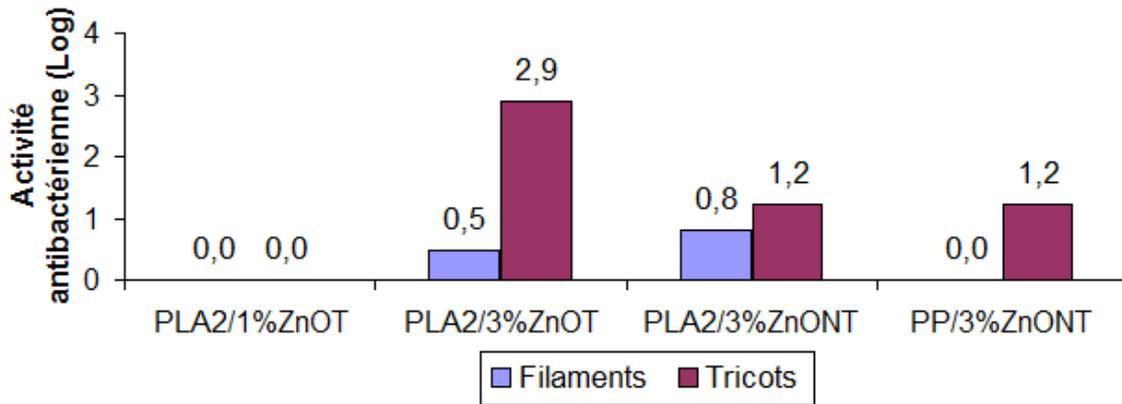


Figure IV- 7: Activité antibactérienne des échantillons avec le ZnO sur les gram –

Dans la suite, nous allons vérifier l'influence de différents paramètres sur l'activité antibactérienne des structures nanocomposites réalisées.

#### ▪ Influence de la structure

Des essais de tests antibactériens ont été conduits sur les échantillons sous forme de fibres et de tricots. Les résultats obtenus seront présentés par type de bactéries.

##### ➔ Gram +

L'activité antibactérienne est presque identique sur les filaments et les tricots pour les compositions PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub> (environ 3,35) et PP/3%ZnO<sub>NT</sub> (environ 2,15). Cependant nous remarquons une différence significative sur le PLA2/3%ZnO<sub>T</sub> (2,2 pour les filaments et 3,3 pour les tricots).

##### ➔ Gram -

L'activité antibactérienne est globalement supérieure sur les tricots comparés à ceux des filaments qui sont proches de 0.

L'activité antibactérienne des différents tricots est identique sur le PP/3%ZnO<sub>NT</sub> et le PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub> (environ 1,2). Le PLA/3%ZnO<sub>T</sub> se démarque avec une activité plus importante de 2,9.

En général, nous avons des résultats antibactériens inférieurs sur les filaments. Nous pensons que dans ce cas, les résultats antibactériens ont pu être influencés par une mauvaise imprégnation ou une imprégnation non homogène des échantillons par l'inoculum. En effet la technique de la formation de la bourre pour conduire les essais antibactériens sur les filaments peut être différente d'un échantillon à l'autre (car réalisé par l'opérateur lors des essais

antibactériens). D'où probablement une activité antibactérienne globalement moins importante des filaments nanocomposites. Cet écart est très net sur l'échantillon présentant la meilleure activité antibactérienne (PLA2/3%ZnO<sub>T</sub>) et ceci sur les deux souches de bactéries testées.

De ce fait, dans la suite nous allons conduire tous les essais antibactériens sur les structures tricotées.

▪ **Influence du type de bactéries**

L'activité antibactérienne des nanocomposites avec le ZnO semble meilleure sur les bactéries gram +. Ce résultat est en accord avec les études de Sawai *et al.* [SAW, 1995]e. Ceci peut être expliqué par le fait que les gram – ont des lipopolysaccharides (LPS) au sein de leur membrane cytoplasmique qui les protègent de certaines espèces chimiques [AMO, 2012].

▪ **Influence du type de ZnO**

Il n'y a pas de différence significative entre les valeurs d'activités antibactériennes des tricots PLA2/3%ZnO<sub>T</sub> (3,3) et PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub> (3,2) sur les gram +. Ceci est dû au fait que les gram + sont plus sensibles au ZnO. Dans le cas des gram -, on observe une nette augmentation de l'activité sur le PLA2/3%ZnO<sub>T</sub> (2,9) par rapport au PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub> (1,2). En effet, les bactéries gram – étant moins sensibles au ZnO, la différence d'activité antibactérienne entre les échantillons est plus perceptible et permet de montrer la plus grande efficacité d'un type de nanocharges.

La meilleure activité antibactérienne du PLA2/3%ZnO<sub>T</sub> peut être expliquée par la bonne dispersion du ZnO<sub>T</sub> dans le PLA2 (cf. chapitre III, paragraphe III.3.4.2). En effet, il a déjà été montré qu'une bonne dispersion des nanocharges dans la matrice favorise l'activité antibactérienne des systèmes nanocomposites [KUB, 2009].

▪ **Influence de la quantité d'agents actifs - cas PLA2/ZnO<sub>T</sub>**

L'activité antibactérienne est nulle sur les tricots de PLA2/1%ZnO<sub>T</sub>. Cependant, pour le PLA2/3%ZnO<sub>T</sub>, elle est bonne sur les gram – et même très bonne sur les gram +. Nous pouvons en déduire une augmentation de l'activité antibactérienne en fonction du taux de charges des nanocomposites. Donc 1% de ZnO<sub>T</sub> ne suffit pas à apporter des propriétés antibactériennes au PLA.

▪ **Influence du type de polymère**

L'activité antibactérienne des tricots nanocomposites PP/3%ZnO<sub>NT</sub> et PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub> est faible et identique sur les gram - (environ 1,2). Cependant sur les gram +, elle est nettement supérieure sur le PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub> (3,2) contre 2,1 sur le PP/3%ZnO<sub>NT</sub>.

La mauvaise dispersion du ZnO<sub>NT</sub> dans le PP, n'explique pas entièrement sa plus faible activité antibactérienne sur ce nanocomposite car il n'est pas bien dispersé aussi dans celui du PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub> (cf. chapitre III, paragraphe III.3.4.2). Nous pensons que dans le cas du PP/3%ZnO<sub>NT</sub>, la surface hydrophobe du PP doit limiter son imprégnation par l'inoculum. De ce fait, il n'est pas en contact avec toute la surface de l'échantillon, d'où peut être l'explication de sa plus faible activité antibactérienne.

Après les analyses antibactériennes ci-dessus nous allons étudier le mécanisme antibactérien des échantillons nanocomposites.

## **V.1.1 Mécanisme antibactérien**

### **V.1.1.1 Ions Zn<sup>2+</sup>**

Brunner *et al.* [BRU, 2000] ont attribué l'activité antibactérienne du ZnO aux ions métalliques dissous. Ainsi, nous allons vérifier dans la suite leur présence dans les solutions aqueuses qui ont été en contact avec les filaments et vérifier la corrélation avec les résultats de performance antibactérienne.

#### **V.1.1.1.1 Méthode qualitative**

La figure IV-8 représente les images des solutions en présence du NET (indicateur coloré). On observe un changement de couleur bien visible (passage au rose) dans le cas des solutions en contact avec les filaments de PLA2/3%ZnO<sub>T</sub> et PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub>. Cependant, celles en contact avec les filaments de PP, PLA2 sont restées bleues, ceci semble logique car se sont des échantillons de référence. Cependant la solution contenant les filaments de PP/3%ZnO<sub>NT</sub> est restée aussi bleue, ce qui signifie qu'il n'y a pas de formation d'ions Zn<sup>2+</sup> dans ce cas.

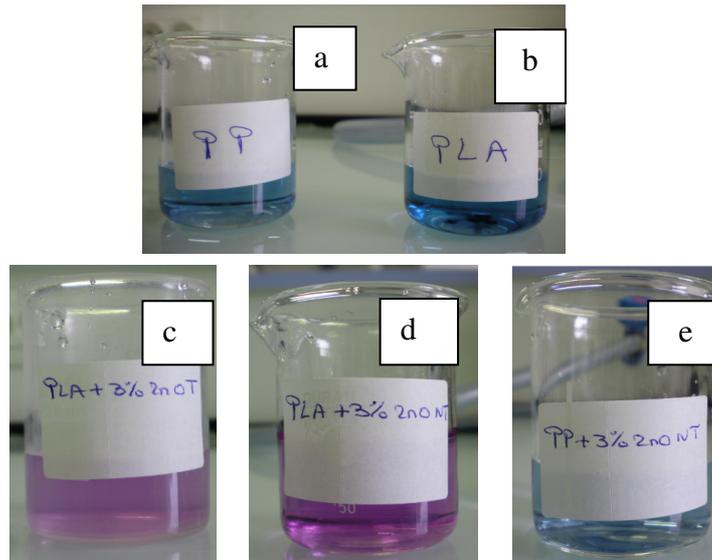


Figure IV- 8 : Images de différentes solutions en présence du NET  
 a =PP, b=PLA, c=PLA/3% ZnO<sub>T</sub>, d=PLA/3% ZnO<sub>NT</sub>, e=PP/3% ZnO<sub>NT</sub>

Nous allons utiliser l'analyse ICP pour quantifier les ions Zn<sup>2+</sup> détectés de manière qualitative précédemment et vérifier les traces éventuelles dans la solution de PP/3%ZnO<sub>NT</sub>.

#### V.1.1.1.2 Méthode quantitative – analyse ICP

Le tableau IV-4 présente les résultats de l'analyse ICP sur les solutions analysées qualitativement dans le paragraphe précédent. De manière rigoureuse, l'analyse ICP permet de quantifier la présence d'un élément (ici plutôt l'élément zinc que les ions Zn<sup>2+</sup>) dans une solution. Cependant aux vues des résultats qualitatifs, nous allons assimiler cette quantité à celle des ions Zn<sup>2+</sup>.

Tableau IV- 4 : Quantification des ions Zn<sup>2+</sup> dans les solutions

Echantillon	Concentration en Zn par ICP (µg/l)	+ / -	Concentration théorique en Zn si 100% de ZnO incorporé aux filaments est présent dans la solution (µg/l)	Zn <sup>2+</sup> (%)
PLA	0,0	-	0	x
PP	8,88	0,27	0	x
PLA/3%ZnO <sub>T</sub>	497	14,9	6,00E+05	0,083
PP/3%ZnO <sub>NT</sub>	38,6	1,16	6,00E+05	0,006
PLA/3%ZnO <sub>NT</sub>	1813	54,4	6,00E+05	0,302

Il n'y a pas de traces de Zn<sup>2+</sup> dans la solution aqueuse contenant les fibres de PLA. Cependant dans celle contenant le PP, nous remarquons des traces (en très faible quantité) de l'ordre de

8,88 µg/l. Cette très faible quantité n'a pas pu être déterminée selon la méthode qualitative avec l'indicateur coloré. L'analyse ICP confirme la présence de traces d'éléments zinc détectés sur les filaments de PP lors de l'analyse XPS (cf. chapitre III, paragraphe III.3.5).

Ceci peut être dû à une pollution lors de la réalisation des filaments sur le pilote de filage.

La solution du PP/3%ZnO<sub>NT</sub> contient aussi une très faible quantité d'ions dissous (environ 38,6 µg/l) d'où l'analyse qualitative négative (cf. chapitre IV, paragraphe V.1.1.1.1).

Concernant les solutions qui ont donné des résultats qualitatifs positifs, on observe qu'il y a plus d'ions Zn<sup>2+</sup> dans ces solutions. Sa quantité est plus importante dans la solution en contact avec le PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub> (1813 µg/l) que dans celle en contact avec le PLA2/3%ZnO<sub>T</sub> (497 µg/l). La plus faible libération de Zn<sup>2+</sup> dans le second cas est certainement due à la protection du ZnO<sub>T</sub> par le traitement silane hydrophobe qui diminuerait l'action de l'eau sur ce dernier pour conduire à la formation d'ions Zn<sup>2+</sup>.

Toutefois, nous avons trouvé précédemment que l'activité antibactérienne était meilleure sur les tricots de PLA2/3%ZnO<sub>T</sub>. Donc, au vu de ces résultats, nous ne pouvons pas relier la performance antibactérienne des échantillons à la présence d'ions Zn<sup>2+</sup> dans les solutions aqueuses en contact avec ces derniers.

Par ailleurs, les quantités d'ions mesurées sur les échantillons sont très faibles. Nous avons respectivement 0,3% et 0,08% d'ions libérés des nanocomposites de PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub> et de PLA2/3%ZnO<sub>T</sub>. Ces faibles quantités sont peut être éloignées de la concentration inhibitrice minimale de l'activité antibactérienne dans le cas des ions Zn<sup>2+</sup>. En effet, Applerot *et al.* [APP, 2009] ont rapporté qu'une concentration de 25 mg/l en ions Zn<sup>2+</sup> n'avait pas d'effet ni sur les bactéries E. Coli ni sur la souche de S. Aureus (gram + plus sensible à l'action du ZnO). Donc, nous pouvons conclure ici que le mécanisme antibactérien de nos nanocomposites avec le ZnO n'est pas dû à la formation d'ions Zn<sup>2+</sup>.

#### **V.1.1.2 Détection des radicaux OH° libérés en présence d'une solution aqueuse**

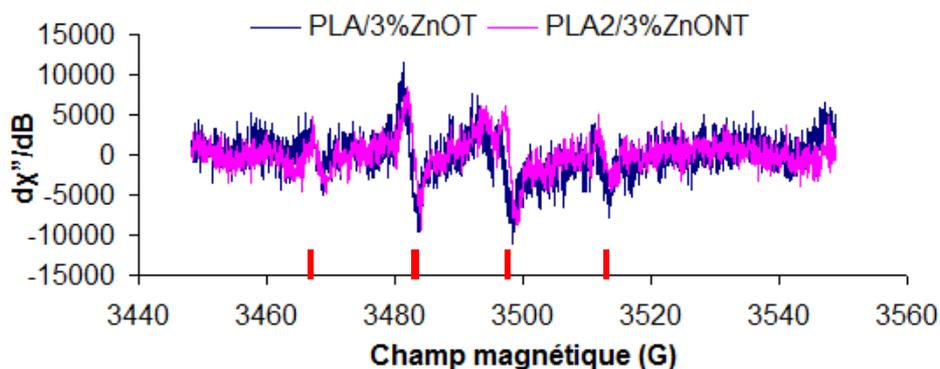
Les radicaux OH° sont très réactifs. Ils réagissent rapidement avec les bactéries [MOO, 1982] et les détruisent en autres par la peroxydation des lipides contenus dans la membrane cellulaire [JIA, 2009].

Ils sont formés dans les suspensions aqueuses de ZnO. Nous allons vérifier et comparer qualitativement leur présence dans les solutions aqueuses mises en présence des filaments nanocomposites de PLA2/3%ZnO<sub>T</sub> et de PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub> afin de comprendre la différence sur l'efficacité antibactérienne (cf. figure IV-7) de ces deux nanocomposites.

Nous allons aussi étudier l'influence de l'irradiation sur la production de ces radicaux.

Le spectre RPE du composé paramagnétique DMPO-OH est reconnu par ces 4 pics (cf. figure IV-9) caractéristiques. La quantité de radicaux formés est proportionnelle à l'aire de ces pics. Ici nous allons nous limiter à une analyse qualitative. En effet la largeur des pics entre les deux échantillons étant similaire, l'intensité des pics sera automatiquement fonction de la quantité de radicaux libérés. Donc plus le pic sera intense plus la quantité de radicaux formée sera importante.

La figure IV-9 montre la présence de radicaux OH° sur les filaments nanocomposites en l'absence d'irradiation. Sur ces courbes pour une meilleure lisibilité, ces pics ont été signalés par des barres rouges verticales.



**Figure IV- 9: Spectre RPE liquide - présence de radicaux OH° sur les filaments nanocomposites**

Avec :  $d\chi''/dB$  représente la susceptibilité paramagnétique de l'échantillon

Dans ce cas, la production de radicaux semble légèrement supérieure pour le ZnO<sub>T</sub>.

De plus, après 20 minutes d'irradiation des filaments nanocomposites, on observe une nette augmentation de la quantité de radicaux OH° formée, surtout dans le cas du PLA2/3%ZnO<sub>T</sub> (cf. figure IV-10). La plus forte libération des radicaux pour ce nanocomposite après irradiation peut être due à la meilleure dispersion du ZnO<sub>T</sub> dans le PLA. En effet, dans ce cas, les nanocharges sont moins agrégées. Ainsi leurs surfaces spécifiques sont plus importantes et les nanocharges (l'agent actif) sont plus efficaces.

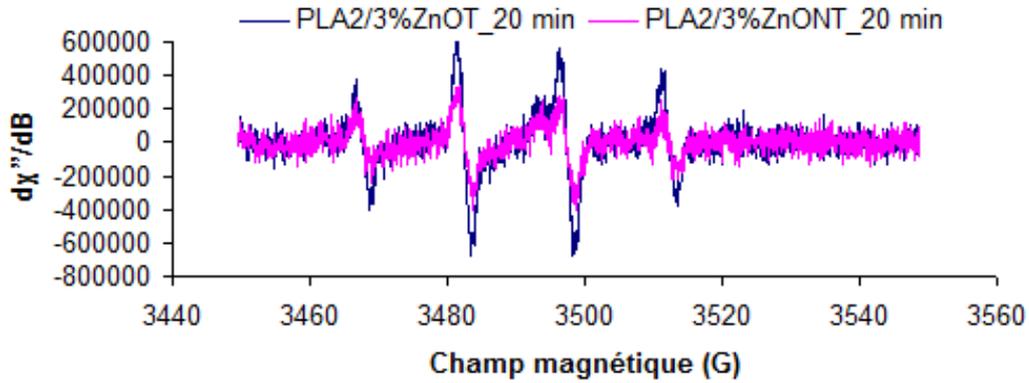


Figure IV- 10 : Spectre RPE liquide - présence de radicaux  $\text{OH}^\circ$  sur les filaments nanocomposites après 20 minutes d'irradiation

Dans notre cas, les résultats précédents pourraient expliquer dans une certaine mesure la meilleure activité antibactérienne des nanocomposites de  $\text{PLA2/3\%ZnO}_T$  en émettant l'hypothèse de leur activation par une source lumineuse.

## V.2 Tricots nanocomposites du PLA2 avec les nanoparticules d'argent

La figure IV-11 présente les valeurs de l'activité antibactérienne sur plusieurs tricots nanocomposites obtenus à partir de filaments nanocomposites contenant différentes concentrations massiques de nanoparticules d'argent.

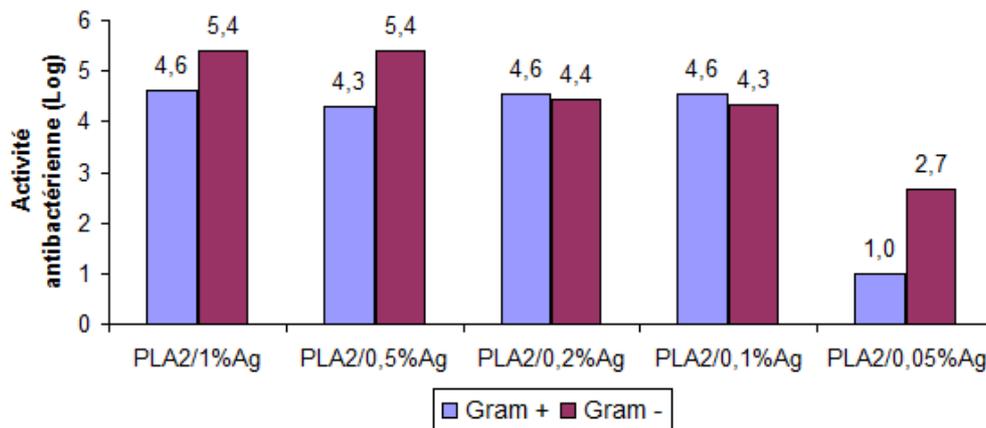


Figure IV- 11: Activité antibactérienne des tricots PLA/Ag sur les deux souches de bactéries

Les tricots comportant les nanoparticules d'argent ont des performances antibactériennes remarquables. L'activité antibactérienne est très bonne jusqu'à 0,1% de concentration massique en Ag et ceci sur les deux types de bactéries (gram + et gram -).

A partir de 0,05% d'Ag, l'activité antibactérienne est bonne seulement sur les gram - .

L'argent, contrairement à l'oxyde de zinc, présente de meilleurs résultats sur les gram -. Plusieurs études confirment ce résultat [FOR, 2012 ; LIW, 2000]. La plus faible activité antibactérienne des nanoparticules d'argent sur les gram + (ici *S. aureus*) est due à la structure de la paroi de celle-ci. En effet la couche de peptidoglycane de la paroi des gram + est plus épaisse que celle des gram -. Cette couche épaisse joue un rôle primordial de protection de la cellule contre la pénétration des ions  $Ag^+$  dans le cytoplasme.

Une fois les ions  $Ag^+$  à l'intérieur des bactéries, ils réagissent avec le groupe thiol des protéines et inactivent l'activité des enzymes [LIAU, 2000]. Ils agissent aussi en mettant l'ADN des bactéries sous sa forme condensée et ainsi entrainer la mort de ces dernières [FEN, 2000 ; KIMJ, 2007].

### **V.2.1 Détection des ions $Ag^+$ - Méthode qualitative**

Nous avons vu précédemment que les propriétés antibactériennes des nanoparticules d'argent sont dues à la présence d'ions  $Ag^+$ . Nous avons voulu mettre en évidence la formation éventuelle de ces ions à la surface des tricots nanocomposites grâce à l'analyse de potentiel zêta ( $\xi$ ) des échantillons.

La figure IV-12 représente l'évolution du potentiel zêta sur les tricots de PLA2, PLA2/0,5%Ag et PLA2/1%Ag. On observe que le tricot de référence à base de fibres de PLA2 a des valeurs de  $\xi$  négatives quelques soit la valeur du pH utilisé ici. Ces valeurs négatives sont liées à la présence de groupements carboxyliques (-COOH) dans le PLA. Ces groupements se dissocient en présence de la solution d'électrolytes en milieu basique et confèrent une charge négative à la surface de l'échantillon. La densité de charge négative peut venir aussi de l'adsorption en surface des échantillons des ions hydroxydes de la solution.

Toutefois, on remarque une augmentation du potentiel zêta pour les deux tricots nanocomposites. Ceci est certainement dû à la présence d'ions  $Ag^+$  en surface. Nous allons quantifier la présence de ces ions par analyse ICP.

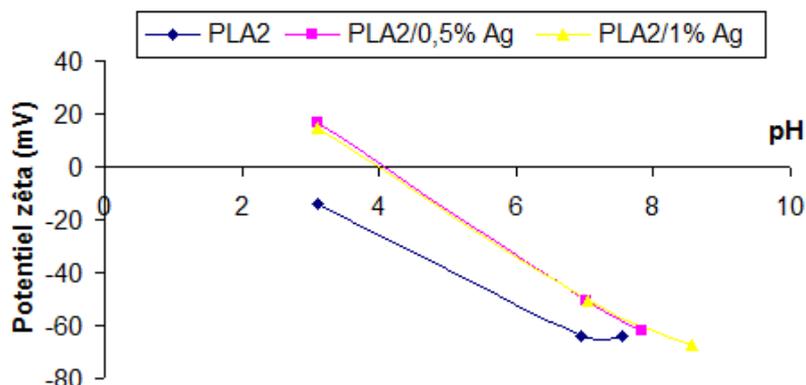


Figure IV- 12 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH sur les tricots de PLA2 et PLA2/Ag

### V.2.2 Méthode quantitative – analyse ICP-MS

Nous allons quantifier la concentration des ions libérés dans les solutions aqueuses en présence de certains nanocomposites de PLA2/Ag (cf. mode de préparation dans le paragraphe IV.1.1).

La figure IV-13 donne l'évolution de la libération des ions  $\text{Ag}^+$  des nanocomposites en fonction du temps de séjour dans les solutions aqueuses. Pour des raisons de lisibilité du graphique, les écart-types n'ont pas été présentés, cependant ils sont assez faibles pour que les points ne se recouvrent pas.

On observe que la quantité d'ions  $\text{Ag}^+$  libérée dépend de la quantité de nanoparticules incorporée au départ dans les filaments nanocomposites. La concentration d' $\text{Ag}^+$  libérée augmente avec l'augmentation de la concentration massique de nanoparticules d'argent dans les nanocomposites.

Ensuite, il y a une évolution au cours du temps de la quantité d' $\text{Ag}^+$  libérée pour les deux nanocomposites.

Après 1 jour d'immersion des échantillons dans l'eau, la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  est respectivement de 126  $\mu\text{g/l}$  (126 ppb) et 376  $\mu\text{g/l}$  (376 ppb) pour les nanocomposites PLA2/0,2%Ag et PLA2/0,5%Ag. Les essais antibactériens étant réalisés après une durée d'incubation d'environ 18 heures, les valeurs annoncées ci-dessus pourraient être comparables à celles de la concentration en ions  $\text{Ag}^+$  lors des essais antibactériens sur ces nanocomposites.

Ces concentrations ainsi mesurées sont largement au dessus de la concentration minimale requise (50-100 ppb) pour induire une activité antibactérienne [GAO, 2008]. D'où la très bonne activité antibactérienne des nanocomposites avec l'argent sur les deux souches de bactéries (cf. figure IV-11) et celle-ci même avec une faible concentration en nanocharges.

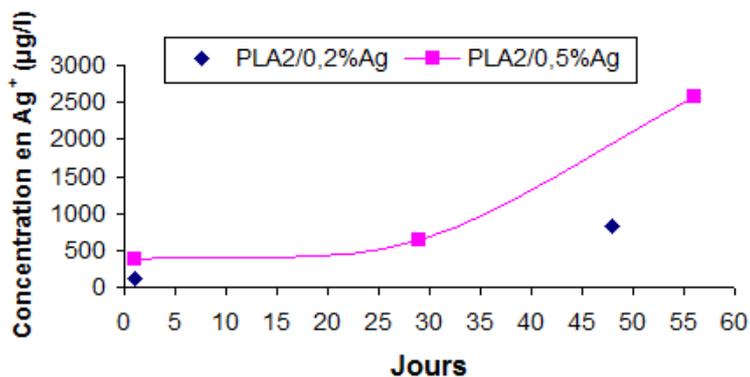


Figure IV- 13 : Concentration d'ions  $Ag^+$  dans les solutions aqueuses du PLA2/0,5%Ag et PLA2/0,2%Ag

Le tableau IV-5 donne le pourcentage des ions argent libérés par les nanocomposites. Au départ (soit après 1 jour d'immersion des filaments), il y a faible quantité d'ions libérés environ 0,3-0,4% pour les deux types de nanocomposites. Cette concentration évolue à 2% pour le PLA2/0,2%Ag après 48 jours d'immersion et 2,56% pour le PLA2/0,5%Ag après 56 jours d'immersion. Cette faible libération des ions  $Ag^+$  peut nous garantir une activité antibactérienne prolongée des échantillons au cours du temps.

Tableau IV- 5: Pourcentage d' $Ag^+$  libéré dans les solutions aqueuses

Jours	Concentration en $Ag^+$ (%)	
	PLA2/0,2%Ag	PLA2/0,5%Ag
1	0,32%	0,38%
29	-	0,64%
48	2,08%	-
56	-	2,56%

### V.3 Tricots nanocomposites PLA2/Ag/ZnO<sub>T</sub>

Précédemment nous avons trouvé que l'oxyde de zinc agissait préférentiellement sur les bactéries gram + (cf. chapitre IV, paragraphe V.1) tandis que l'argent était plus actif sur les gram – (cf. chapitre IV, paragraphe V.2). De ce fait, nous avons voulu réaliser des nanocomposites ternaires entre le PLA et ces deux agents actifs pour bénéficier d'un éventuel effet de synergie.

La figure IV-14 présente les valeurs de l'activité antibactérienne des tricots nanocomposites ternaires sur les deux souches de bactéries.

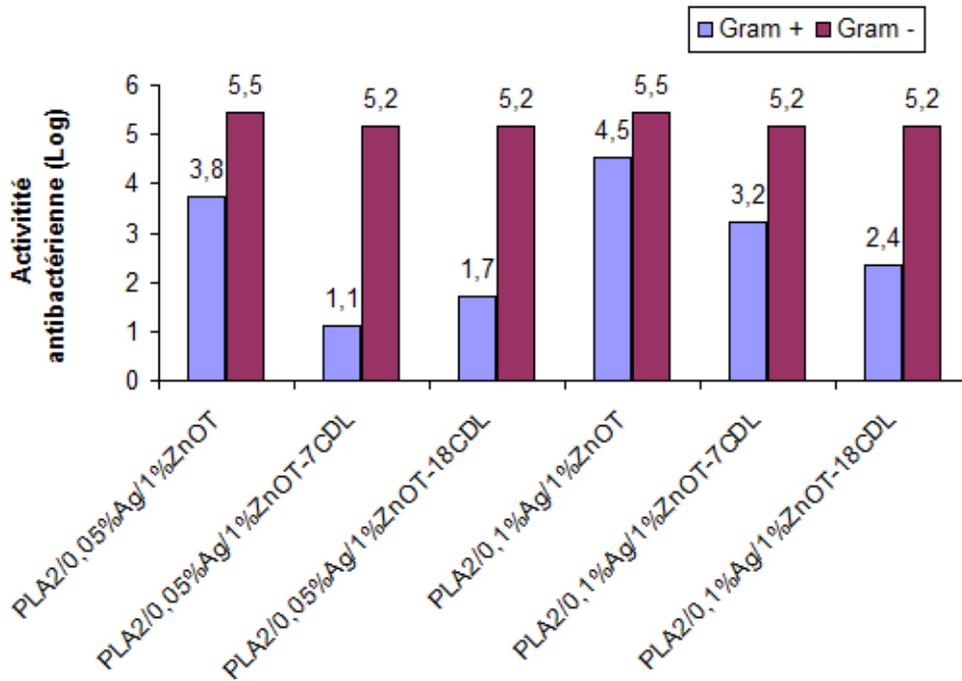


Figure IV- 14 : Activité antibactérienne des tricots nanocomposites ternaires et solidité aux lavages

Où :

7 CDL : signifie 7 cycles de lavages

18 CDL : signifie 18 cycles de lavages

Le PLA2/0,05%Ag/1%ZnO<sub>T</sub> (cf. figure IV-14) présente une très bonne activité antibactérienne sur les deux souches. Le PLA2/0,05%Ag (cf. figure IV-11) et le PLA2/1%ZnO<sub>T</sub> (cf. figure IV-7) présentent respectivement des activités antibactériennes faible et nulle sur les bactéries gram -. De ce fait, c'est bien la combinaison des deux charges qui a permis d'augmenter l'activité antibactérienne du système nanocomposite dans le cas du mélange ternaire.

Cette augmentation de l'activité antibactérienne peut être due à l'amélioration des propriétés photocatalytiques du ZnO par l'ajout d'Ag de part la modification de ses propriétés optiques et électroniques [KAR, 2011].

Nous avons aussi observé une augmentation de la libération d'ions Ag<sup>+</sup> avec les systèmes ternaires (cf. tableau IV-6). Celle-ci pourrait expliquer l'augmentation des propriétés antibactériennes dans le cas des tricots PLA2/0,05%Ag/1%ZnO<sub>T</sub>.

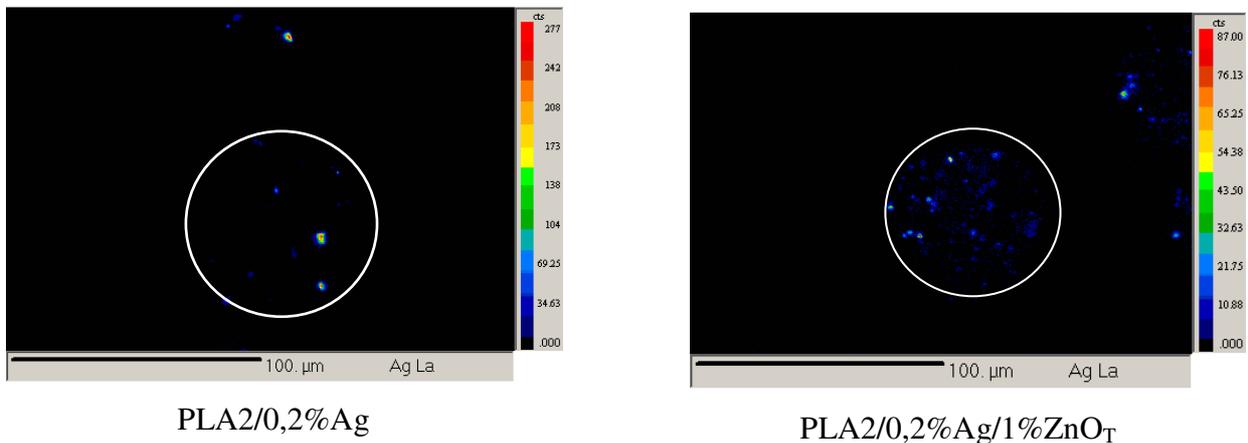
La libération plus importante des ions Ag<sup>+</sup> à partir des mélanges ternaires pourrait être reliée à la meilleure dispersion des nanoparticules d'argent dans la matrice. En effet, sur la figure IV-15 on observe une répartition plus homogène de l'argent sur l'image microsonde dans le cas du mélange ternaire. Nous savons que le ZnO<sub>T</sub> a plus d'affinité avec le PLA. Dans ce cas il

pourrait servir de support à l'argent pour améliorer la dispersion de celui-ci. Ainsi, cette meilleure dispersion favorisera une plus forte libération d'Ag<sup>+</sup> et donc une augmentation de l'activité antibactérienne du système ternaire nanocomposite [KUB, 2009].

On observe une excellente activité antibactérienne de ces tricots sur les gram – et même après 18 cycles de lavage. Par contre, sur les gram + on observe une diminution de l'activité antibactérienne avec le nombre de lavage et de manière plus prononcée dans le cas des tricots réalisés avec les filaments nanocomposites de PLA2/0,05%Ag/1%ZnO<sub>T</sub>. En effet avec le départ progressif de l'argent, le système qui en contient le moins sera moins efficace plus rapidement. L'argent étant moins actif sur les gram +, la diminution de l'activité antibactérienne est plus prononcée dans ce cas.

**Tableau IV- 6: Influence de l'ajout de l'oxyde de zinc sur la libération d'Ag<sup>+</sup>**

Echantillon	Concentration en Ag (µg/l)	+ / -	Concentration théorique en Ag si 100% de l'Ag incorporé aux filaments est présent dans la solution (µg/l)	Ag <sup>+</sup> (%)
PLA2/0,2%Ag - 48J	831	25	40 000	2,08%
PLA2/0,2%Ag/1%ZnO <sub>T</sub> - 48J	969	29	40 000	2,42%
PLA2/0,2%Ag/3%ZnO <sub>T</sub> -48J	1667	50	40 000	4,17%



**Figure IV- 15: Image microsonde des nanocomposites PLA2/0,2% Ag et PLA2/0,2Ag/1% ZnO<sub>T</sub>**

## VI Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré l'importance de la structure utilisée (tricot et bourre de fibre) lors de la conduite des essais antibactériens. En effet celle-ci peut jouer sur la qualité de l'imprégnation des échantillons par l'inoculum et conduire à des essais

antibactériens biaisés. En effet, l'inoculum doit être complètement absorbé par la surface traité et être en contact intime avec cette dernière. Sinon, les microorganismes qui ne sont pas en contact du tissu peuvent se multiplier et déborder du tissu et ceci peut conduire à l'obtention de résultats non représentatifs de l'activité antibactérienne de l'échantillon même si ce dernier est correctement traité [21].

Nous avons aussi montré que le ZnO à une certaine proportion agissait préférentiellement les bactéries gram + tandis que l'Ag agissait aussi de manière préférentielle sur les bactéries gram - . Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans la littérature.

Une influence positive de la bonne dispersion des nanocharges sur l'activité antibactérienne des systèmes nanocomposites a aussi été observée pour les mélanges de PLA2/3%ZnO<sub>T</sub> et PLA2/0,05%Ag/1%ZnO<sub>T</sub>.

Concernant le mécanisme antibactérien des nanocomposites avec le ZnO, il a été démontré que la quantité d'ions Zn<sup>2+</sup> présente dans les solutions aqueuses en contact avec ces nanocomposites n'était pas suffisante pour induire une activité antibactérienne sur les échantillons testés.

Quant aux radicaux OH<sup>°</sup>, leur quantité augmente de manière significative dans le cas du nanocomposite PLA2/3%ZnO<sub>T</sub> par rapport aux PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub>, surtout après une activation en présence d'une source lumineuse.

Les nanoparticules d'argent sont très efficaces pour apporter de bonnes propriétés antibactériennes aux systèmes nanocomposites à faible pourcentage soit environ 0,1% d'Ag. Ceci est dû à l'efficacité antibactérienne des ions Ag<sup>+</sup> qui est effective à environ 50-100 ppb.

La faible cinétique de libération des ions Ag<sup>+</sup> mesurée sur le nanocomposite binaire (PLA2/Ag) grâce à l'analyse ICP nous a permis de montrer une libération progressive des ions Ag<sup>+</sup>. Ce qui garantie une activité prolongée dans le temps. Dans le cas du mélange ternaire la libération des ions est un peu plus importante. Donc, ce dernier pourra être utilisé dans les systèmes intégrant peu de nanoparticules d'argent et souhaitant avoir une activité antibactérienne forte et rapide. Néanmoins la solidité aux lavages du mélange ternaire PLA2/0,1%Ag/1%ZnO<sub>T</sub> est bonne sur les deux souches de bactéries et celle-ci même après 18 cycles de lavage.



# **CONCLUSION GENERALE**



## **CONCLUSION GENERALE**

Ce travail a été mené dans le cadre du projet Interreg IV « NANOLAC » dont l'objectif était de produire des matériaux nanocomposites performants à base de polylactide. Ainsi la collaboration entre les trois laboratoires partenaires a permis d'explorer principalement deux axes de recherche : l'apport de propriétés antibactériennes et de retard au feu au PLA.

Les travaux décrits dans cette étude se sont déroulés au GEMTEX où nous avons travaillé principalement sur l'apport de propriétés antibactériennes au PLA, un polymère biosourcé et biodégradable sous conditions particulières. Ainsi des nanocharges inorganiques antibactériennes (Ag et ZnO) ont été utilisées pour fonctionnaliser en masse le PLA par extrusion enfin de produire des nanocomposites qui ont servi à la réalisation de filaments utilisables pour produire des textiles antibactériens.

Dans le chapitre I, nous avons tout d'abord balayé les intérêts socio-économique et environnemental de l'utilisation de biopolymères biosourcés et aussi montré les tendances positives du marché sur l'utilisation de ces polymères. Après, nous nous sommes intéressés aux textiles antibactériens, les différentes méthodes d'obtention de ceux-ci ainsi que les agents antibactériens utilisés. Une attention particulière a été portée aux mécanismes antibactériens des ces biocides.

Notre choix s'est porté sur la fonctionnalisation en masse du PLA par des nanocharges inorganiques et son filage en voie fondue pour l'obtention de multifilaments. Ainsi, un état de l'art a été réalisé principalement sur le filage en voie fondue du PLA et l'influence de l'ajout de nanocharges dans la matrice.

Nous avons trouvé qu'une faible proportion en D-isomère (ce qui est notre cas) dans le PLA conduisait à l'obtention d'un taux de cristallinité élevé lors du filage en voie fondue. Aussi, l'augmentation du taux d'étirage permet d'améliorer les propriétés mécaniques de module et de ténacité des filaments à cause de la réorganisation des chaînes polymères dans le sens de l'étirage. Une attention devra être accordée au séchage du PLA avant toute mise en œuvre pour atténuer sa dégradation lors de l'étape d'extrusion. Enfin, une bonne dispersion des nanocharges dans la matrice est essentielle pour une bonne stabilité thermique.

## ***CONCLUSION GENERALE***

---

Le deuxième chapitre est consacré essentiellement à l'étude des nanocomposites obtenus entre le PLA et les différentes nanocharges (agents actifs). Ainsi, nous avons pu définir la présence de la structure cristalline würtzite dans le cas des deux types de ZnO. De plus, nous avons trouvé que le traitement en surface appliqué au ZnO avec les molécules de silanes n'affectait pas cette structure cristalline. Après avoir montré la dépolymérisation du PLA par le ZnO<sub>NT</sub> par analyse SEC, un autre ZnO, noté ZnO<sub>T</sub> fonctionnalisé en surface par des molécules de triéthoxycaprylsilane a été utilisé. Ainsi, nous avons noté une augmentation de la température de dégradation d'environ 16°C dans le cas 3% de nanocharges et de 36% dans le cas de 1% de nanocharges. Un additif, l'EBS, a permis d'augmenter le taux de cristallinité des joncs nanocomposites qui présentent des cristallinités quasi-nulles dues à la faible cinétique de cristallisation du PLA. De ce fait, l'EBS pourra être utilisé dans d'autres études pour améliorer ce paramètre sur le PLA.

D'autre part, l'ajout de 1% de nanoparticules d'argent semble atténuer la dégradation subit par le PLA lors de l'extrusion à cause de l'augmentation de la température de dégradation avec l'ajout des 1% d'Ag. Ces nanocomposites ainsi produits destinés au filage pourraient aussi être utilisés dans d'autres types applications en tant que revêtements antibactériens.

Le troisième chapitre concerne l'étude et le filage des polymères vierges et nanocomposites.

Dans cette partie, nous avons pu réaliser et étudier les propriétés thermique, mécanique, et physico-chimique des filaments vierges et nanocomposites produites par voie fondue.

Tout d'abord, nous avons obtenu un premier résultat sur l'augmentation de la ténacité du PLA par augmentation de la température du rouleau d'étirage à 110°C. Ensuite augmentation du taux de cristallinité a été observé avec l'augmentation du taux d'étirage des filaments. Ce dernier est passé d'environ 35% pour TE=2 à 52% pour TE=3,5. L'augmentation du taux de cristallinité a eu pour conséquence dans ce cas, la disparition de la T<sub>g</sub> sur les courbes DSC.

L'ajout de nanocharges ZnO<sub>NT</sub> entraîne une diminution importante des propriétés thermo-mécaniques des filaments. Cependant, l'utilisation de ZnO<sub>T</sub> a permis d'améliorer légèrement les propriétés thermo-mécaniques des filaments nanocomposites à base d'oxyde de zinc. Toujours dans l'optique de mieux protéger le PLA de l'action du ZnO, des multifilaments ont été réalisés par la voie MB avec le ZnO<sub>T</sub>. Dans ce cas, on a observé une augmentation significative de la température de dégradation d'environ 25°C pour les deux composites avec 1 et 3% de ZnO par rapport aux filaments réalisés par la voie directe. Ces phénomènes sont liés à plusieurs facteurs :

- Une grande proportion du PLA n'a subi qu'un seul cycle thermique de fusion, durant le filage.
- Cette proportion a été extrudée à l'aide d'une extrudeuse monovis lors du filage, cette dernière étant moins agressive vis-à-vis des polymères qu'une bi-vis.
- Les nanocharges sont d'abord enduites d'une certaine quantité de PLA2 lors de la réalisation du MB avant leur dispersion dans une plus grande proportion de PLA2 sur le pilote de filage pour avoir la quantité de charges souhaitée dans le nanocomposite. Ceci a pour conséquence d'améliorer encore l'affinité entre la nanocharge et le PLA tout en diminuant le contact direct entre les deux. On limite ainsi la dégradation du PLA par l'oxyde de zinc.

D'autre part, l'ajout de 1% de nanoparticules d'argent permet d'améliorer la température de dégradation thermique du PLA. Cependant, cette même concentration en Ag, diminue la ténacité des filaments nanocomposites à cause de sa mauvaise dispersion dans la matrice. Une faible quantité de 0,1% ou 0,05% n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques du PLA.

Enfin l'analyse XPS a montré la présence de nanocharges à la surface des filaments où nous avons environ 1,20%, 1,22% et 1,43% d'élément zinc (par conséquent du ZnO) respectivement en surface de PP/3%ZnO<sub>NT</sub>, PLA2/3%ZnO<sub>NT</sub> et PLA2/3%ZnO<sub>T</sub>; et 0,16% d'Ag en surface du PLA2/1%Ag.

Certains des multifilaments ainsi étudiés ont servi pour la fabrication de textiles antibactériens. Le choix des filaments utilisés dans cette optique était l'étude

- de l'influence du type de charge sur les propriétés antibactériennes ainsi que les mécanismes antibactériens associés,
- de l'effet de synergie entre les charges
- de l'utilisation d'une autre matrice pour étudier l'influence et l'apport de propriétés antibactériennes par le ZnO<sub>NT</sub> sur celle-ci

Enfin le quatrième chapitre était orienté sur la réalisation de structures textiles maillées avec différents types de filaments nanochargés, leurs caractérisations antibactériennes (méthode JIS L 1902) et la mise en évidence d'espèces issues des nanoparticules antibactériennes susceptibles d'induire une activité biocide ou bactériostatique. Aussi, nous avons contrôlé la solidité aux lavages de l'activité antibactérienne des échantillons avec les mélanges ternaires.

Nous avons montré dans ce chapitre que l'homogénéité de la structure utilisée était importante pour conduire des essais antibactériens corrects. Par ailleurs, la bonne dispersion des

## ***CONCLUSION GENERALE***

---

nanocharges au sein des filaments s'est avérée importante pour l'amélioration de l'efficacité antibactérienne.

Une étude du mécanisme antibactérien du ZnO a montré que les ions  $Zn^{2+}$  n'avaient pas d'influence sur la performance antibactérienne des échantillons. Cependant, une piste pourrait concerner la formation abondante de radicaux  $OH^\circ$  dans les solutions aqueuses en contact avec le nanocomposite PLA2/3%ZnO<sub>T</sub>, surtout après activation par une source lumineuse.

D'autre part, nous avons trouvé que l'argent était très actif à faible pourcentage (environ 0,1% d'Ag). Les ions  $Ag^+$  responsables de l'activité antibactérienne des nanoparticules d'argent ont été mis en évidence. La mesure quantitative des ions libérés sur environ 56 jours d'immersion des filaments dans les solutions aqueuses a montré une faible cinétique de relargage de ces ions. Ce qui pourrait garantir une activité prolongée des nanocomposites dans le temps.

Enfin, la solidité aux lavages du mélange ternaire PLA2/0,1%Ag/1%ZnO<sub>T</sub> est bonne sur les deux souches de bactéries même après 18 cycles de lavage.

**REFERENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**



- [1] <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=4560>, consulté le 31/01/12
- [2] <http://www2.academieroyale.be/academie/documents/DiaporamacoursconferenceDubois10581.pdf>, consulté 03/01/12
- [3] <http://www.eurasante.com/fileadmin/web/pdf-publications/Quels-textiles-pour-l-hopital-de-demain.pdf>, consulté le 16/12/11
- [4] [www.european-bioplastics.org](http://www.european-bioplastics.org), consulté le 09/10/11
- [5] <http://www.bccresearch.com/report/biodegradable-polymers-market-pls025d.html>, consulté le 27/01/12
- [6] [www.bccresearch.com/report/bioplastics](http://www.bccresearch.com/report/bioplastics), septembre 2010, consulté le 09/10/11
- [7] [www.bccresearch.com/report/biodegradable-polymer](http://www.bccresearch.com/report/biodegradable-polymer), Mai 2011, consulté le 09/10/11
- [8] [www.gibello.com/blog/public/aspo\\_peak\\_oil.jpg](http://www.gibello.com/blog/public/aspo_peak_oil.jpg), consulté le 09/10/11
- [9] [www.france-inflation.com/graph\\_oil.php](http://www.france-inflation.com/graph_oil.php), consulté le 10/10/11
- [10] [www.universalis.fr/encyclopedie/hermann-staudinger](http://www.universalis.fr/encyclopedie/hermann-staudinger), consulté le 24/01/12
- [11] [www.bitumenuk.com/bitumen.asp](http://www.bitumenuk.com/bitumen.asp), consulté le 27/10/11
- [12] [bacterioweb.univ-fcomte.fr/fcours..html](http://bacterioweb.univ-fcomte.fr/fcours..html), consulté le 01/11/11
- [13] [bacterioweb.univ-fcomte.fr/fcours\\_dcem1/structure\\_bacterienne.html](http://bacterioweb.univ-fcomte.fr/fcours_dcem1/structure_bacterienne.html), consulté le 01/11/11
- [14] <http://stl-bjb.ac-dijon.fr/microbio.htm>, consulté le 01/11/11
- [15] [ec.europa.eu/environment/biocides](http://ec.europa.eu/environment/biocides)
- [16] Pr. J. Lecomte - Beckers, Physique des matériaux : partie polymère. <http://www.metaux.ulg.ac.be/Fichierpourtelech/polym/ch%203.pdf>, consulté le 19/02/12
- [18] Kobo Products, Inc, <http://www.koboproductsinc.com/Downloads/Kobo-Silane.pdf>, consulté le 02/01/12
- [17] Umicore technical datasheet Zano 20
- [19] Io-Li-Tec, technical data sheet
- [20] [http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2009/vu/07\\_chapitre\\_2.pdf](http://docinsa.insa-lyon.fr/these/2009/vu/07_chapitre_2.pdf), consulté le 29/02/11
- [21] Revista Textil-Inquisalva/Inquistar : Actualités, tendances et developpements dans le monde du textile  
<http://inquisalva.com/blog/an-overview-of-antimicrobial-testing-for-textile-applications/>

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

- [ABE, 2004] Abe H., Takahashi N., Kim K.J., Mochizuki M., Doi Y. *Biomacromolecules*, 2004, 5, p.1606-1614.
- [AFN, 2007] AFNOR, norme NF ISO 20743, septembre 2007
- [AGR, 2003] Agrawal A.K., Bhalla R. Advanced in the production of poly(lactic acid) fibers – a review. *Journal of Macromoleecular Science*, C 2003, 43, p.479-503.
- [ALB, 1994] Albertsson A.C., Karlsson S. *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*. Blackie Glogow, 1994, p.48
- [ALT, 2004] Altpeter H., Bevis M.J., Grijpma D.W. and Feijen J. *Journal of materials science. Materials in medicine*, 2004, 15, p.175-184.
- [AMO, 2012] Amornpitoksuk P., Suwanboon S., Sangkanu S., Sukhoom A., Muensit N. *Superlattices and Microstructures*, 2012,51, p. 103-113.
- [ANI, 2011] Anita S., Ramachandran T., Rajendran R., Koushik C.V., Mahalakshmi M.K. *Textile Research Journal*, 2011, 81, p.1081-1088.
- [APP, 2009] Applerot G., Lipovsky A., Dror R., Perkas, Nitzan Y., Lubart R., Gedanken A. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19, p.842-852.
- [ARN, 2007] Arnoult M., Dargent E., Mano J.F. *Polymer*, 2007, 48, p.1012-1019.
- [AUR, 2004] Auras R., Harte B., Selke S. *Macromoleculare Bioscience*, 2004, 4, p.835-864.

- [BAH, 1987] Bahnemann D.W., Kormann C., Hoffman M.R. *Journal of Physics and Chemistry*, 1987, 91, p.3789-3798.
- [BAJ, 2011] Bajpai V., Dey A., Ghosh S., Bajpai S., Jha M.K. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2011, 65, p.1169 – 1174.
- [BAU, 1962] Baud P., Brusset H., Jousset-Dubien J., Lamure J., Pascal P. *Nouveau traité de chimie minérale (Volume 5)*. Masson & cie, Paris 188, 1962.
- [BEV, 1981] Beveridge T.J. *International Review of Cytology*, 1981, 72, p.229-317.
- [BEV, 1999] Beveridge T.J. *Journal Bacteriology*, 1999, 181, p.4725-4733.
- [BHA, 2003] Bhattacharyya A.R., Sreekumar T.V., Liu T., Kumar S., Ericson L.M., Hauge R.H., Smalley R.E. *Polymer*, 2003, 44, p. 2373-2377.
- [BLA, 2005]a Blackburn R.S. *Biodegradable and sustainable fibres (Introduction)*. Woodhead Publishing in Textile, 2005, p. XV.
- [BLA, 2005]b Blackburn R.S. *Biodegradable and sustainable fibres (Introduction)*. Woodhead Publishing in Textile, 2005, p. XVI.
- [BOND, 1987] Bond G.C. *Heterogeneous catalysis, Principle and Applications (Second Edition)*. Oxford Chemistry, 1987.
- [BONI, 2008] Bonin L. E. *Durable and reusable antimicrobial textiles*. Thesis of University of Louisiana at Lafayette, 2008.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

- [BOR, 2009] Bordes P., Pollet E. and Avérous L. Nano-biocomposites. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34, p.125-155.
- [BOU, 2002] Bourbigot S., Devaux E., Flambard X. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 75, p.397-402.
- [BRA, 2006] Brayner R., Ferrari-Lliou R., Brivois N., Djediat S., Bebedetti M.F., Fievet F. *Nanomaterials letters*, 2006, 6, p.866-880.
- [BRO, 2007] Brown P. and Stevens K. *Nanofibers and Nanotechnology In Textiles. Woodhead Textiles series*, 2007, 67.
- [BRU, 2006] Brunner T.J., Wick P., Manser P., Spohn P., Grass R.N., Limbach L.K., Bruinink A., Stark W.J. *Environmental Science & technology*, 2006, 40, p.4374-4381.
- [BUE, 1987] Buettner G.R. *Free Radical Biology and Medicine*, 1987, 3, p.259-303.
- [BUR, 2004] Burt S. *International Journal of Food Microbiology*, 2004, 94, p.223-253.
- [BUS, 1990] BUSSCHER H.J., Bellon-Fontaine M.N., Mozes N., Van Der Mei H.C., Sjollema J., Cerf O., Rouxhet P.G. *Biofouling*, 1990, 2, p.55-63.
- [BUT, 2003] Butkus M.A., Edling L., Labare M.P. *Journal of Water Supply Research Technology-Aqua*, 2003, 52, p.407-416.
- [CAI, 1996] Cai H., Dave V. , Gross R.A., McCarthy P. *Journal of Polymer Science*, 1996, B34, p.2701-2708

- [CAR, 1932]b Carothers W.H., Dorough G.L., Van Natta F.J. *Journal of American Chemical Society*, 1932, 54, p.761-772.
- [CAR, 2010]a Carrasco F., Pagès P., Gamez-perez J., Santana O. O. S., Maspoch M.L. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95, p.2508-2514.
- [CEL, 1992] Celli A., Scandola M. *Polymer*, 1992, 33, p.2699-2703.
- [CHA, 2004] Chattopadhyay I., Biswas K., Bandyupadhyay U., Banerjee R.K. *Current Science*, 2004, 87, p.44-53.
- [CHE, 2000] Chen C.Z., Beck – Tan N.C., Dhurjati P., Von Dyk T.K., LaRossa R.A., Cooper S.L. *Biomacromolecules*, 2000, 1, p.473-480.
- [CHU, 1995] Chu T.L., Chu S.S. *Solid-State Electronics*, 1995, 38 (3), p.533-549.
- [CIC, 2002]a Cicero J. A., Dorgan J.R., Garrett J., Janzen J., Runt J., Lin J.S. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86, p.2828-2838.
- [CIC, 2002]b Cicero J. A., Dorgan J.R. , Garrett J., Janzen J., Garrett J., Runt J., Lin J.S. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86, p.2839-2846.
- [COL, 2003] Colom X., Carrasco F., Pages P., Canavate J. *Composite Science and Technology*, 2003, 63, p. 161-169.
- [COM, 2003] Compagnini G., Scalisi A.A. , Puglisi O. *Journal of Applied Physics*, 2003, 94, p. 874 - 7877

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

- [DAM, 2007] Damm C., Münstedt H., Rösch A. *Journal of materials. Science*, 2007, 42, p.6037-6073.
- [DAN, 2007] Daneshvar N., Aber S., Seyed-Dorraji, M.S., Khataee A.R., M.H. Resoulifard. *Separation and Purification Technology*, 2007, 58, p.91–98.
- [DASA, 2009] Dasari A., Yu Z.-Z., Mai Y.– W. *Materials Science and Engineering*, 2009, 63, p.31-80.
- [DAST, 2010] Dastjerdi R., Montazer M., Shamsavan S. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2010, 81, p.32-41.
- [DEM, 2006] Demir M.M., Memesa M., Castignolles P., Wegner G. *Macromolecular Rapid Communications*. 27, p.763-770, 2006.
- [DES, 1998] Desgreniers S. *Physical Review B*, 1998, 58, p.14102-14105.
- [DEV, 2002] Devaux E., Rochery M., Bourbigot S. *Fire and Materials*, 2002, 26, p.149-154.
- [DIZ, 2004] Dizman B., Elasmri M.O., Mathias L.J. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 94, p.635–642.
- [DOI, 1990] DOI Y., Kanesawa Y., Kunioka M., Saito T. *Macromolecules*, 1990, 23, p.26-31.
- [DON, 2002] Donlan R. M. *Emerging Infectious Diseases*, 2002, 8, p.881-.

- [DOW, 2001] Dowling, D.P., Donnelly K., McConnell M.L., Eloy R., Arnaud M.N. *Thin Solid Films*, 2001, 398, p. 602-606.
- [DRU, 2000] Drumrigh R.E., Gruber P.R., Henton D.E. *Advanced Materials*, 2000, 12, p.1841-1846.
- [FAM, 1997] Fambri L., Fogoretti A., Fenner R., Incardona S.D., Migliaseri C., *Polymer*, 1997, 38, p.79-85.
- [FAN, 2004] Fan Y., Nishida H., Mori T., Shirai Y., Endo T. *polymer*, 2004, 45, p.1197-1205.
- [FAR, 2005]a Farrington D.W., Lunt J., Davies S. and Blackburn R.S. *Biodegradable and sustainable fibers (chapter 6)*. Woodhead Publishing in Textile, 2005, p.197.
- [FAR, 2005]b Farrington D.W., Lunt J., Davies S. and Blackburn R.S. *Biodegradable and sustainable fibers (chapter 6)*. Woodhead Publishing in Textile, 2005, p.199.
- [FAR, 2005]c Farrington D.W., Lunt J., Davies S. and Blackburn R.S. *Biodegradable and sustainable fibers (chapter 6)*. Woodhead Publishing in Textile, 2005, p.200.
- [FAR, 2005]d Farrington D.W., Lunt J., Davies S. and Blackburn R.S. *Biodegradable and sustainable fibers (chapter 6)*. Woodhead Publishing in Textile, 2005, p.212.
- [FAR, 2005]e Farrington D.W., Lunt J., Davies S. and Blackburn R.S. *Biodegradable and sustainable fibers (chapter 6)*. Woodhead Publishing in Textile, 2005, p.213.
- [FAR, 2005]f Farrington D.W., Lunt J., Davies S. and Blackburn R.S. *Biodegradable and sustainable fibers (chapter 6)*. Woodhead Publishing in Textile, 2005, p.215.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

- [FAR, 2005]g Farrington D.W., Lunt J., Davies S. and Blackburn R.S. Biodegradable and sustainable fibers (chapter 6). Woodhead Publishing in Textile, 2005, p.216
- [FAR, 2005]h Farrington D.W., Lunt J., Davies S. and Blackburn R.S. Biodegradable and sustainable fibers (chapter 6). Woodhead Publishing in Textile, 2005, p.217.
- [FAR, 2005]i Farrington D.W., Lunt J., Davies S. and Blackburn R.S. Biodegradable and sustainable fibers (chapter 6). Woodhead Publishing in Textile, 2005, p.194.
- [FED, 2005] Fedorak P.M. Biodegradable and sustainable fibers (chapter I). Woodhead Publishing in Textile, 2005, p.1.
- [FEN, 2000] Feng Q.L., Wu J., Chen G.Q., Cui F.Z., Kim T.N., Kim J.P. Journal of Biomedical Materials Research, 2000, 52, p.662-668.
- [FIS, 1973] Fisher E.W., Sterzel H.J., Wegner G. Kolloid ZZ Polymers, 1973, 251, p.980-990.
- [FON, 1999] Fons P., Iwata K., Niki S., Yamada A., Matsubara K. P.Fons, K.Iwata,S.Niki, A.Yamada and K.Matsubara. Journal of Crystal Growth, 1999, 201/202, p.627-632.
- [FOR, 2012] Fortunati E., Armentano I., Zhou Q., Iannoni A., Saino E., Visai L., Berglund L.A., Kenny J.M. Carbohydrate Polymers, 2012, 87, p.1596-1605.
- [FUJA, 2000] Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Journal Photochemistry and Photobiology A : Photochemistry Review, 2000, 1, p.1-21.
- [FUJM, 1982] Fujihira M., Satoh Y., Osa T. Bulletin of Chemical Society Japan., 1982, 55, p.666-671.

- [GAO, 2008] Gao Y., Cranston R. *Textile Research Journal*, 2008, 78, p.60-72.
- [GLA 2001] Glassner D. Presented at the 23 rd Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals, commercialization of polylactide polymers, 9 May 2001.
- [GOE, 2004] Goetzendorf – Grabowska B., Krolikowska H., Gadzinowski M. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 2004, 12, p.62-64.
- [GRA, 2003] Grasset F., Saito N., Li D., Park D., Sakaguchi I., Ohashi N., Haneda H., Roisnel T., Mornet S., Duguet E. *Journal Alloys and Compounds*, **2003**, 360, p.298-311.
- [GRU, 2001] Gruber P. and O'Brien M. *Biopolymer (Chapter 8)*, 2001, 6.
- [HALF, 2006] Halford B. *Chemical and engineering news*, 2006, 84, p.35-36.
- [HALL, 2002] Hall E.S., Kolstad J.J., Conn R.S.E., Gruber P.R., Ryan C.M. U.S. Patent, 2002, 6, 335,772.
- [HANC, 1991] Hancock C. *Microbial Cell Surface*. N.Mozes, P.S. Handley, H.J. Busscher, and P.G. Rouxhet (ed.) 1991, p.21-59.
- [HAND, 1975] *Handbook of chemistry and physics (56th Edition)*. R.C. Weast, CRS Press, 1975.
- [HANS, 2005] Han S.Y., Yang Y. *Dyes Pigments*, 2005, 64, p.157-161.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

- [HEIN, 2007] Heine E., H.G. Knops, K. Schaefer, P. Vangeyte, M. Moeller. Springer Series in Materials Science, 2007, 97, p.23-38.
- [HEIQ, 2008] HEIQ Materials AG. Antimicrobial functionality. Oral presentation, 2008.
- [HOG, 1983] Hogt A.H., Danket J., Devries J.A., Feijen J. Journal of general microbiology, 1983,129, p.2959-2968.
- [HUA, 2008] Huang Z., Zheng X., Yan D., Yin G., Liao X., Kang Y., Yao Y., Huang D. and Hao B. Langmuir, 2008, 24, p.4140-4144.
- [HUJ, 2002] Hu J.Q., Li Q, Wong N.B., Lee C.S. And Lee S.T. Chemistry of Materials, 2002, 14, p.1216-1219.
- [IMA, 2007] Imanishi A., Okamura T., Ohashi N., Nakamura R., Nakato Y. Journal of American Chemical Society, 2007, 129, p.11569-11578.
- [ISQ, 1972] Isquith A.J., Abbott E.A., Walters P.A. Applied Microbioly,1972, 24, p.859-863.
- [JAC, 2007] Jacobs A., Lafolie F., Herry J.M. and Debroux M. Colloïds and Surface. B, Biointerfaces, 2007, 59, p.35-45.
- [JIA, 2009] Jiang W., Mashayekhi H., Xing B. Environmental pollution, 2009, 157, p.1619-1625.
- [JIN, 2000] Jin B.J., Bae S.H., Lee S.Y., Im S. Materials Science and Engineering: B, 2000, 71, p.301-305.

- [JOH, 2007] John R.P., Nampoothiri K.M., Pandey A. Applied Microbiology and Biotechnology, 2007. 74, p.524-534.
- [JON, 2000] Jones R. D., Jampani H. B., Newman J.L., Lee A.S. American Journal of Infection Control, 2000, 28, p.184-196.
- [JOS, 2009] Joshi M., Wazed A.S., Purwar R., Rajendran S. Indian Journal of fibre & Textile Research, 2009, 34, p.295-304.
- [JUN, 2006] Jung J.H., Oh H.C., Noh H.S., Ji J.H., Kim S.S. Aerosol Science, 2006, 37, p.1662-1670.
- [KAN, 2009] Kangwansupamonkon W. Nanomedecine, Nanotechnology, Biology, and Medecine, 2009, 5, p.240-249.
- [KAR, 2011] Karunakaran C., Rajeswari V., Gomathisankar P. Materials Science in semiconductor processing, 2011, 14, p.133-138.
- [KER, 2010] Kerkeni A. Biofonctionnalisation de structures fibreuses en PET avec des molécules d'origine biologique. Thèse, Université de Valenciennes et de Haut Cambrésis, 2010.
- [KHL, 2010] Khloud M.M., El-Nour A., Eftaiha A., Al-Warthan A., Reda A., Ammar A. Arabian Journal of Chemistry, 2010, 3, p.135-140.
- [KIMJ, 2007] Kim J.S., Kuk E., Yu K.N., Kim J., Park S. J., Lee H.J. Nanomedecine : Nanotechnology, Biology and Medecine, 2007, 3, p.95-101.
- [KIMY, 2008] Kim Y.S., Kim J.S., Cho H.S., Rha D.S., Kim J.M., Park J.D. Inhalation Toxicology, 2008, 20, p.575-583.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

- [KOH, 2000] Kohn A.F., Ceder G., Morgon D., Van de Walle C.G. *Physical Review B*, 2000, 61, p.15019-9.
- [KOZ, 1998]b Koziarz J., Yamazaki H. *Biotechnology Techniques*, 1998, 12, p.407- 410.
- [KOZ, 1999]a Koriarz J. and Yamazaki H. *Biotechnology Techniques*, 1999, 13, p.221-225.
- [KRA, 2006] Kramer A., Guggenbichler P., Heldt P., Jünger M., Ladwig A., Thierbach H., Weber U., Daeschlein G. *Biofunctional Textiles and the Skin. Current Problem Dermatology*. Basel, Karger, 2006, 33, p.78-109.
- [KUB, 2009] Kubacka A., Cerrada M.L., Serrano C., Fernández-Garcia M., Ferre M. *The journal of physical chemistry C*, 2009, 113, p.9182-9190.
- [KUM, 2005] Kumar R., Howdle S., Munstedt H. *Journal Biomedecine Materials Research (Part B) Applied Biomaterials*, 2005, 275B, p.311-319.
- [LAA, 2009] Laachachi A., Ruch D., Addiego F., Ferriol M., Cochez M., Lopez Cuesta J.M. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94, p.670-678.
- [LAR, 2006] Larsen J.C. *Molecular Nutrition & Food Research*, 2006, 50, p.885-896.
- [LAT, 2003] Latch D.E., Packer J.L., Arnold W.A., McNeill K. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 2003, 158, p.63-66.
- [LEO, 2006] Leone L. *Surface Interface Analysis*, 2006, 38, p.202-205.

- [LEV, 1999] Levy C.W., Roujeinikova A., Sedelnikova S., Baker P.J., Stuitje A.R., Slabas A.R., Rice D.W., Rafferty J.B. *Nature*, 1999, 398, p.383-384.
- [LIAN, 2005] Liang J., Wu R., Huang T.S., Worley S.D. *Journal Applied Polymer Science*, 2005, 97, p.1161-1166.
- [LIAU, 1997] Liao S. Y., Read D.C., Pugh W.J., Furr J.R. , Russel A. D. *Letters in Applied Microbiology*, 1997, 25, p.279-283.
- [LIG, 2000] Li G., Shen J., Zhu Y. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 78, p.668-675.
- [LIML, 2008] Lim L.-T., Auras R., Rubino M. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33, p.820-852.
- [LIMS, 2003] Lim S.H., Hudson S.M. *Journal of Macromolecular Science. Polymer Review*, 2003, 43, p.223-269.
- [LIN, 2003]a Lin J., Qiu S., Lewis K., Klibanov A.M. *Biotechnology and Bioengineering*, 2003, 83, p.168-172.
- [LIN, 2003]b Lin J., S.K. Murthy, B.O. Olsen, K.K. Gleasen, Klibanov A.M. *Biotechnology Letters*, 2003, 25, p.1661-1665.
- [LIPI, 1986] Lipinsky, E.S. and Sinclair, R.G. *Chemical Engineering Progress*, 1986, 82 (8), p.26-32.
- [LIPO, 2009] Lipovsky A. , Tzitrinovich Z., Friedmann H., Applerot G., Gedanken A., Lubart R.J. *Physics and Chemistry C*, 2009, 113, p.15997-16001.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

- [LIU, 2009] Liu L.S., Jin T.Z., Coffin D.R., Hicks K.B. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57, p.8392-8398.
- [LIW, 2000] Li W., Mao D., Zhang F. Wang X., Liu X., Zou S., Li Q., Xu J. *Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2000,169, p.59–63.
- [LIWR, 2010] Li W.R., Xie X.B., Shi Q.S., Zeng H.Y., Ou-Yang Y.S., Chen Y.B. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2010, 85, p.1115-1122.
- [LJU, 2002] Ljungberg N., Wesslén B. *Journal of applied Polymer Science*, 2002, 86, p.1227 -1234.
- [LOO, 1987] Loosdrecht M. V., Lyklema J., NordeW., Schraa G. and Zehnder A.J. *Applied and environmental microbiology*, 1987, 53, p.1898-1901.
- [LUG, 2007] LU G., Wu D., Fu R. *Reactive and Functional Polymer*, 2007, 67, p.355-366.
- [LUJ, 2001] Lu J., Hill M.A., Hood M., D.F. Greeson , Horton J.R., Orndorff P.E., Herndon A.S. and Tonelli A.E. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82, p.300-309.
- [LUN, 1998] Lunt J. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 59, p.145-152.
- [MAD, 2010] Madhavan Nampoothiri K., Rajendran Nair N., Pappy John R. *Bioresource Technology*, 2010, 101, p.8493-8501.
- [MAE, 2006] Maensiri S., laokol P., Promarak V. *Journal of Crystal Growth*, 2006, 289, p.102-106.

- [MAF, 2001] Mafune F., Kohno J., Takeda Y., Kondow T., Sabawe H. *Journal of Physics and Chemistry B*, 2001, 105, p. 5114-5120.
- [MAO, 2001] Mao J.W., Murphy L. *AATCC Review*, 2001, 1, p.28-31.
- [MAR, 1954] Markham M.C., Hanan M.C., Evans S.W. *Journal of the American Chemical Society*, 1954, 76, p.820.
- [MAY, 1973] Mayeda E.A. Bard A.J. *Journal of American Chemistry Society*, 1973, 95, p.6223.
- [MCD, 1999] McDonnell G., Russel A.D. *Clinical Microbiology Reviews*, 1999, 12, p.147-179.
- [MCW, 2002] McWhiter M.J., McQuillan A.J., Bremer P.J. *Colloids and Surfaces. B. Biointerfaces*, 2002, 26, p.365-371.
- [MER, 1996]a Mercier J.P., Maréchal E. *Traité des matériaux (13) – Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations*, 1996, p.2.
- [MER, 1996]b Mercier J.P., Maréchal E. *Traité des matériaux (13) – Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations*, 1996, p.393.
- [MER, 1996]c Mercier J.P., Maréchal E. *Traité des matériaux (13) – Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations*, 1996, p.395.
- [MER, 1996]d Mercier J.P., Maréchal E. *Traité des matériaux (13) – Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations*, 1996, p.411.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

- [MER, 1996]e Mercier J.P., Maréchal E. *Traité des matériaux (13) – Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations*, 1996, p.421.
- [MER, 1996]f Mercier J.P., Maréchal E. *Traité des matériaux (13) – Chimie des polymères : synthèses, réactions, dégradations*, 1996, p.424.
- [MIS, 1990] Misra B. R., Misra H.P. *Journal of Biology and Chemistry*, 1990, 265, p.15371-15374.
- [MOH, 2000] Mohanty A.K., Misra M., Hinrichsen G. *Macromolecular Materials Engineering*, 2000, 276/277, p.1-24.
- [MOO, 1982] Moody C.S., Hassa H.M. *Proceedings of National Academic of Science, USA*, 1982, 79, p.2855
- [MOR, 2009] Morkoç H., Ozgür Ü. *Zinc oxide : fundamentals Materials and device technology (chapter I)*. Wiley-VCH verlag GmbH & Co. kGaA, 2009.
- [MOU, 2006] Moustaghfir A. *Elaboration et caractérisation de couches minces d'oxyde de zinc :Application à la photoprotection du polycarbonate*. Thèse, Université Blaise Pascal, 2006.
- [MUK, 1987] Mukae K. *American Ceramic Society Bulletin*, 1987, 66, p.1329-1331.
- [MUN, 2012] Muñoz-Bonilla A. and Fernández-García M. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37, p.281-339.
- [MURA, 2011] Murariu M., Doumbia A., Bonnaud L., Dechieft A.-L., Paint Y., Ferreira M., Campagne C., Devaux E. and Dubois P. *Biomacromolecules*, 2011, 12 (5), p.1762-1771.

- [MURP, 2000] Murphy J. *Plastics, additives and compounding*, 2000, 2, p.18-22.
- [NAK, 2005] Nakamura R., Okamura T., Ohashi N., Imanishi A., Nakato Y. *Journal of American Chemistry Society*, 2005,127, p.12975-12983.
- [NAR, 2009] Narayan R. Université de Michigan. Support de cours. Mons, octobre 2009
- [NEA, 2008] Neal A.L. *Ecotoxicology*, 2008, 17, p 362-371.
- [NED, 2009] Nedorostova L. *Food control*, 2009, 20, p157-160.
- [NGC, 1998] Ng-Chen-Chin F., Roslin M., Gu Z.H., Fahidy T.Z. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 1998, 31, L71.
- [NIS, 2009] Nishida H., Arazoe Y., Tsukegi T., Wan Y., Shirai Y. *International journal of Polymer Science*, 2009, 287547-1-287547-9.
- [NOH, 2002] No H.K., Park N.Y., Lee S. H., Meyers S.P. *International Journal of Food Microbiology*, 2002, 74, p.65-72.
- [OHI, 2008] Ohira T., Yamamoto O., Lida Y., Nakagawa Z. *Journal of Materials Science : Materials and Medecine*, 2008, 19, p.1407-1412
- [OKA, 2002] Okada M. *Progress in polymer Science*, 2002, 27, p.87-133.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

- [PAD, 2008] Padmavathy N., Vijayaraghavan R. Science of Technology Advanced Materials, 2008, 9, Article n°035004.
- [PAG, 2007] Pages C. Etude du comportement en solution de nanoparticules d'oxyde de zinc préparées par voie organométallique : Etude du milieu réactionnel, chimie de surface et conditions d'organisation. Thèse à l'Université Paul Sabatier, 2007.
- [PAL, 2010] Pallavicini P. Piersandro Pallavicinia, Taglietta A., Dacarroa G, Diaz-Fernandez Y. A., Gallic M., Grisolib P., Patrinic M., Santucci De Magistrisa G, Zanonid R. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 350, p. 110-116.
- [PAN, 2005] Pandey J. K., Reddy K.R., Kumar A.P, Singh R.P. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88, p.234-250.
- [PARE, 2008] Pare B., Jonnalagadda S.B., Tomar H., Singh P., BhagwatV.W. Desalination, 2008, 232, p.80-90.
- [PARI, 2006] Parikh S.J., Chorover J. Langmuir, 2006, 22, p.8492-8500.
- [PER, 2002] Perepelkin K.E. Fibre chemistry, 2002, 34 (2), p.85-100.
- [PIL, 2003]b Pillai S.C., Kelly J.M., McCormack D.E., O'Brien P., Ramesh R. Journal of Materials Chemistry, 2003, 13, p.2586-2590.
- [PIL, 2004]a Pillai S.C., Kelly J.M., McCormack D.E., Ramesh R. Journal of Materials Chemistry, 2004,14, p.1572-1578.
- [PLU, 2006] Pluta M. Journal of Polymer Science, 2006, B44 , p.3392-3405.

- [POR, 2011] Porter L.M., DAS K., Dong Y., Melby J.H., Virshup A.R. Comprehensive Semiconductor Science Technology (Chapter 4.03). Elsevier, 2011, 4, p.44-85.
- [PRE, 1999] Prevpot A.B. , Vincenti M., Bianciotto A.and Pramauro E. Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 22, p.149-158.
- [QIA, 2004] Qian L., Sun G. Journal of Applied Polymer science, 2004,91, p.2588-2593.
- [RAD, 2006] Radheshkumar C., Munstedt H. Reactive Functional Polymer, 2006, 66, p.780-788.
- [RAG, 2011] Raghupathi K.R., Koodali R.T. and Manna A.C. Langmuir, 2011, 27, p.4020-4028.
- [RAI, 2009] Rail M., Yadav A., Gade A. Biothecnology Advanced, 2009, 27, p.76-83.
- [RAJ, 2010] Rajendran R.,Balakumar C., Mohammed Ahammed H.A., Jayakumar S., Vaideki K. and Rajesh E.M. International Journal of Engineering Science and Technology, 2010,2, p.202-208.
- [RAK, 2007] Rakin M., Mojovic L.J., Dimitrijevic S., Mihajlovski K., Marinkovic S.S. Materials Science Forum, 2007, 555, p.429-434.
- [RAM, 2004] Ramachandran T., Rajendrakumar K., Rajendran R. Journal of the Institution of Engineers, 2004, 84, p.42–47.
- [RAY, 2003] Ray S.S., M. Okamoto. Macromolecular Rapid Communications, 2003, 24, p.815-840.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

---

- [RAY, 2005]a Ry S.S., Bousmina M. Progress in Materials Science, 2005, 50, p.962-1079.
- [REB, 2002] Rebien M., Henrion W., Bär M., Fischer Ch.-H. Applied Physics Letters, 2002, 80, p.3518-3520
- [RIK 1995] Rika M., Tadaki S., Noriaki H., Yukihiro S., Kayoko Y. Japan patent, 1995, 2821986 (B2).
- [RIN, 2006] Rinaudo M. Progress in Polymer Science, 2006, 31, p.603-632.
- [RIQ, 2008] Riquet A., Herry J., Poncin-Epaillard F., Legeay G., Bellon-Fontaine M. Technique de l'Ingénieur – Recherche et Innovation, 2008, RE 103.
- [ROS, 1979] Rosen H., Klenanoff S.J. Journal of experimental Medecine, 1979, 149, p.27-39.
- [RUB, 1953] Rubin T.R., Calvert J.G., Tankin G.T., Mac – Nevvin W. Journal of the American Chemical Society, 1953, 57, p.2850.
- [RUS, 2004] Russel A.D. Journal of Hospital infection, 2004, 57, p.97-104.
- [SAL, 2007] Salvador P. Journal of Physics and Chemistry C, 2007, 111, p. 17038-17043.
- [SAN, 2006] Sanchez Prado L. Lompart Maria, Lores Marta, Fernandez-alvarez M., Garcia-Jarez C. and Cela R. Analytical and Bioanalytical. Chemistry, 2006, 384, p.1548-1557.

- [SAT, 1988] Satou N., Satou J., Shintani H. and Okuda K. Journal of general microbiology, 1988, 134, p.1299-1305.
- [SAW, 1995]e Sawai J., Igarashi H., Hashimoto A., Kokugan K., Shimizu M. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1995,28, p.288-293.
- [SAW, 1996]c Sawai J., E. Kawada, Kanou F., Igarashi H., Hashimoto A., Kokugan T., Shimizu M. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1996, 29, p.627-633.
- [SAW, 1997]b Sawai J., Kojima H., Igarashi H., Hashimoto A., Shoji S., Takehara A., Sawaki T., Kokugan T., Shimizu M. Journal of Chemical Engineering of Japan, 1997,30, p.1034-1039.
- [SAW, 1998]a Sawai J., Shoji S., Igarashi H., Hashimoto A., Kokugan T., Shimizu M., Kojima H. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1998, 86, p.521-522.
- [SCH, 1999]a Schmack G., Tändler B., Vogel R., Beyreuther R., Jacobsen S., Fritz H.G. Journal of Applied Polymer Journal, 1999, 73, p.2785-2797.
- [SCH, 2001]b Schmack G., Jehnichen D., Vogel R., Tändler B., Beyreuther R., Jacobsen S., Fritz H.G. Journal of Biotechnology, 2001, 86, p.151-160.
- [SCH, 2004] Schmack G., Tändler B., Optiz G., Vogel R., Komber H., Häußler L., Voigt D., Weinmann S., Heinemann M., Fritz H.G. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91, p.8000-806.
- [SER, 2004] Serrano G., Romero A.H., Manjon F.J., Lauck R., Cardona M., Rubio A. Physical Review B, 2004, 29, p.094306-14.
- [SHA, 2003] Sharma P., Gupta A., Rao K.V., Owens F.J., Sharma R., Ahura R., Guillen J.M., Johansson B., Gehring G.A. Nature Materials, 2003, 10, p.673-677.

## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

---

- [SIN, 2005] Singh R., Jain A., Panwar S., Gupta D. and Kahre S.K. *Dye and Pigments*, 2005, 66, p.99-102.
- [SKI, 1992] Skinner A.J., Lafemina J.P. *Physical Review B*, 1992, 45, p.3557-3564.
- [SOD, 2002] Sodergard A., Stold M. *Progress in Materials Science*, 2002, 27, p.1123-1163.
- [SOL, 2006] Solarski S. Développement de nouveaux filaments de polylactide nanocomposites. Thèse de doctorat de l'université des sciences et technologies de Lille, 2006.
- [SOND, 2004] Sondi I. And Salopek B. *Journal of Colloid interface Science*, 2004, 275, p.177-182.
- [SONN, 1985] Sonnenfeld E.M., Beveridge T.J., Koch A.L., Doyle R.J. *Journal of Bacteriology*, 1985, 163, p.1167-1171.
- [SONO, 1995] Sonohara R., Muramatsu N., Ohshima H., Kondo T. *Biophysics and Chemistry*, 1995, 55, p.273-277.
- [SOU, 2009] Sousa C., Teixeira P., Oliveira R. *International Journal of Biomaterials*, 2009, article ID 718017.
- [STE, 2002] Stevens E.S., *Green Plastics*, Princeton University Press, Princeton, 2002.
- [STO, 2002] Stoimenov P.K., Klinger R., Marchin G.L., Klabunde K.J. *Langmuir*, 2002, 18, p.6679-6686.

- [STR, 1998] Strikant V. and Clarke D.R. Journal of Applied Physics, 1998, 83, p.5447-5451.
- [SUN, 2005] Sun X.S. Biobased polymers and composites (chapitre II). Elsevier Academic Press, 2005, p.24.
- [TAC, 2007] Tachikawa T., Fujitsuka M., Majima T. Journal of Physics and Chemistry C, 2007, 111, p.5259-5275.
- [TAN, 2006] Tang E., Cheng G., Ma X. Powder Technology, 2006, 161, p.209-214.
- [TEN, 2008] Tennstedt D. Revue française d'Allergologie et d'Immunologie clinique, 2008, 48, p.246-248.
- [TOL, 2010] Tolaymat T.M., El-badawy A.M., Genaidy A., Scheckel K.G., Luxton T.P., Suidan M. Science of the total environment, 2010, 408, p.999-1006.
- [TSUJ, 2002] Tsuji T., Iryo K., Watanabe N., Tsuji M. Applied Surface Science, 2002, 202, p.80-85.
- [TSUK, 2002] Tsukada M., Katoh H., Wilson D., Shin B.S., Arai T., Murakai R., Freddi G. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 86, p.1181-1188.
- [URU, 2002] Uryama H., Kanamori T. and Kimura Y. Macromolecular Materials and Engineering, 2002, 287 (2), p.116-121.
- [VAI, 2005] Vaidya A. N., Pandey R. A., Mudliar S., Suresh Kumar M., Chakrabarti T., Devotta S. Critical Review in Environmental Science and Technology, 2005, 35, p.429-567.

## *REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES*

---

- [VER, 1995] Vert M., Schwach G., Coudane J. Present and future of PLA polymers. *Journal of Macromolecular Science : Pure Applied Chemistry*, 1995, A32, p.787-796.
- [VIN, 2003] Vink E.T.H., Rabago K.R., Glassner D.A., Gruber P.R. Polymer degradation and stability, 2003, 80, p.403-419.
- [WAN, 2009] Wang Y., Huang F., Pan D., Li B., Chen D., Lin W., Chen X., Li R., Lin Z. *Chemical Communications*, 2009, 20, p. 6783-6785.
- [WEI, 2009] Wei J., Mashayekhi H., Xing B. *Environmental Pollution*, 2009, 157, p.1619-1625;
- [WIL, 1998] Williams R.L., Doherty P.J., Vince D.G., Grashoff G.J., Williams D.F. *Critical Reviews in Biocompatibility*, 1998, 5, p.221-243.
- [WON, 2006] Wong Y.W.H, Yuen C.W.M., Leung M.Y.S., Ku S.K.A. and Lam H.L.I. *Autex Research Journal*, 2006, 6 (1).
- [XUE, 2009] Xue-Yong M., Zhang W.D. *Polymer Degradation and stability*, 2009, 94, p.1103-1109.
- [YANS, 2006] Yang S.Y., Lou L.P., Wang K., Chen Y.X. *Applied Catalysis, A*, 2006, 301, p.152-157.
- [YANZ, 2010] Yang Z., Zong X., Ye Z., Zhao B., Wang Q., Wang P. *Biomaterials*, 2010, 31, p.7534-7541.
- [YAS, 2004] Yasuniwa M., Tsubakihara S., Sugimoto Y., Nakafuku C. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004, 42, p.25-32.

- [YAZ, 2006] Yazdankhah S. P. Mechanism Epidemiology Disease, 2006, 12, p.83-90.
- [YEO, 2003] Yeo S. Y., Lee H.J., Jeong S.H. Journal of Materials Science, 2003, 38, p.2143-2147.
- [YEW, 2005] Ye W., Xin J.H. , Li P., Lee K.D., Kwong T. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 102, p.1787-1793.
- [YUA, 2001] Yuan X., Mak A.F.T, Kwok K.W., Yung B.K.O, Yao K. Journal of Applied polymer science, 2001, 81, p.251-260.
- [YUJ, 2004] Yujiang F. Polymer, 2004,45, p.1197-1205.
- [YUL, 2006] Yu L., Dean K., Li L. Progress in Polymer Science, 2006, 31, p.576-602.
- [ZHAH, 2009] Zhang H., Yang G. , Wang X. , Shao H., Hu X. Polymer Engineering and Science, 2009,49, p.2316-2319.
- [ZHAL, 2007] Zhang L., Jiang Y., Ding Y., Povey M., York D. Journal of nanoparticles Research, 2007, 9, p.479-489.
- [ZHAY, 2008] Zhang Y., Peng H., Huang W., Zhou Y., Yan D. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 325, p.371-6

# **ANNEXES**

# ***ANNEXE 1***

## **Désignation des partenaires du Projet Nanolac**

**« Nanoparticules pour la production de matériaux performants et biodégradables à base d'acide poly(lactique) »**

### **Materia Nova**

Parc Initialis  
Avenue Nicolas Copernic 1  
B-7000 Mons, Belgique

### **SMPC**

Service des Matériaux Polymères et Composites  
Université de Mons-Hainaut,  
Place du Parc 20  
B-7000 Mons, Belgique

### **Laboratoire PERF (procédé d'élaboration des revêtements fonctionnels)**

Avenue Dimitri Mendeleïev  
Bât. C7a – BP 108  
59652 Villeneuve d'Ascq Cedex  
France

### **Laboratoire GEMTEX (Génie et matériaux textiles)**

UPRES EA2461  
2 Allée Louise et Victor Champier  
BP 30329  
59056 Roubaix Cedex 1  
France

# ANNEXE 2

## Publication

M. MURARIU, A. DOUMBIA, L. Bonnaud, A.-L. Dechief, Y. Paint, M. Ferreira, C. Campagne, E. Devaux, P. Dubois  
« *High performance polylactide/ZnO nanocomposites designed for films and fibres with special end-use properties* », *Biomacromolecules*, 2011

## Communications

### Orales avec actes

- DOUMBIA A. et al. « *Polylactide nanocomposites textiles – Improvement of the antibacterial properties* », Association of universities for textiles (AUTEX) Conference, June , 2010, Vilnius, Lithuania
- DOUMBIA A. et al. « *Multifunctional Biobased Textile* », Technical Textile (TEH-TEX) III Conference, October, 2010, Bucharest, Roumania

### Orales sans actes

- DOUMBIA A. et al. « *Nanoparticules pour la production de matériaux performants et biodégradables à base de PLA* », Journée des Jeunes Polyméristes du Nord (JJP), Décembre, 2009, Lille, France

### Posters

- DOUMBIA A. et al. « *Textile biosourcé antibactérien et anti-UV* », Rencontre Textile Santé (RTS), Mai, 2010, Saint Etienne, France
- DOUMBIA A. et al. « *Biomatériaux antibactériens* », Congrès de l'Association des Chimistes de l'Industrie Textile (ACIT), Octobre, 2011, Roubaix, France
- DOUMBIA A. et al. « *Improvement of spinning process of PLA multifilament and composites* », Congrès de la Société Française de Génie des Procédés (SFGP), November, 2011, Lille, France

---

## Développement de filaments nanocomposites à base de polylactide « PLA » - Application aux textiles antibactériens

### Résumé

Ce travail de thèse se place dans le contexte de la valorisation du polylactide (PLA), un polymère issu de ressources renouvelables, dans le secteur des textiles techniques. Ainsi, de nouveaux filaments nanocomposites ont été élaborés par filage en voie fondue suivi d'un étirage, un procédé facile à mettre en œuvre en milieu industriel et exempt d'utilisation de solvants. Les charges utilisées sont les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) et d'argent (Ag) largement utilisées pour apporter des propriétés antibactériennes aux matériaux. De plus, ils sont non toxiques pour les cellules mammifères et assez stables thermiquement pour convenir au procédé de filage en voie fondue.

En général les oxydes métalliques (ici le ZnO) sont utilisés pour recycler le PLA par dépolymérisation. Lors de cette étude, différentes techniques ont été utilisées pour le disperser finement dans le PLA et produire des filaments avec une moindre dégradation des propriétés thermo-mécaniques. Ces filaments ont ensuite été utilisés pour réaliser des étoffes maillées qui ont présenté de très bonnes propriétés antibactériennes.

Les nanoparticules d'argent à très faible quantité (environ 0,1%) dans le nanocomposite apportent également d'excellentes propriétés antibactériennes.

L'incorporation dans le PLA du mélange des deux types de nanocharges (à faible quantité) a conduit à une amélioration significative des propriétés antibactériennes des tricots et ceci après plusieurs lavages. Enfin, lors de cette étude, une contribution a été apportée sur l'explication du mécanisme antibactérien du ZnO qui est encore en discussion dans la littérature dans le cas de nos nanocomposites.

---

## Development of nanocomposite multifilaments yarn with polylactide (PLA)- Application to antibacterial textiles

### Abstract

The objective of this thesis is to value polylactide (PLA), a polymer from renewable resources through technical textiles. So new PLA nanocomposite filaments were produced using melt spinning device. This process is solvent free and easy to implement in industry.

The fillers used are nanoparticles of zinc oxide (ZnO) and silver (Ag) widely used to provide antibacterial activities to materials and are non-toxic for mammalian cells. Moreover they are thermally stable and suit melt spinning process.

Generally metallic oxides (here ZnO) have been used for the recycling of polylactide (PLA) via catalyzed unzipping depolymerization. In this contribution, we used different way to finely dispersed ZnO in PLA and produced filaments with less degradation of thermal and mechanical properties. These filaments are used to produce knitted fabrics with very good antibacterial properties.

Silver nanoparticles has also impart excellent antibacterial properties to knitted fabrics with very small amount (around 0.1%).

The incorporation of both nanofillers in the PLA improves significantly antibacterial properties of knitted fabrics and allows to obtain very good antibacterial properties even after multiple launderings.

Finally, during this study, a contribution was made on the elucidation of the mechanism of antibacterial activity of ZnO still under discussion in the literature in the case our nanocomposite textiles.

---

**Discipline :** Mécanique Énergétique Matériaux

**Mots-clés :** Filage par voie fondue (*melt spinning*), polylactide (*polylactide*), argent (*silver*), oxyde de zinc (*zinc oxide*), nanocomposite (*nanocomposite*), mélange maître (*masterbatch*), silane, propriétés antibactériennes (*antibacterial properties*), mécanisme antibactérien (*antibacterial mechanism*)

---

### Intitulé et adresse du laboratoire :

Laboratoire Génie et Matériaux Textiles

2 Allée Louise et Victor Champier - BP 30329 - 59056 Roubaix Cedex 1 - France

Tél : +33 (0) 3-20-25-64-64 - Fax : +33 (0) 3-20-24-84-06