

Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem

**Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique**

**Département de Chimie**

**Filière : Chimie**

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie

Option : **Chimie appliquée**

Présenté par

Cherifa HACHELAF et Louiza LARBI

THEME :

Étude, et suivi par viscosimétrie, de la dégradation hydrolytique et  
thermique de la polycaprolactone

Soutenu le :17 juin 2021

Devant le jury composé de :

Mohamed El Amine BENMALTI

Président

Fayçal BELHALFAOUI

Examineur

Charef HARRATS

Encadreur

Année universitaire : 2020/2021

## **Résumé**

Ce travail a pour but l'étude de la dégradation de la polycaprolactone, un polyester biodégradable connu dans le milieu industriel et aussi, à un niveau non négligeable, dans le domaine médical. Nous nous sommes focalisés sur deux types de dégradation ; hydrolytique en solution et thermique en masse. Dans les deux cas, le polymère dégradé a été récupéré et caractérisé par viscosimétrie en solution. Celle-ci est reliée à la masse moléculaire du polymère par des équations empiriques. Parmi ces équations, celle de Mark-Houwink a été appliquée sur notre système pour suivre l'évolution de la masse moléculaire en fonction de l'étendu de la dégradation. Le temps du traitement du polymère, l'acidité du milieu réactionnel et, dans le cas de la dégradation thermique, la température sont les paramètres dont nous avons étudié les effets sur la dégradation du polymère.

Les résultats obtenus ont montré que la polycaprolactone se dégrade fortement par hydrolyse en milieu acide et aussi en milieu basique fort ou faible. La viscosité du polymère dégradé a révélé que la masse moléculaire du polymère a subi une diminution importante dans tous les milieux réactionnels hydrolytiques et aussi lors de la dégradation thermique en masse à haute température.

## **Abstract**

This work focuses on the investigation of the degradation of polycaprolactone, a well-known biodegradable polyester in the industry and also in the medical domain where it is largely applied as drug release recipient. The polymer was subjected to two types of degradations, the hydrolytic in solution and the thermal one in mass. To characterize the extent of degradation the treated polymer was dissolved in an appropriate solvent then solution viscosity measurements were carried out. Mark-Houwink equation, which is one of the empirical equations that relate the viscosity of a polymer in solution and its viscosity was applied to follow the molecular weight evolution of the polymer as a function of the degradation parameters. Treatment time, solution pH and the temperature for the thermal degradation were selected as the influencing parameters for the study.

The results obtained showed that polycaprolactone degrades significantly when treated in either acidic or basic reaction media. The viscosity of the degraded polymer revealed that the molecular weight was strongly affected and reduced by both types of degradations; the hydrolytic or the thermal one.

## **Dédicaces**

*Je remercie surtout mes parents, mes sœurs, ma famille toujours présente. Ces derniers temps ont été mouvementés. Merci pour votre soutien.*

*Je dois remercier celle qui a été avec moi pendant tous les moments, bons ou mauvais. Merci **Larbi Louiza** d'avoir partagé avec moi toutes les difficultés rencontrées surtout pendant la réalisation de ce mémoire.*

*Un grand merci pour **Forlouf Hocine** pour son encouragement et son aide.*

*Je veux également dire merci à mes amis proches qui m'ont toujours soutenu : **Radia, Djenat, Soumia**.*

*Parce que vous êtes nombreux à m'avoir soutenu tout au long de cette aventure, je ne pourrai pas tous vous citer mais soyez assurés de ma sincère reconnaissance.*

***À vous tous MERCI.***

***Cherifa Hachelaf***

## Dédicace

*Je dédie ce travail :*

*À mes très chers parents, source de vie, d'amour et d'affection*

*À mes chers frères et ma petite nièce adorée **Inès**, source de joie  
et de bonheur*

*À la mémoire de ma chère tante, à toute ma famille, source  
d'espoir et de motivation*

*À tous mes amies, particulièrement **Radia***

*À **Cherifa**, chère amie avant d'être binôme*

*À tous ceux qui m'aiment...*

*Merci à vous*

*Louiza LARBI*

## Remerciements

*Voici le moment où on tient à remercier l'ensemble des personnes que on a eu le plaisir de fréquenter pendant ces 5 dernières années.*

*On est très sensible à l'honneur que nous ont fait Monsieur **Benmalti Mohamed El Amine**, professeur d'universités au département de chimie d'avoir présidé notre soutenance. On leur adresse nos plus sincères remerciements.*

*On remercie également monsieur **Belhalifaoui Fayçal**, docteur à l'université de Mostaganem, qui a accepté de faire partie du jury de ce mémoire.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude au doyen de notre faculté Monsieur **Noureddine HASSINI**, au chef de département Monsieur **Charef TABTI** pour tous les efforts qu'ils ont consentis tout au long de l'élaboration de ce travail.*

*On est reconnaissant envers Monsieur **Harrats Charef**, docteur d'université des sciences exactes d'avoir corrigé ce mémoire. Vos avis tranchés, ainsi que vos commentaires nous ont été d'une grande aide. On veut aussi transmettre nos remerciements les plus chaleureux aux techniciens de laboratoires madame **Touatia Rahmani**, Monsieur **Hmida mohamed Gheribi** et Monsieur **Touati** pour leur gentillesse et leurs aides pendant la réalisation des expériences.*

*On souhaite aussi remercier Monsieur **Bouraada Mohamed**, Monsieur **Kadi Abdelkader** d'avoir pris le temps de répondre à l'ensemble de nos questions.*

*On pense aussi à tous les étudiants de notre promotion qui nous ont encouragés durant cette période. **Rachida, Leila, Samira***



## Liste des figures

**Figure 1.1** Synthèse du PCL par ouverture de cycle

**Figure 1.2** Applications de PCL (capronor, monocryl, microélectronique)

**Figure 1.3** Polymères biodégradables

**Figure 1.4** Test de biodégradabilité et de compostabilité

**Figure 2.1** Viscosimètre à tube capillaire Ubbelohde

**Figure 2.2** Solution du PCL CAPA 6800 dans le THF

**Figure 2.3** Solutions de la dégradation hydrolytique -milieu basique

**Figure 2.4** Aspect du PCL récupéré après lavage et filtration

**Figure 2.5** Aspect visuel des solutions de la PCL –dégradation en milieu acide

**Figure 3.1** Variation de la viscosité réduite du polymère en milieu acide fort et acide faible

**Figure 3.2** Variation de la masse moléculaire du polymère en fonction du temps de dégradation en milieu acide fort et acide faible

**Figure 3.3** Variation de la viscosité du polymère dégradé en milieu basique fort et basique faible

**Figure 3.4** Variation de la masse moléculaire du polymère en milieu basique fort et basique faible

**Figure 3.5** Variation de la masse moléculaire du PCL CAPA 6500 et PCL CAPA 6800 en milieu acide

**Figure 3.6** Variation de la masse moléculaire du PCL CAPA 6500 et PCL CAPA 6800 en milieu basique

**Figure 3.7** Variation de la viscosité réduite pour le PCL CAPA 6500 et PCL CAPA 6800 de la dégradation thermique

**Figure 3.8** Variation de la masse moléculaire du PCL CAPA 6500 et PCL CAPA 6800 de la dégradation thermique

## Liste des tableaux

**Tableau 1.1** Polymères usuels biodégradables

**Tableau 1.2** Propriétés du PCL

**Tableau 2.1** La différence entre PCL CAPA 6500 et PCL CAPA 6800

**Tableau 3.1** Viscosité en solution du polymère PCL CAPA 6500 dégradé en milieu acide fort

**Tableau 3.2** Viscosité du polymère PCL CAPA 6500 dégradé en milieu acide faible

**Tableau 3.3** Variation de la masse moléculaire et la viscosité intrinsèque du polymère dégradé en milieu acide fort

**Tableau 3.4** Variation de la masse moléculaire et la viscosité intrinsèque du polymère dégradé en milieu acide faible

**Tableau 3.5** Les différents types de viscosité du polymère dégradé en milieu basique fort

**Tableau 3.6** Les différents types de viscosité du polymère dégradé en milieu basique faible

**Tableau 3.7** Masse moléculaire et la viscosité intrinsèque du polymère en milieu basique fort

**Tableau 3.8** Masse moléculaire et la viscosité intrinsèque du polymère en milieu basique faible

**Tableau 3.9** Viscosité du PCL CAPA 6500 dégradé thermiquement

**Tableau 3.10** Viscosité du PCL CAPA 6800 dégradé thermiquement

**Tableau 3.11** Variation de la masse moléculaire et la viscosité intrinsèque du PCL CAPA 6500 de la dégradation thermique

**Tableau 3.12** Variation de la masse moléculaire et la viscosité intrinsèque du PCL CAPA 6800 de la dégradation thermique



## Abréviations

**C.O.D** : carbone organique dissout

**PCL CAPA 6500** : grade 1 de polycaprolactone

**PCL CAPA 6800** : grade 2 de polycaprolactone CAPA 6800

**pH** : potentiel hydrogène

**UV** : Ultraviolet

**PET** : polyéthylène téréphtalate

**GE** : gélatine

**Mn** : masse molaire

**THF** : tétrahydrofurane

## Table des matières

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Objectif du travail.....</b>   | <b>13</b> |
| <b>Chapitre 1 : synthèse bibliographique.....</b>                                       | <b>14</b> |
| 1) La polycaprolactone.....   | 15        |
| 1.1. Synthèse de la polycaprolactone.....   | 16        |
| 1.2. Propriétés et applications.....  | 16        |
| 1.3. Propriétés physico-chimiques.....  | 17        |
| 1.4. Application de la polycaprolactone.....  | 17        |
| 2) La dégradation des polymères.....  | 19        |
| 2.1. La dégradation hydrolytique.....   | 19        |
| 2.2. Les polymères industriels biodégradables .....                                     | 19        |
| 2.3.1. Facteurs qui influencent la dégradation des polymères.....                       | 19        |
| 2.3.2. Dégradation de la polycaprolactone.....  | 20        |
| 2.3.3. Avantages de la stabilité du la polycaprolactone.....                            | 22        |
| 2.3. La biodégradation des polymères.....   | 22        |
| 2.3.1. Polymères biodégradables.....  | 23        |
| 2.3.2. Facteurs qui influencent la biodégradation .....                                 | 24        |
| 2.4.3. Les tests d'étude de la biodégradabilité des polymères.....                      | 25        |
| 3) Dégradation thermique.....   | 26        |
| 3.1. Stabilisant thermique.....   | 26        |
| 3.2. Effet de la température sur le vieillissement et la dégradation d'un polymère..... | 26        |
| 3.3. Mécanisme de la dégradation thermique.....   | 26        |
| 4) Dégradation enzymatique.....   | 28        |
| 4.1. Catalyse et hydrolyse enzymatique.....   | 28        |
| 4.2. Processus de la dégradation enzymatique.....                                       | 28        |
| <b>Chapitre 2 : Matériel et méthodes.....</b>   | <b>29</b> |
| 1. Les principales expériences effectuées.....  | 30        |
| 2. Caractéristiques et propriétés du polymère étudié.....                               | 30        |
| 3. Méthode de la dégradation .....  | 30        |
| 4. La mesure de viscosité.....  | 31        |
| 5. Matériel et réactifs utilisés.....   | 32        |

|  |           |
|--|-----------|
| 5.1. Matériel.....   | 32        |
| 5.2 Réactifs.....  | 32        |
| 6. Mode opératoire.....  | 33        |
| 6.1. Préparation des solutions pour la dégradation hydrolytique..... | 33        |
| 6.2 Protocole de la dégradation hydrolytique.....                    | 34        |
| 6.3 Protocole de la dégradation thermique.....                       | 36        |
| 7. La mesure de la viscosité.....                                    | 37        |
| 7.1. Notions sur la viscosité.....                                   | 37        |
| 7.1.1. Les types de la viscosité.....                                | 38        |
| 7.1.2. La relation entre la viscosité et la masse moléculaire.....   | 39        |
| <b>Chapitre 3 : Résultats et discussion.....</b>                     | <b>40</b> |
| 1. Dégradation hydrolytique.....                                     | 41        |
| 2. Dégradation thermique .....                                       | 50        |
| <b>Conclusion générale.....</b>                                      | <b>53</b> |

## Introduction

Au cours du temps et selon les modes d'utilisation des matières plastiques, on observe souvent une altération des propriétés des polymères, altération qui peut entraîner la mise hors service de ces produits. Le vieillissement des matières plastiques se manifeste par une dégradation, souvent lente mais toujours irréversible de leurs propriétés. Des effets de cette dégradation découlent la notion de « durée de vie » du matériau, c'est à dire le temps nécessaire pour qu'une propriété physique ou chimique atteigne un seuil au-dessous duquel le matériau devient inutilisable.

Le terme dégradation définit l'ensemble des processus chimiques et physiques irréversibles se produisant au cours du temps dans un matériau, sous l'effet de facteurs extérieurs comme la température, des agents chimiques et des enzymes.

Certains polymères sont sensibles à des phénomènes qui peuvent provoquer une modification au niveau de leurs structures et de leurs masses molaires. Par conséquent, le matériau devient mécaniquement fragile et perd beaucoup de ses autres propriétés physico-chimiques. La dégradation peut être hydrolytique, thermique ou enzymatique.

Notre étude concerne la polycaprolactone qui fait partie de la famille des polyesters. Ce polyester aliphatique hydrophobe et biodégradable a fait l'objet de nombreuses recherches scientifiques visant à développer des systèmes d'administration contrôlée de médicaments et continue d'être étudié en recherche pharmaceutique.

Afin de comprendre le comportement des Polycaprolactones (PCL) et savoir plus sur leur stabilité structurelle, nous allons étudier leur dégradation. Cette étude nous permettra de cerner les conditions acido-basiques et thermiques sous lesquelles la polycaprolactone est stable.

Le présent mémoire est composé d'une section, objectifs de l'étude, et de trois chapitres ; Synthèse bibliographique, Partie expérimentale, Résultats et discussions et une Conclusion générale.

## Objectif du travail

Contrairement aux matériaux classiques comme les céramiques et les métaux et leurs alliages, les polymères organiques ne résistent pas aux conditions thermiques ou chimiques agressives. À des degrés différents, ils se dégradent dans le temps et peuvent perdre leurs propriétés physico-chimiques. Les scientifiques dans le domaine des polymères sont souvent confrontés à ce genre d'inconvénients. Des solutions ont été proposées pour maintenir un polymère dans son lieu d'application le plus longtemps possible sans altération de ses propriétés.

La dégradation chimique peut être due à une oxydation, une rupture de liaison chimique par différents facteurs, comme les rayonnements UV, des agents chimiques réactifs causant la formation de radicaux libres ou encore par l'humidité et l'acidité du milieu qui réagissent directement sur la chaîne du polymère ou catalyse une réaction.

L'objectif principal de notre étude est de faire subir à la polycaprolactone une dégradation en milieu solution acide et basique, et aussi un traitement thermique en masse en le chauffant à des températures plus élevées que sa température de fusion et évaluer dans les trois cas distincts sa stabilité au cours du traitement.

Pour suivre l'évolution de la dégradation nous avons mesuré la viscosité du polymère dégradé en fonction du temps. La variation de la viscosité du polymère en solution est liée à la variation de la masse moléculaire de ce polymère grâce à des équations empiriques, comme celle de Mark-Houwink que nous avons appliqué pour nos systèmes.

Il faut noter que nous n'avons pas considéré d'étudier la dégradation enzymatique à cause de la lenteur de ce processus. Celle-ci n'est pas faisable sur la période d'un PFE.

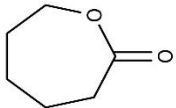
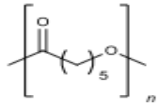
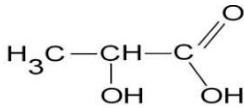
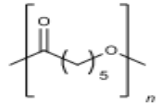
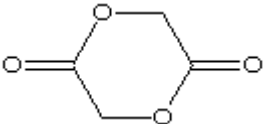
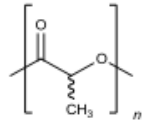
## Chapitre 1

# **Synthèse bibliographique**

### 1) La polycaprolactone

Les polyesters aliphatiques ont fait l'objet d'un intérêt croissant dans le milieu des industries des plastiques du fait de leurs propriétés de biodégradabilité et de leur biocompatibilité surtout dans le domaine médical. Certains, comme le montre le tableau 1.1. sont déjà employés dans la fabrication de prothèse ou de fil de suture résorbable, comme le poly(lactide), le poly(glycolide) ou le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (1).

**Tableau 1.1.** Polymères usuels biodégradables

| Nom du polyester    | Monomère  | Structure du polymère   |
|---------------------|---|---|
| Poly(-caprolactone) |    |    |
| Poly(lactide)       |   |   |
| Poly(glycolide)     |  |  |

L' $\epsilon$ -caprolactone ou simplement la caprolactone, ou encore 2-oxépanone le monomère de base de la caprolactone est un ester cyclique de la famille des lactones de formule  $(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2$ . Elle est constituée d'un hétérocycle oxygéné à sept atomes. Elle se présente sous la forme d'un liquide incolore miscible avec la plupart des solvants organiques. Elle est produite à grande échelle comme précurseur de la caprolactame et comme monomère dans la synthèse de polycaprolactone.

La polycaprolactone (PCL) est un polyester aliphatique biodégradable, synthétique, hydrophobe comportant une faible température de fusion d'environ  $60^\circ\text{C}$  et une température de transition vitreuse d'environ  $-60^\circ\text{C}$ . Elle est semi-cristalline, bio absorbable et non toxique. La PCL est un des matériaux les plus flexibles et les plus faciles à mettre en œuvre (2)

## 1.1. Synthèse de la polycaprolactone

La PCL est préparée par polymérisation par ouverture de cycle de l' $\epsilon$ -caprolactone avec utilisation d'un catalyseur, principalement des complexes organométalliques comme les complexes du zinc ou par la polycondensation de l'acide 6-hydroxycaproïque.

La synthèse de PCL par polycondensation nécessite des conditions opératoires difficiles telles que le vide ou une haute température, ou encore des temps de réaction très longs en présence d'un catalyseur enzymatique et cela pour arriver à des polymères de masses molaires peu contrôlées (3).

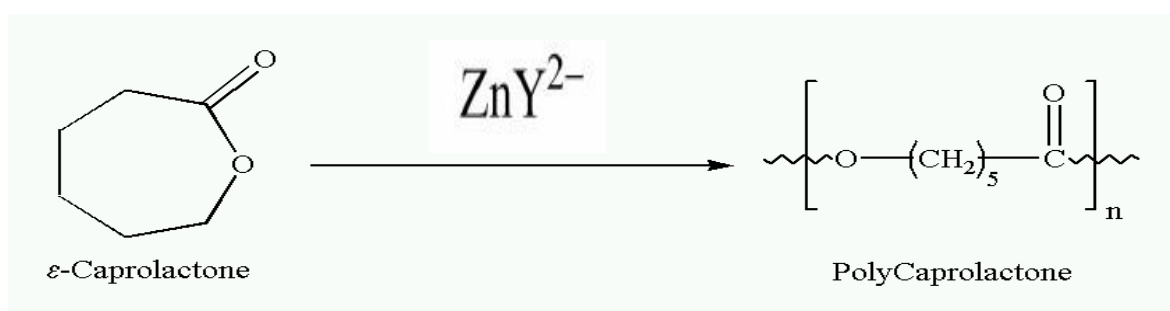


Figure 1.1. Synthèse du PCL par ouverture de cycle

## 1.2. Propriétés et applications

La polycaprolactone (PCL) est un polyester aliphatique semi-cristallin. Ses propriétés thermiques ( $T_g = -65^\circ\text{C}$  et  $T_m = 60^\circ\text{C}$ ) et mécaniques, ainsi que sa grande miscibilité avec de nombreux polymères comme le poly(chlorure de vinyle) ou le poly(bisphénol) font de lui un polymère industriel intéressant (1)

Sa biodégradabilité lui assure de plus un grand succès depuis plus de 30 ans, principalement dans le domaine biomédical. Par exemple, la polycaprolactone est valorisée en tant qu'homopolymère comme matrice d'encapsulation du Levogestrel, un contraceptif, sous la marque Capronor.

Les propriétés du matériau peuvent être modulées en préparant des copolymères contenant de la caprolactone et d'autres monomères. La vitesse de dégradation peut par exemple être accélérée comme pour les copolymères de poly(caprolactone-*coglycolide*), utilisés pour l'élaboration de sutures résorbables, le Monocryl.



D'autres structures plus complexes, comme des PCL d'architectures peuvent être également utilisées en mélange physique avec des organosilicates comme inter couches isolantes de faible constante diélectrique pour des applications en microélectronique.

Ce polymère présente donc un intérêt industriel et économique conséquent et de nombreuses recherches s'attardent sur le développement de voies de synthèses efficaces et peu coûteuses (4).

### 1.3. Propriétés physico-chimiques

Le tableau 1.2. regroupe les propriétés physico-chimiques les plus importantes rapportées dans la littérature. On peut remarquer que la PCL possède un degré de cristallinité relativement élevée et un point de fusion faible autour de 60°C. Elle est aussi souple à température ambiante car elle possède une Tg de l'ordre de -60°C (4).

**Tableau 1.2.** Propriétés du PCL

|   |  |
|---|--|
| Masse moléculaire (g/mol)               | 20 000 jusqu'à 100 000   |
| Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )    | 1,11   |
| Température de transition vitreuse (°c) | -55 -60  |
| Température de fusion (°c)              | 55-65  |
| Température de décomposition (°c)       | 300-350  |
| Cristallinité (%)                       | 67-68  |
| Module de Young (MPa)                   | 190  |
| Allongement à la rupture (%)            | 800-1100   |
| Solubilité                              | THF, chloroforme, dichlorométhane, carbontetrachloride, benzène, toluène, cyclohexane and 2-nitropropane a 25°C. Elle a une très faible solubilité dans l'acétone, 2-butanone, éthylacetate, diméthylformamide et acetonitrile et est insoluble dans l'alcool, petroleum éther et diéthyléther |

### 1.4. Applications de la polycaprolactone

Grace aux bonnes propriétés physiques et biologiques de la PCL telle que la biocompatibilité et la biodégradabilité, la non-toxicité et sa perméabilité élevée, son utilisation dans les systèmes de libération contrôlée est très intéressante et fait partie de beaucoup de thèmes de recherche dans le domaine médical à travers le monde (4).

### 1) Chimie industrielle

- La PCL est utilisée comme additif pour des résines leur améliorant leurs caractéristiques de traitement et leurs propriétés d'utilisation finale.
- Elle peut être mélangée à l'amidon pour abaisser son coût et augmenter sa biodégradabilité.
- Peintures marines anti-fouling [poly ( $\epsilon$ -caprolactone - Co- $\delta$ -valerolactone)].
- Elle est principalement utilisée comme plastifiant dans les domaines de l'emballage et des adhésifs.

### 2) Technologie biomédicale

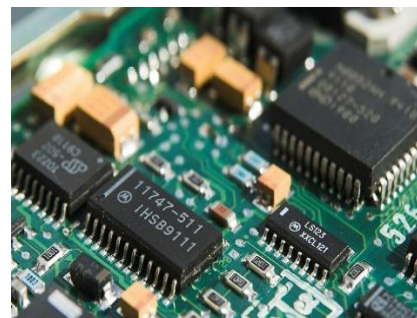
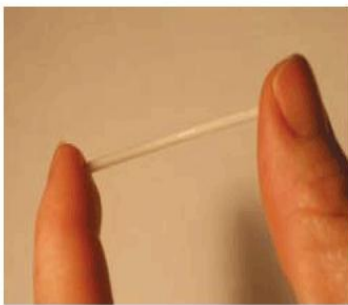
- Dispositifs de fixation orthopédiques.
- En odontologie ou art dentaire (en tant que Résiliions) pour le traitement des lésions parodontales.

### 3) Industrie pharmaceutique et cosmétique

- Vectorisation et libération contrôlée de principes actifs sous forme de microparticules ou de nanoparticules.

### 4) Agriculture

- Films pour emballage Agriculture.



**Figure1.2** Applications de la PCL (capronor, monocryl, microélectronique)

## **2) La dégradation des polymères**

### **2.1. La dégradation hydrolytique**

On appelle vieillissement chimique toute évolution impliquant des modifications de la structure chimique des macromolécules. En milieu neutre, les macromolécules peuvent subir les effets des températures supérieures à l'ambiante ou des irradiations par UV (7).

Sauf rares exceptions, les processus de vieillissement « anaérobie » sont radicalaires, et donc susceptibles de jouer un rôle d'amorçage des processus d'oxydation. Dès lors que le polymère est mis en présence d'oxygène, ce dernier tend à réagir rapidement avec les radicaux, à donner une orientation différente au processus de vieillissement et à le rendre fortement auto-accélééré.

Les polymères sont capables de réagir avec toute sorte de substances oxydantes (désinfectants chlorés par exemple). L'espèce réactive la plus courante, à part l'oxygène, est l'eau. Cependant, alors que pratiquement tous les polymères industriels sont susceptibles de s'oxyder, essentiellement les polyesters et les polyamides, sont réactifs vis-à-vis de l'eau. Cinétiquement la réaction est gouvernée par la diffusion de l'eau au sein du matériau.

La dégradation des polyesters aliphatiques dérivés de l'acide lactique est un processus très complexe qui dépend de nombreux paramètres. Les plus importants sont la morphologie, la composition chimique, la configuration de la chaîne polymérique, la masse molaire, la taille, les additifs, et les caractéristiques du milieu de dégradation (température, pH) (1).

### **2.2. Les polymères industriels biodégradables**

Ils sont essentiellement les polymères comportant le groupement ester, qu'il s'agisse de polyesters linéaires comme le (PET), le polycaprolactone et les polyamides comme les cellulosiques, sont également susceptibles de subir une hydrolyse (5).

#### **2.2.1. Facteurs Influençant la dégradation des Polymères**

Comme pour le reste des polyesters aliphatiques, la dégradation chimique, ainsi que la dégradation thermique et enzymatique des polymères dépendent de différents facteurs (9).

##### **a) Bilan hydrophilicité / hydrophobicité**

L'hydrolyse chimique, ainsi que l'attaque enzymatique sont influencées par la capacité d'absorption d'eau du polymère. Plus le polymère est hydrophile, plus il sera sensible à l'hydrolyse.

### **b) Morphologie**

Il a été observé que la dégradation est plus importante dans les zones amorphes que dans les zones cristallines. Les polymères amorphes sont plus facilement dégradables du fait d'une meilleure mobilité des chaînes et les réactifs s'y pénètrent plus aisément.

### **c) Masse moléculaire**

La dégradation est favorisée par des valeurs faibles de masses moléculaires, surtout pour l'action des enzymes.

### **d) Structure chimique**

Les propriétés chimiques déterminant la capacité des polymères à être dégradés sont :

Les types de liaisons des chaînes polymères, les groupements fonctionnels, leur position et leur réactivité.

### **e) pH du milieu**

Pour les polyesters en général, le mécanisme de dégradation dépendant du pH est bien connu. Dans les solutions acides ou neutres, l'hydrolyse se fait par un procédé de protonation suivi d'une addition d'une molécule d'eau et la rupture de la liaison ester.

### **f) Taille des échantillons**

La dégradation chimique des polymères sous forme de films, de poudre et de microsphères est plus lente que celle des échantillons massifs.

### **g) Température**

La dégradation des polyesters est dépendante de la température. Elle a une forte influence sur la dégradation des sutures des polyesters.

### **h) Force ionique du milieu**

La dégradation chimique des polyesters est accélérée par la force ionique du milieu réactionnel. Ce phénomène a été interprété en termes de la distribution du potentiel électrique dans l'interface polymère/solution. La concentration de sels dans les solutions tampon joue aussi un rôle négatif dans le processus de dégradation.

### **i) Présence de composés de faibles masses molaires**

La présence de composés de faibles masses molaires (oligomères, monomères Résiduels, solvants résiduels ; eau absorbée ; Sous-produits de dégradation thermique ou par UV) provoque des changements importants dans les propriétés intrinsèques d'un polymère.

## **2.2.2. La dégradation de la Polycaprolactone**

La vitesse de dégradation est liée à la nature des substituants de la fonction hydrolysable mais aussi à la température, au pH et à la concentration de l'eau dans le système. Ce dernier

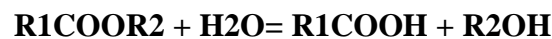
paramètre est extrêmement important, il est étroitement dépendant de l'hydrophobicité du matériau (8).

Les produits finis en PCL sont exposés à des conditions environnementales différentes au cours de leur cycle de vie, ce qui favorise leur dégradation et conduit à la perte de leurs propriétés. La dégradation peut être hydrolytique, thermique ou enzymatique, et selon l'application, elle peut être un avantage ou un inconvénient.

La dégradation chimique par hydrolyse constitue le principal mécanisme mis en jeu lors de la dégradation. Les polyesters, du fait de la présence des liaisons esters entre chaque unité monomérique, sont sensibles à l'hydrolyse.

La dégradation hydrolytique est principalement réservée aux polymères possédant des hétéro-éléments dans la chaîne principale : polyesters, polyamides, polyéthers, etc.

D'une manière générale, l'hydrolyse est caractérisée par l'équation bilan suivante :



Cette réaction est catalysée par un acide ou une base. Les polyesters sont les plus sensibles à l'hydrolyse (8).

La polycaprolactone est un polymère hydrophobe. Elle est utilisée en médecine par exemple dans la fabrication des fils de suture en chirurgie, des implants et comme biomatériaux. La PCL n'est pas soluble dans l'eau. Son utilisation dans le domaine médical est surtout motivée par son caractère hydrophobe. Il n'est pas possible d'utiliser des biomatériaux hydrophiles dans un corps humain comme un fil de suture ou un implant dentaire qui peuvent réagir avec de l'eau et se dégrader.

Les textiles hydrophobes assurent une bonne imperméabilité tout en laissant passer l'air.

- Cas de la polycaprolactone

La dégradation hydrolytique est d'une importance cruciale pour sa mise en œuvre réussie dans des applications telles que les sutures chirurgicales, les systèmes d'administration de médicaments et aussi en ingénierie tissulaire.

La polycaprolactone peut être dégradée par des microorganismes, ainsi que par des mécanismes hydrolytiques dans des conditions physiologiques. En raison de sa faible température de transition vitreuse, la phase amorphe présente une mobilité moléculaire élevée à la température corporelle. En comparaison avec les autres polymères bio

résorbables disponibles dans le commerce, la PCL est l'un des matériaux les plus souples et les plus faciles à traiter. En raison de son degré significatif de cristallinité et de son hydrophobicité substantielle, la PCL de poids moléculaire élevé a montré des temps de dégradation *in vivo* remarquablement longs, dans certains cas ils peuvent s'étaler sur 2 ans (2).

Malgré le nombre élevé d'articles publiés au cours de la dernière décennie dans la littérature sur les biomatériaux et l'ingénierie tissulaire à base de PCL, seul un petit nombre de groupes de recherche ont réalisé des études sur la cinétique de dégradation (2). Un examen plus approfondi de la dégradation des matériaux en polyester a révélé qu'il existe encore de nombreux problèmes non résolus qui nous empêchent de tirer pleinement parti de ces matériaux. Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour prédire la dégradation des polyesters aliphatiques dans un environnement aqueux.

### **2.2.3. Avantage de la stabilité du polycaprolactone**

Pour savoir si un matériau a une longue durée de vie, on doit le comparer avec d'autres matériaux qui ont les mêmes propriétés.

Dans cette étude, des échafaudages nano fibreux de PCL et de PCL/Ge ont été produits. Les résultats rapportés dans la littérature ont démontré que le taux de dégradation de l'échafaudage nano fibreux PCL/Ge était plus rapide que celui de l'échafaudage nano fibreux PCL. L'échafaudage nano fibreux en PCL, dont le taux de dégradation est lent, est plus adapté à une implantation à long terme et à l'administration de médicaments à long terme (6).

### **2.3. Biodégradation des polyesters**

Un polymère biodégradable est formé de molécules qui peuvent être transformées en molécules plus petites et moins polluantes par des micro-organismes vivants dans le milieu naturel comme les bactéries, les champignons et les algues. Le produit de cette dégradation est de l'eau, du dioxyde de carbone ou du méthane.

La dégradation est un ensemble de phénomènes aboutissant à une déstructuration moléculaire des constituants du matériau. Elle est généralement accompagnée d'une fragmentation.

Selon le dictionnaire, "biodégradable se dit d'un produit qui, laissé à l'abandon, est détruit par les bactéries ou d'autres agents biologiques".

Il découle de cette définition que "la biodégradabilité est la capacité intrinsèque d'un matériau à être dégradé par une attaque microbienne, pour simplifier progressivement sa structure (12).

Bilan total:  $C_{total} = CO_2 + C.O.D + C_{biomasses}$  (9)

### 2.3.1. Polymères biodégradables

Les polymères biodégradables ont fait l'objet de nombreuses tentatives de développement de systèmes d'administration améliorés pour la recherche pharmaceutique.

Les polymères biodégradables les plus couramment étudiés pour l'administration contrôlée de médicaments sont les polyesters aliphatiques : poly(lactide), poly(glycolide), polycaprolactone (PCL) et leurs copolymères. La polycaprolactone, étant l'un des plus importants matériaux biocompatibles et biodégradables, a été choisi pour son efficacité.

Une bonne biocompatibilité et une mise en œuvre facile (point de fusion à 60 °C), fait du PCL un substrat intéressant pour les biomatériaux et l'ingénierie tissulaire. En outre, le PCL convient à l'administration contrôlée de médicaments en raison de sa grande perméabilité à de nombreux médicaments et de sa non-toxicité (13).

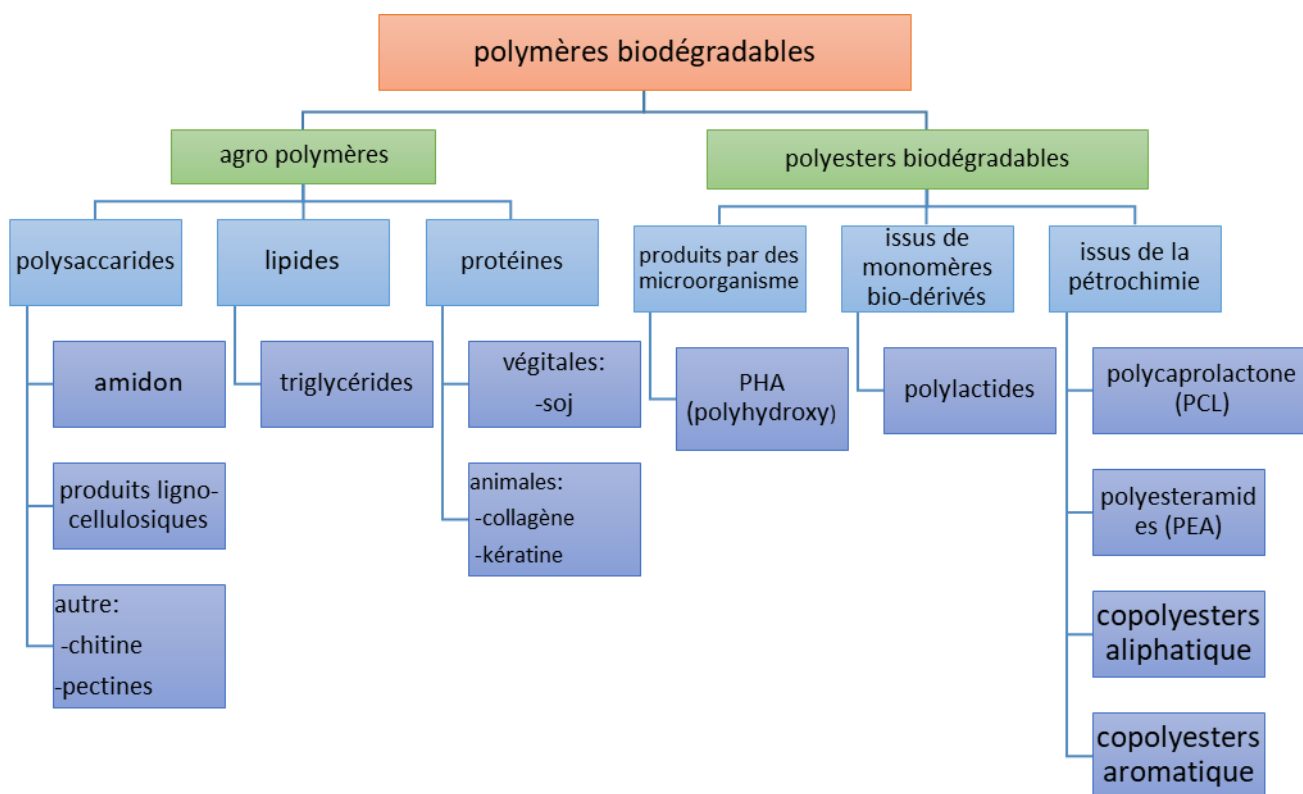


Figure 1.3 Polymères biodégradables

### **2.3.2. Facteurs qui influencent la biodégradation**

La biodégradation des matériaux est influencée par un certain nombre de facteurs que l'on peut classer en quatre grandes catégories (12) :

- **Les paramètres physico-chimiques du milieu de dégradation**

Ces paramètres sont importants et peuvent conditionner par exemple la biodégradation d'un matériau enfoui dans le sol ou laissé à l'abandon dans la nature

Trois éléments influencent la progression de la dégradation :

- la température qui favorise l'activité microbienne,
- la teneur en eau du milieu qui doit être suffisante pour permettre aux fonctions des micro-organismes de s'exprimer,
- le pH du milieu

- **Les paramètres microbiologiques du milieu de dégradation**

Chaque écosystème est également caractérisé par des facteurs microbiologiques qui lui conviennent. D'une manière générale, dans tous les milieux la biodégradation a lieu si des micro-organismes capables de dégrader le polymère considéré sont présents. En effet, la vitesse de dégradation dépend de la colonisation microbienne à la surface du matériau. Seules les cellules vivantes sont capables d'adhérer à la matrice du polymère. Ce phénomène « d'accrochage » est aussi dépendant des propriétés physiques du matériau (hydrophilicité, porosité).

- **La structure et les propriétés des polymères constituant le matériau**

Le degré de polymérisation peut fortement influencer la biodégradation. Il est admis qu'une faible masse moléculaire du polymère facilite la biodégradation. Parmi les autres facteurs, on peut citer le caractère hydrophile ou hydrophobe du matériau ; sa porosité qui peut déterminer la diffusion des enzymes à travers la masse du polymère, sa cristallinité dont l'importance peut ralentir la biodégradation et enfin, la présence de liaisons et groupements sensibles dans le polymère, telles que les ester et les doubles liaisons qui facilitent la biodégradation.

- **Le procédé de fabrication du matériau**

Le procédé de fabrication envisagé (extrusion, injection, thermoformage, ...) ainsi que les conditions de mise en forme du matériau (température, pression) vont donner des matériaux aux caractéristiques très différentes tant au niveau de leur cristallinité que de leur



composition ou encore de leur comportement vis à vis de l'eau, induisant des biodégradations différentes. L'épaisseur du matériau obtenu intervient également dans la vitesse de biodégradation.

### 2.3.3. Les tests d'étude de la biodégradabilité des polymères

Les méthodes de mesure de la biodégradabilité sont variées et difficiles à mettre en œuvre. Ils peuvent être classés en deux catégories

- **Les tests de laboratoire**

Les tests de laboratoire les plus utilisés sont ceux basés sur des techniques de respirométrie aérobie et de dégagement de  $\text{CO}_2$ . Le principe consiste à exposer le matériau à une source de micro-organismes. En définitive, c'est le test de la mesure du dégagement de  $\text{CO}_2$ . (14)

- **Les tests de terrain**

Dans les tests in situ dans les sols et les composts, les échantillons sont enfouis selon un protocole précis. Après un temps d'exposition déterminé, les changements visuels et massiques sont notés pour chaque échantillon.

Ces tests de terrain doivent tenir en compte plusieurs caractéristiques pour qu'ils soient vérifiés ; par exemple le profil des températures du sol et la durée de l'exposition (14).



**Figure 1.4** Test de biodégradabilité et de compostabilité

### **3) La dégradation thermique**

Une élévation de température, que ce soit pendant l'utilisation du matériau ou pendant sa mise en œuvre entraîne une dégradation thermique des matières plastiques imputable à la modification de la structure des chaînes macromoléculaires. Cette dégradation thermique peut provoquer, soit une rupture des chaînes, soit une dépolymérisation. A la limite, la dégradation thermique poussée peut provoquer une combustion qui est une réaction fortement exothermique.

#### **3.1. Stabilisants thermiques**

Le rôle des stabilisants thermiques est d'empêcher la dégradation du polymère pendant la courte période de mise en forme à température élevée (de 150 à 300 °C) et de protéger la pièce finie contre le vieillissement lent, pendant de longues périodes aux températures d'utilisation (9).

#### **3.2. Effet de la température sur le vieillissement et la dégradation d'un polymère**

On appelle vieillissement tout phénomène qui provoque une évolution de la structure ou de la composition d'un matériau sous l'effet de son instabilité propre, de l'interaction avec l'environnement, ou de la combinaison de plusieurs de ces causes.

Selon la nature du vieillissement, nous pouvons distinguer le vieillissement physique et le vieillissement chimique. Dans le premier cas, il n'y a pas d'altération de la structure chimique des macromolécules, seule leur configuration ou la composition du matériau est affectée ; ce type de vieillissement est réversible. Dans le deuxième cas, la structure chimique des macromolécules est modifiée par les réactions chimiques pendant le vieillissement ; il est donc irréversible. Voici quelques exemples du vieillissement chimique :

Les scissions des chaînes macromoléculaires provoquées par une contrainte thermique ; les réactions d'oxydation d'un polymère lorsqu'il est exposé à l'air, etc.

La dégradation d'un matériau polymère désigne le plus souvent les changements irréversibles des propriétés du matériau ; par exemple la perte de masse et la fragilisation mécanique du matériau (10).

#### **3.3. Mécanismes de dégradation thermique des matériaux polymères**

Il existe en général deux types de mécanismes de dégradation : la dépolymérisation et la fragmentation statistique.

Les cinétiques de dégradation peuvent être caractérisées par la perte de masse ou le changement de la masse moléculaire des échantillons, par la détection et la quantification de l'enthalpie de réaction, par l'analyse quantitative des produits de la réaction, etc.

Dans un polymère, il y a souvent plusieurs types de liaisons chimiques qui peuvent être scissionnées. Tous les types de liaisons sont contenus dans une seule chaîne polymère, il n'y a pas de distribution de liaisons cassées ; dès que les liaisons cassent, la masse moléculaire diminue et la dégradation commence.

Les liaisons qui cassent en premier sont souvent au point le plus faible d'une chaîne. Ceci explique pourquoi la plupart des polymères se dégradent à une température plus faible que celle des petites molécules de même composition. Il existe trois types de dégradation thermique d'un polymère qui peuvent être classée en trois catégories (10)

**1- Elimination des groupes latéraux** : ce mécanisme est caractérisé par deux étapes. Tout d'abord l'élimination des groupes latéraux attachés à la chaîne principale du polymère. Ce processus forme ensuite des macromolécules instables qui vont provoquer des réactions secondaires.

**2- Scission aléatoire** : ce mécanisme conduit souvent à la formation de radicaux libres aux certains points des chaînes principales du polymère ; il produit des oligomères de longueurs différentes. Le degré de polymérisation diminue sans formation de monomères. La fragmentation statistique peut être initiée par activation chimique, thermique. Le résultat des réactions commence par une diminution de la masse moléculaire. Les produits de dégradation ont des tailles très variables.

**3- Dépolymérisation** : Il s'agit d'un mécanisme radicalaire. Le polymère est dégradé en monomères ou Co monomères (cas d'un copolymère). La formation de radicaux libres aux chaînes principales du polymère provoque la scission et la formation de petites molécules insaturées. La dépolymérisation peut être initiée sous les mêmes conditions que la fragmentation statistique. Des monomères se détachent du bout des chaînes. Il s'agit donc du processus inverse de la polymérisation. Au début de la dépolymérisation, la diminution de la masse moléculaire n'est pas très élevée, celle-ci devient importante à la fin de la dégradation. Cette différence nous permet aussi de distinguer la dépolymérisation et la fragmentation statistique.

## **4) Dégradation enzymatique**

### **4.1. Catalyse et hydrolyse enzymatique**

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques, c'est-à-dire qu'elles accélèrent la vitesse des réactions dans les organismes vivants sans subir elles-mêmes de changement permanent.

En fait, en l'absence d'enzymes, la plupart des réactions du métabolisme cellulaire ne se produiraient pas et n'auraient pas lieu.

Les réactions d'hydrolyse peuvent être catalysées par des enzymes appelées hydrolases, qui comprennent, par exemple, les protéases, les estérases, les glycosidases et les phosphatases. Cette classe d'enzymes comprend des protéines d'origine cellulaire qui sont responsables de la catalyse de plusieurs réactions dans le corps humain.

Par exemple, les enzymes hydrolytiques sont présentes dans le plasma et dans l'épithélium tubulaire des reins, où elles assurent l'hydrolyse efficace de différents substrats pour faciliter l'absorption des nutriments et des solutés.

En ce sens, on s'attend à ce que certaines de ces enzymes jouent un rôle important dans la dégradation des biomatériaux en catalysant leur hydrolyse (11).

### **4.2. Processus de la dégradation enzymatique**

L'hydrolyse enzymatique des biomatériaux polymères est un processus hétérogène qui est affecté par le mode d'interaction entre les enzymes et les chaînes polymères et implique généralement quatre étapes :

- 1- La diffusion de l'enzyme de la solution en vrac à la surface solide,
- 2- L'adsorption de l'enzyme sur le substrat, ce qui entraîne la formation d'un complexe enzyme-substrat.
- 3- La catalyse de la réaction d'hydrolyse
- 4- La diffusion des produits de dégradation solubles du substrat solide vers la solution (11).

## Chapitre 2

### **Matériel et méthodes**

## 1. Les principales expériences effectuées

- Dégradation hydrolytique du PCL CAPA 6500 et PCL CAPA 6800 en milieu acide et basique
- Dégradation thermique du PCL CAPA 6500 et PCL CAPA 6800
- Détermination de la viscosité par le viscosimètre Ubbelohde de constante  $k = 1$ .

## 2. Caractéristiques et propriétés du polymère étudié

On a étudié la dégradation et les propriétés rhéologiques des deux grades de polycaprolactone CAPA 6500 et CAPA 6800 qui diffèrent en leurs masses molaires et le taux de cristallinité (tableau 3.1). La polycaprolactone est un polymère synthétique, bio absorbable, semi-cristallin, aliphatique, hydrophobe et non toxique. Elle met un temps remarquablement long pour se dégrader dans l'environnement et dans l'organisme vivant qui peut aller jusqu'à des années, et cela à cause de son degré de cristallinité dominant, de son haut poids moléculaire et son hydrophobicité importante.

La polycaprolactone est soluble dans le THF, le dichlorométhane, le chloroforme, et le toluène et elle est insoluble dans les hydrocarbures, les alcools et les huiles.

**Tableau 2.1** La différence entre PCL CAPA 6500 et PCL CAPA 6800

| Polymère / Propriétés  | PCL CAPA 6500 | PCL CAPA 6800 |
|------------------------|---------------|---------------|
| Tg (°C)                | -60 / -62     | -60 / -62     |
| Tm (°C)                | 60 – 62       | 60 – 62       |
| Degré de cristallinité | 48 – 50       | 44 – 46       |
| % d'élongation         | 700           | 920           |
| Masse molaire (g/mol)  | 50 000        | 80 000        |
| Module (MPa)           | 430 – 470     | 440– 500      |

## 3. Méthode de dégradation

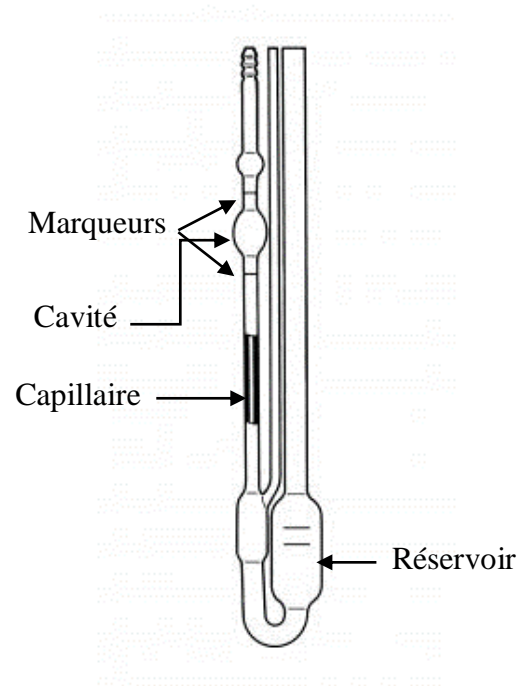
Comme la biodégradation de la polycaprolactone est lente, il ne nous a pas été possible de l'étudier dans le cadre de la préparation de ce PFE. Nous nous sommes focalisé seulement sur les dégradations hydrolytiques et thermiques.

- La dégradation hydrolytique : est un processus auto catalytique, dans lequel les groupes carboxyliques produits par des hydroxy acides catalysent une hydrolyse additionnelle. Nous l'avons réalisé dans deux milieux différents acide et basique.
- La dégradation thermique : est un processus de dégradation qui nécessite des hautes températures pour dégrader le polymère.

Une fois dégradés les polymères ont été mis en solution pour mesurer leur viscosité. Celle-ci nous sert d'indicateur de l'étendu de la dégradation des molécules de la PCL

#### 4. La mesure de la viscosité

La viscosité du polymère en solution a été mesurée par un viscosimètre à tube capillaire Ubbelohde.



**Figure 2.1** Viscosimètre à tube capillaire Ubbelohde

Viscosimètre à tube capillaire :

La constante K du capillaire à la formule suivante :

$$K = \frac{\pi g R^4}{8L \int -S(h)dh/h} \quad (1)$$

Où :

R : le rayon du capillaire ;

L : longueur du capillaire ;

S(h) : l'aire de la section du tube de mesure.

## **5. Matériel et réactifs utilisés**

### **5.1. Matériel**

#### **5.1.1. Verrerie**

- Des fioles jaugées de 100 ml et de 50 ml pour la préparation des solutions du PCL et des solutions acides et basiques
- Des béchers et des éprouvettes de 25 ml, 50 ml, 100 ml ;
- Verre de montre ;
- Thermomètre ;
- Une pro pipette pour aspirer le fluide
- Viscosimètre d'Ubbelohde de constante  $K=1$
- Un chronomètre ;
- Une balance analytique ;
- Plaque chauffante.

### **5.2. Réactifs**

Les polymères : PCL CAPA 6500 et PCL CAPA 6800 ;

- a) Le solvant pour la dissolution du PCL : THF ;
- b) Les solvants de précipitation du PCL :
  - Le cyclohexane pour le milieu basique fort ;
  - Le butanol pour le milieu acide fort ;
  - L'eau distillée pour les milieux acides et basiques faibles.



## 6. Mode opératoire

Par mesure de sécurité et en raison de l'utilisation des solvants organiques volatils nous avons effectué nos expériences de la dégradation hydrolytique et de la mesure de la viscosité des échantillons sous la hotte.

### 6.1 Préparation des solutions pour la dégradation hydrolytique

- D'abord à l'aide de la balance analytique et le verre de montre, on a pesé 5 g de chaque grade de PCL CAPA 6500 ou CAPA 6800 et nous les avons dissous dans le THF dans 4 fioles de 100 ml (deux solutions pour chaque grade) ;
- Après avoir dissout complètement les polymères on a ajusté le niveau de solution jusqu'au trait de jauge ;

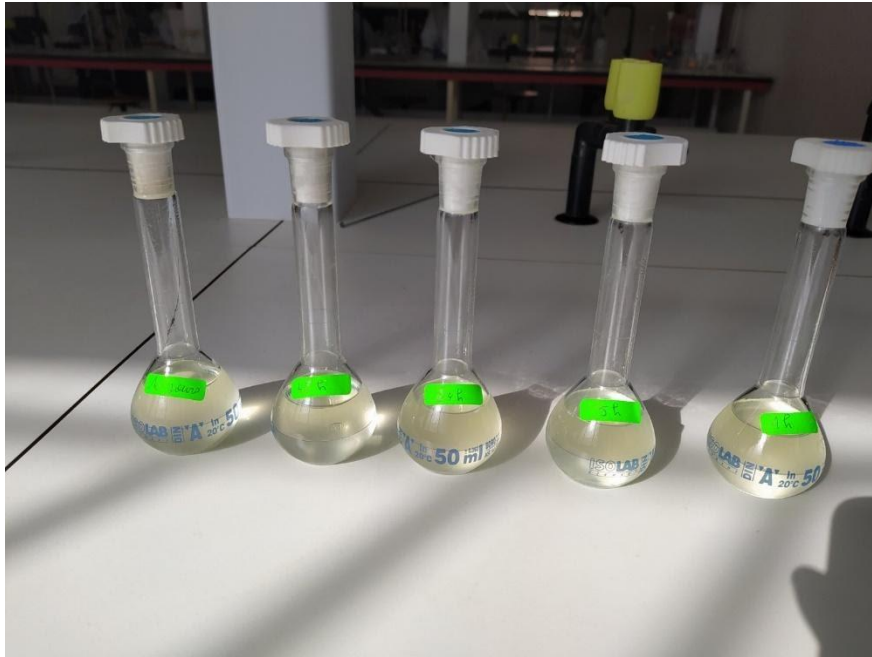


**Figure 2.2** Solution de PCL CAPA 6800

- Pour la dégradation hydrolytique dans le milieu acide et le milieu basique on a préparé des solutions de 2.5 M d'HCl et de NaOH.

## 6.2 Protocole de la dégradation hydrolytique

- Pour le milieu basique fort
- Dans cinq fioles de 50 ml on a introduit avec une éprouvette 20 ml de la solution du PCL CAPA 6500 et 20 ml de la solution de NaOH (2.5 M) et on a noté l'heure après chaque mélange des deux solutions dans les cinq fioles.



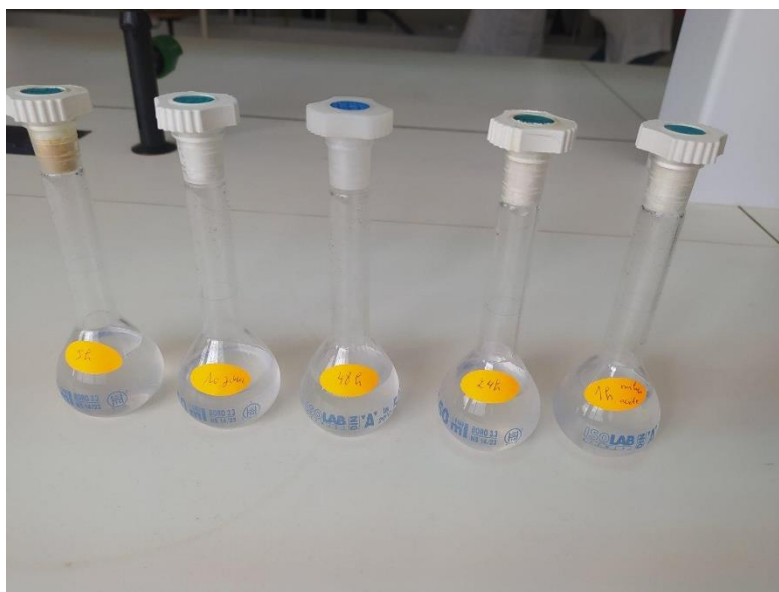
**Figure 2.3** Solutions de la dégradation hydrolytique - milieu basique

- La dégradation a été effectuée pendant cinq différents temps 1h, 5h, 24h, 48h et 10 jours. La récupération du PCL a été faite par précipitation dans un non solvant (cyclohexane) qui dissout NaOH et facilitera le lavage.
- Le polymère est filtré et mis sous la hotte pour sécher à l'air libre. La quantité du polymère récupéré est retenue quand il est totalement sec. Une partie est ré-dissoute dans le THF pour effectuer les mesures de viscosité.



**Figure 2.4** Aspect du PCL récupéré après lavage et filtration

- Pour le milieu acide fort
- Dans cinq fioles de 50 ml, nous avons introduit 20 ml de la solution du PCL CAPA 6500 avec 20 ml de la solution d'HCl de 2.5 M et pour chaque fiole on a noté l'heure du mélange des deux solutions ;



**Figure 2.5** Aspect visuel des solutions de la PCL –dégradation en milieu acide

- Après l'écoulement du temps de la dégradation de chaque fiole (1h, 5h, 24h, 48h et 10 jours) on récupère le polymère en ajoutant 20 à 30 ml de butanol dans un bécher contenant la solution dégradée jusqu'à la précipitation du polymère ;
- Ensuite on filtre le mélange pour garder le PCL et on le laisse sécher ;
- De la même façon que le milieu basique le polymère sec est ré-dissout dans le THF pour effectuer les mesures de la viscosité.

Nous avons effectué les mêmes étapes et procédures pour la dégradation hydrolytique du PCL CAPA 6800 dans le milieu basique et acide fort.

- Pour le milieu acide faible : le même protocole que précédemment est retenu avec l'acide acétique comme acide faible
- Après avoir complété la dégradation le PCL6500 dégradé est récupéré par précipitation dans l'eau distillée
  - Pour le milieu basique faible :
- On a réalisé les mêmes démarches de la dégradation hydrolytique au milieu basique, sauf qu'on a utilisé une base faible, qui est l'ammoniaque ;
- Après avoir complété la dégradation on a récupéré le PCL6500 avec l'eau distillé, on l'a filtré, laisser sécher et en fin pesé. La masse obtenue et la dissolvé dans le THF.

### 6.3. Protocole de la dégradation thermique

- La dégradation thermique a été réalisée en utilisant un bain thermostaté pour les deux polymères (PCL CAPA 6500 et PCL CAPA 6800)
- On a introduit 2g de chaque grade de PCL (PCL6500, PCL6800) dans un tube à essai et on les a placés dans le bain thermostaté à la 1<sup>ère</sup> température de 150°C et à une 2<sup>ème</sup> température de 200°C (pour chaque température on a laissé le tube pendant 20 min dans le bain).

Il faut noter que nous avons observé, comme attendu, une décoloration virant au jaune de la solution du polymère.

- Après le refroidissement des tubes contenant le polymère dégradé, on a préparé les solutions du PCL dans le THF pour la mesure de la viscosité.

## **Remarque :**

On a effectué la dégradation thermique à seulement deux températures à cause du manque de liquides (huiles) stables à des températures plus élevées.

## **7. Mesure de la viscosité**

- Avant chaque mesure, on rince le tube du viscosimètre à l'aide de la solution étudiée ;
- Après chaque mesure, on rince le tube du viscosimètre avec de l'eau distillée ;
- Le viscosimètre est dans son support et les trois tubes sont ouverts en les maintenant précisément, et en le remplissant à l'aide d'une seringue en verre ;
- On ferme le tube de ventilation avec le doigt et à l'aide d'une seringue ou bien une poire en caoutchouc on aspire la solution d'une manière à ce que le liquide monte à un niveau supérieur au repère supérieure ;
- On bouche le tube de remplissage avec le doigt et on retire la seringue ou bien la pro pipette
- Le chronomètre en main, on retire le doigt, le liquide s'écoule et on mesure la durée d'écoulement « t » entre les deux repères (M1 et M2) ;
- On commence les mesures avec le solvant suivi des échantillons ;
- On répète la mesure de trois à quatre fois avant de passer à un autre échantillon ;
- Chaque mesure nécessite environ 20 à 25 ml de produit.

Cette manipulation a été appliquée pour tous les échantillons du PCL CAPA 6500 et CAPA 6800 ayant été dégradés hydrolytiquement.

### **7.1. Notions sur la viscosité**

**La viscosité** est un paramètre très important dans l'étude de l'écoulement du polymère, cette dernière qui est d'environ 106 à 108 fois celle de l'eau, est fonction de certain paramètre qui sont :

- Le poids moléculaire du polymère ;
- La température ;
- La pression ;
- Cristaux en suspension
- Bulles en suspension

- Volatils dissouts (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.)

### 7.1.1. Les types de viscosité

- **La viscosité relative**

La viscosité relative de la solution de polymère est donnée par le rapport de la viscosité de solution par la viscosité du solvant.

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2)$$

Avec :

- $\eta$ : Viscosité absolue de la solution
- $\eta_0$  : Viscosité absolue du solvant pur

- **La viscosité spécifique**

La viscosité spécifique est une mesure de l'augmentation de la viscosité que provoque l'addition d'un polymère.

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (3)$$

- **La viscosité réduite** : Elle caractérise la capacité propre à un polymère d'accroître la viscosité relative, ce qui est aussi qualifié de viscosité intrinsèque  $[\eta]$  dans la limite des dilutions infinies.

$$[\eta] = \left( \frac{\eta_{sp}}{C} \right) \text{ lorsque } C \rightarrow 0 \quad (4)$$

- **La viscosité inhérente** : C'est le rapport du logarithme naturel de la viscosité relative à la concentration massique du polymère. Elle est définie par :

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} \quad (5)$$

### 7.1.2 la relation entre la viscosité et la masse moléculaire

La loi empirique de Mark-Houwink-Sakurada relie la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  à la Masse moléculaire

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (6)$$

Avec :

- K, constante de Mark-Houwink
- a, coefficient de Mark-Houwink relatif à la structure du polymère.

Les coefficients K et  $\alpha$  varient avec le couple solvant/polymère et la température. Ceci signifie que cette relation constitue seulement une bonne approximation qui dépend des caractéristiques du couple solvant /polymère étudié. Elle n'est pas obligatoirement applicable à tous les systèmes de polymères. D'autres techniques sont nécessaires pour mesurer la masse moléculaire des polymères.

En traçant le graphe de Mark-Houwink  $\text{Log } [\eta]$  en fonction de  $\text{Log } M$ , on a une relation linéaire qui donne  $(\text{Log } K)$ , la valeur à l'intersection et **(a)** la pente de la droite.

## Chapitre 3

# **Résultats et discussion**



La mesure des viscosités a été effectuée par le viscosimètre d'Ubbelohde (K=1) à température ambiante. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de tableaux ou de graphes, et en cas de nécessité d'éclaircissement, les deux à la fois.

## 1. La dégradation hydrolytique

### 1.1. La dégradation hydrolytique de la PCL CAPA6500 en milieu acide

L'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) ont été respectivement employés pour voir la différence entre un acide fort et un acide faible sur la dégradation du polymère.

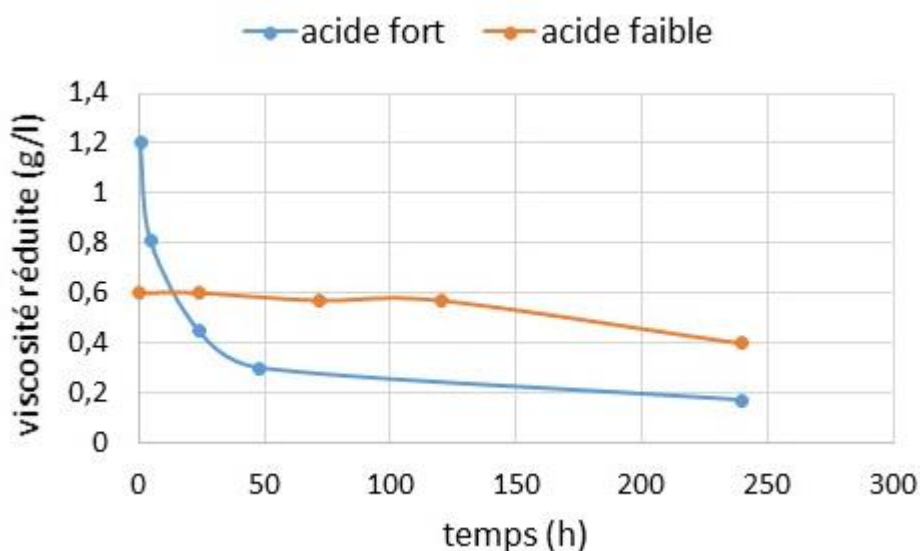
Les tableaux 3.1. et 3.2 regroupent les valeurs de la viscosité en fonction de la durée de la dégradation du polymère.

**Tableau 3.1** Viscosité en solution du polymère PCL CAPA 6500 dégradé en milieu acide fort

|   | Solvant | 1h   | 5h   | 24h  | 48h  | 240h |
|---|---------|------|------|------|------|------|
| Temps de l'écoulement(s)                      | 1.87    | 4.4  | 3.46 | 2.75 | 2.38 | 2.12 |
| Viscosité relative                            | /       | 2,35 | 1,85 | 1,47 | 1,27 | 1,13 |
| Viscosité spécifique                          | /       | 1,35 | 0,85 | 0,47 | 0,27 | 0,13 |
| Viscosité réduite<br>(l/g).10 <sup>-2</sup>   | /       | 1,27 | 0,81 | 0,45 | 0,30 | 0,17 |
| Viscosité inhérente<br>(l/g).10 <sup>-3</sup> | /       | 8,01 | 5,81 | 3,70 | 2,62 | 1,64 |

**Tableau 3.2** Viscosité du polymère PCL CAPA 6500 dégradé en milieu acide faible

|  | Solvant | 24h  | 72h  | 148h | 240h |
|--|---------|------|------|------|------|
| Temps de l'écoulement (s)                  | 1,87    | 3.95 | 3.60 | 3.20 | 2.24 |
| Viscosité relative                         | /       | 2,11 | 1,91 | 1,71 | 1,19 |
| Viscosité spécifique                       | /       | 1,11 | 0,91 | 0,71 | 0,19 |
| Viscosité réduite (l/g).10 <sup>-2</sup>   | /       | 0,9  | 0,81 | 0,76 | 0,51 |
| Viscosité inhérente (l/g).10 <sup>-2</sup> | /       | 0,6  | 0,57 | 0,57 | 0,4  |



**Figure 3.1** Variation de la viscosité réduite du PCL CAPA 6500 en milieu acide fort et acide faible.

La figure 3.1 révèle que les deux acides, fort et faible, provoquent une dégradation de la structure originale du PCL. L'acide fort a causé une plus forte dégradation que celle provoquée par l'acide faible. Ceci est traduit dans l'étendu de la réduction de la viscosité du PCL enregistré. Il faut noter que pour les deux acides la plus grosse dégradation a lieu pendant les 50 premières heures de la dégradation.

Le calcul de la masse moléculaire du PCL dégradé, par l'application de la relation empirique de Mark-Houwink, révèle qu'effectivement le polymère a subi durant la dégradation une réduction importante de sa masse moléculaire (tableau 3.3, et 3.4, figure 3.2.). La viscosité intrinsèque a été calculé selon l'équation suivante (15) :

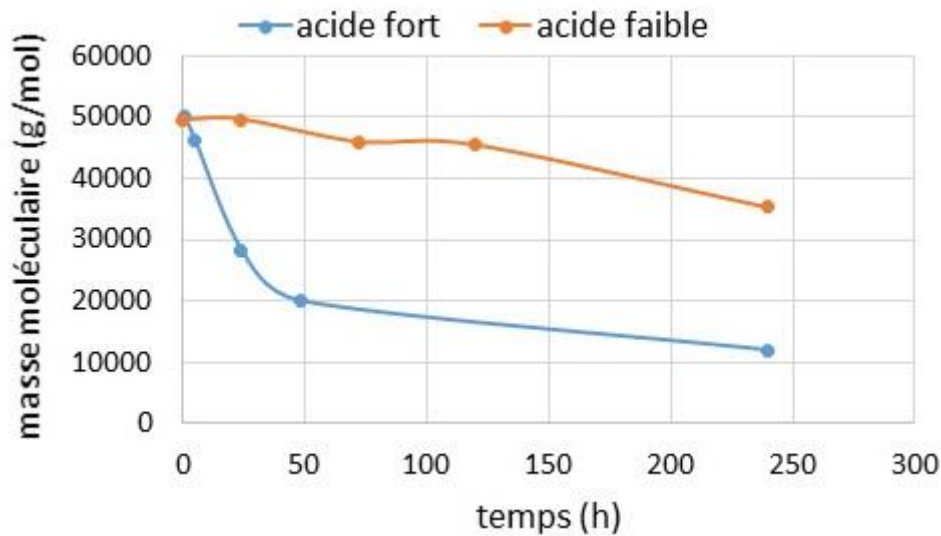
$$[\eta] = [2(\eta_{sp} - \ln \eta_{rel})]^{1/2} / C \quad (7)$$

**Tableau 3.3.** Variation de la masse moléculaire et de la viscosité intrinsèque du polymère dégradé en milieu acide fort

|                                | 1h    | 5h    | 24h   | 48h   | 240 h |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Viscosité intrinsèque<br>(l/g) | 9.39  | 6.52  | 3.99  | 2.88  | 1.68  |
| Masse molaire (g/mol)          | 49687 | 46285 | 28344 | 20059 | 11954 |

**Tableau 3.4** variation de la masse moléculaire et de la viscosité intrinsèque du polymère dégradé en milieu acide faible

|   | 24h   | 72h   | 148h  | 240h  |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Viscosité intrinsèque<br>(l/g).10 <sup>-2</sup> | 6.98  | 6.47  | 6.40  | 4.97  |
| Masse molaire<br>(g/mol)                        | 49551 | 45914 | 45409 | 35290 |



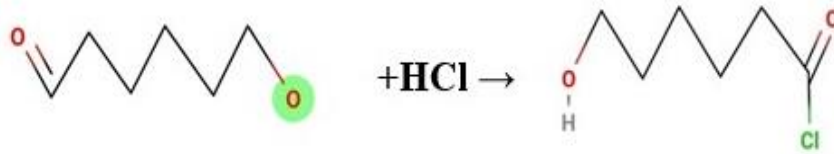
**Figure 3.2** Variation de la masse moléculaire du polymère en fonction du temps de dégradation en milieu acide fort et acide faible

- Les liaisons ester sont cassées par l'acide et il y a formation d'autres molécules. Par conséquent, la masse moléculaire du polymère d'origine est réduite.

Il est évident de la figure 3.3 qu'en milieu acide fort (HCl) la dégradation du polymère est beaucoup plus prononcée qu'en milieu acide faible. Les deux acides provoquent une dégradation hydrolytique de la polycaprolactone. L'acide faible a un effet progressif dans le temps sur la dégradation, alors que l'acide fort provoque une forte altération du polymère pendant les 50 premières heures. L'effet de l'acide fort est ensuite plus ralenti et progressif.

En termes de masse moléculaire, celle-ci est divisée par 5 en milieu acide fort pendant les 240h de traitement et passe de 50000 à 10000 g/mol. De sa part, le milieu acide faible n'a provoqué qu'une diminution de 50000 à 35000 g/mol. Ceci signifie que le polymère est relativement plus stable en milieu acide faible qu'en milieu acide fort, ce qui est en accord avec l'hydrolyse des esters catalysées par un acide fort. Les réactions suivantes illustrent schématiquement la réaction des fonctions esters de la PCL en présence d'un acide fort et un acide faible :

- Pour l'acide fort :



- Pour l'acide faible



## 1.2. La dégradation du polymère dans le milieu basique

Les tableaux 3.5 et 3.6 regroupent les résultats de la viscosité du polymère dégradé en milieu Basique fort (NaOH) et en milieu basique faible (NH<sub>4</sub>OH), respectivement. De même qu'en milieu acide, le milieu basique provoque aussi une dégradation importante de la PCL. Les résultats présentés dans les tableaux 3.5 et 3.6, et aussi sous forme de courbe dans la figure 3.3, montrent la variation de la viscosité en fonction du temps de traitement réactionnel.

Ces résultats révèlent que la viscosité du polymère dégradé mis en solution dans le THF a fortement chuté en fonction du temps de dégradation. La base forte provoque une forte baisse de la viscosité en 50 heures de dégradation qui est synonyme d'une réduction importante de la masse moléculaire du polymère dégradé (figure 3.4). En similitude à l'effet des acides, la base faible a un effet progressif lent sur la dégradation du polymère.

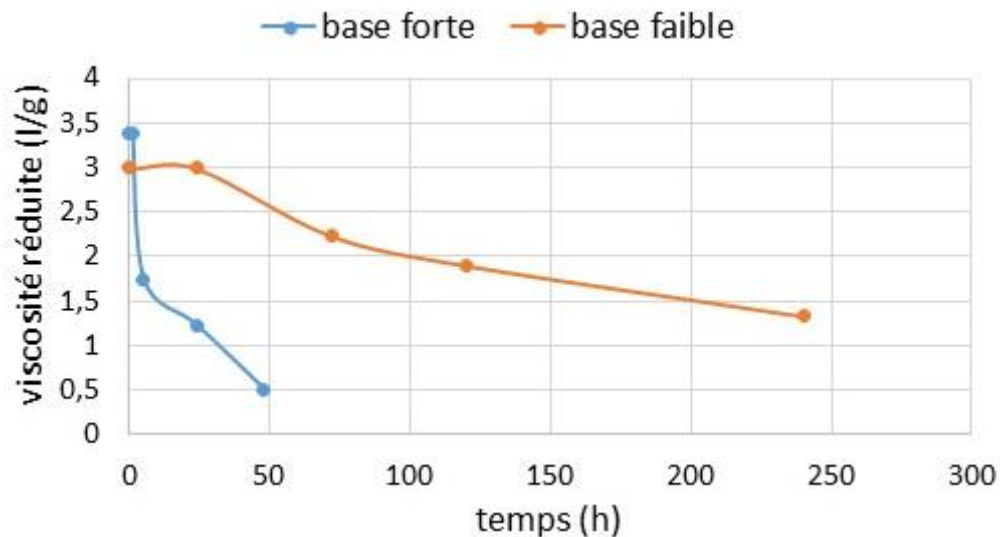
Il faut noter que les acides sont moins agressifs, en termes de dégradation de la masse moléculaire, que les bases (comparer les figures 3.2 et 3.4).

**Tableau 3.5** Les différentes viscosités du polymère dégradé en milieu basique fort

|   | Solvant | 1h   | 5h   | 24h  | 48h  | 240h |
|---|---------|------|------|------|------|------|
| Temps de l'écoulement (s)                     | 1.87    | 6.86 | 4.13 | 2.28 | 2.01 | /    |
| Viscosité relative                            | /       | 3,66 | 2,2  | 1,21 | 1,07 | /    |
| Viscosité spécifique                          | /       | 2,66 | 1,2  | 0,21 | 0,07 | /    |
| Viscosité réduite<br>(l/g).10 <sup>-2</sup>   | /       | 3,38 | 1,75 | 0,63 | 0,51 | /    |
| Viscosité inhérente<br>(l/g).10 <sup>-2</sup> | /       | 1,63 | 1,14 | 0,57 | 0,48 | /    |

**Tableau 3.6** Les différentes viscosités du polymère dégradé en milieu basique faible

|   | Solvant | 24 h | 72h  | 148h | 240h |
|---|---------|------|------|------|------|
| Temps de l'écoulement(s)                      | 1.87    | 8.6  | 4.6  | 3.6  | 2.7  |
| Viscosité relative                            | /       | 4,59 | 2,45 | 1,92 | 1,44 |
| Viscosité spécifique                          | /       | 3,59 | 1,45 | 0,92 | 0,44 |
| Viscosité réduite<br>(l/g).10 <sup>-2</sup>   | /       | 2,99 | 2,23 | 1,9  | 1,33 |
| Viscosité inhérente<br>(l/g).10 <sup>-2</sup> | /       | 1,27 | 1,37 | 1,39 | 1,11 |



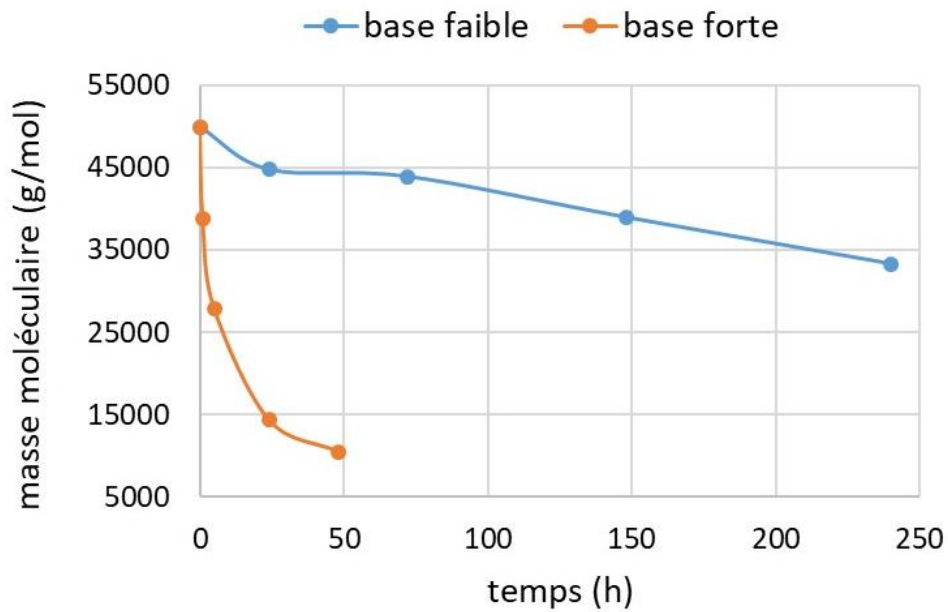
**Figure 3.3** Variation de la viscosité du polymère dégradé en milieu basique fort et basique faible

**Tableau 3.7** Masse moléculaire et viscosité intrinsèque du Polymère en milieu basique fort

|                             | 1h       | 5h       | 24h      | 48h      | 240 h |
|-----------------------------|----------|----------|----------|----------|-------|
| Viscosité intrinsèque (l/g) | 20.90    | 13.15    | 5.97     | 4.89     | /     |
| Masse moléculaire (g/mol)   | 38742,00 | 27869,00 | 14367,00 | 10481,00 | /     |

**Tableau 3.8** Masse moléculaire et viscosité intrinsèque du PCL CAPA 6500 dégradé en milieu basique faible

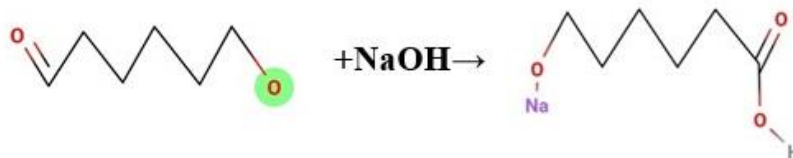
|                             | 24h   | 72h   | 148h  | 240h  |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Viscosité intrinsèque (l/g) | 16.93 | 16.19 | 15.56 | 11.76 |
| Masse moléculaire (g/mol)   | 48584 | 49123 | 47236 | 43121 |



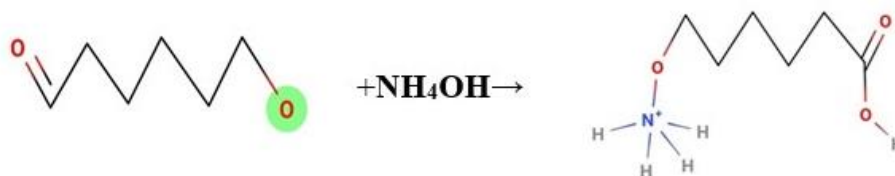
**Figure 3.4** Variation de la masse moléculaire du polymère en milieu basique fort et basique faible

La réaction suivante montre la dégradation d'un motif de PCL dans la base forte et la base faible

- Pour la base forte :



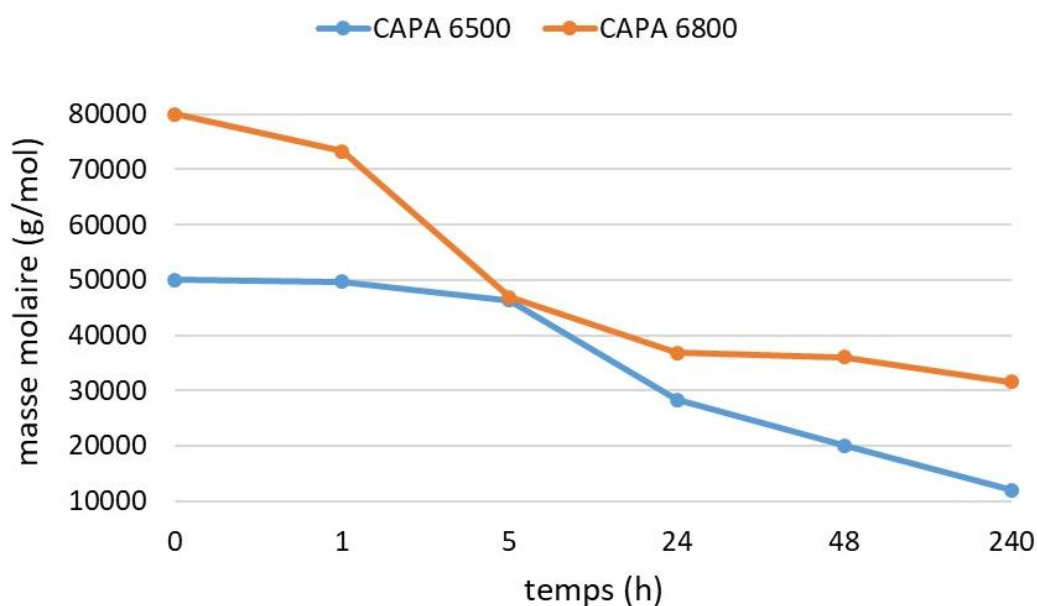
- Pour la base faible :



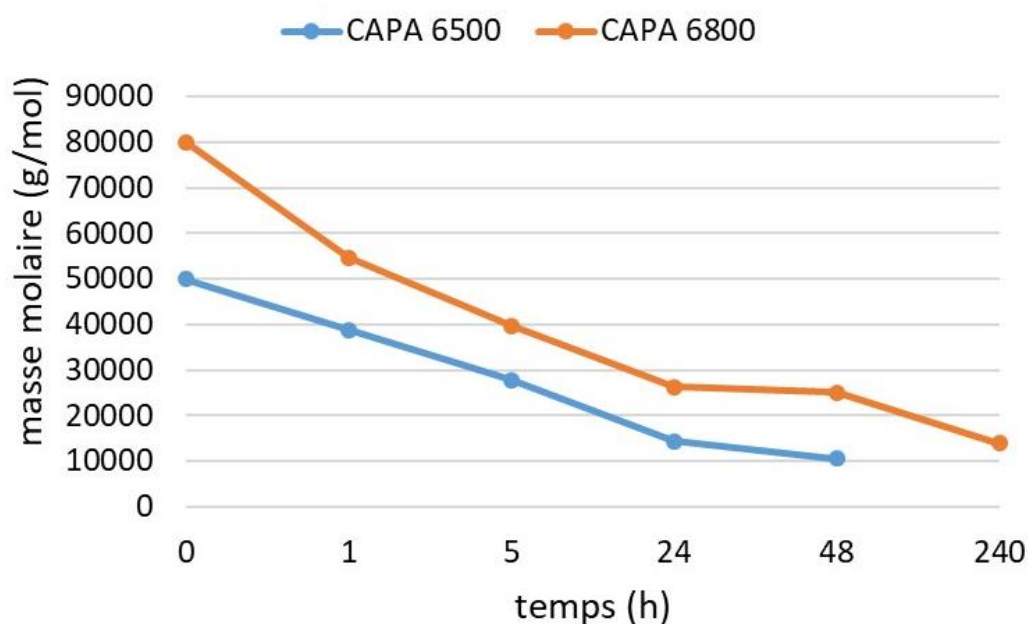


Pour voir l'effet de la masse moléculaire de la polycaprolactone sur la dégradation nous avons comparé les deux grades, CAPA 6500 et CAPA 6800, qui diffèrent dans leurs masses moléculaires ; 50000 pour le premier et 80000 g/mol pour le deuxième.

Comme attendu, il ne ressort pas d'effet particulier en termes de masses moléculaires sur l'étendu de la dégradation. Après dégradation les deux grades préservent leur différence de masses moléculaires (voir figures 3.5 et 3.6).



**Figure 3.5** Variation de la masse moléculaire du PCL CAPA 6500 et PCL CAPA 6800 en milieu acide



**Figure 3.6** Variation de la masse moléculaire du PCL CAPA 6500 et PCL CAPA 6800 en milieu basique

## 2. La dégradation thermique

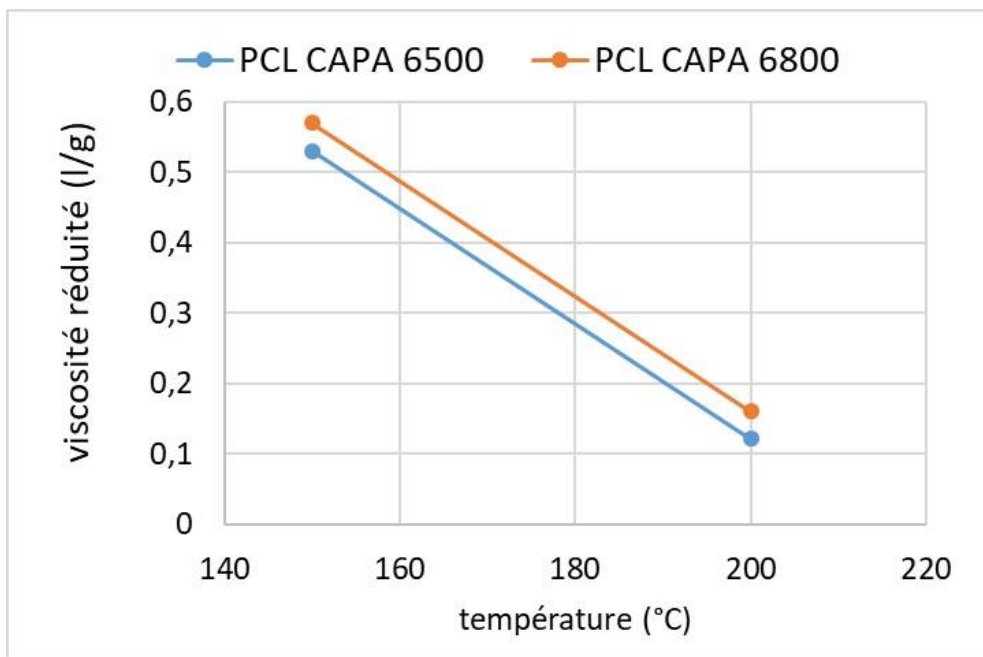
### 2.1. Viscosité du PCL CAPA 6500 et PCL CAPA 6800

**Tableau 3.9** Viscosité du PCL CAPA 6500 dégradé thermiquement

|         | Concentration<br>(g/l) | Temps<br>d'écoulement<br>(s) | Viscosité<br>relative | Viscosité<br>spécifique | Viscosité<br>réduite<br>(l/g) | Viscosité<br>inhérente<br>(l/g) |
|---------|------------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Solvant | /                      | 1.87                         | /                     | /                       | /                             | /                               |
| 150°C   | 132,24                 | 79                           | 76,47                 | 75,47                   | 0,57                          | 0,033                           |
| 200°C   | 132,24                 | 32.22                        | 17,22                 | 16,22                   | 0,122                         | 0,022                           |

**Tableau 3.10** Viscosité du PCL CAPA 6800 dégradé thermiquement

|         | Concentration<br>(g/l) | Temps<br>d'écoulement<br>(s) | Viscosité<br>relative | Viscosité<br>spécifique | Viscosité<br>réduite<br>(l/g) | Viscosité<br>inhérente<br>(l/g) |
|---------|------------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Solvant | /                      | 1.87                         | /                     | /                       | /                             | /                               |
| 150°C   | 132,24                 | 135                          | 72,19                 | 71,19                   | 0,53                          | 0,032                           |
| 200°C   | 132,24                 | 43.11                        | 23,05                 | 22,05                   | 0,16                          | 0,023                           |



**Figure 3.7.** Variation de la viscosité réduite pour le PCL CAPA 6800 et PCL CAPA 6500 dégradé thermiquement

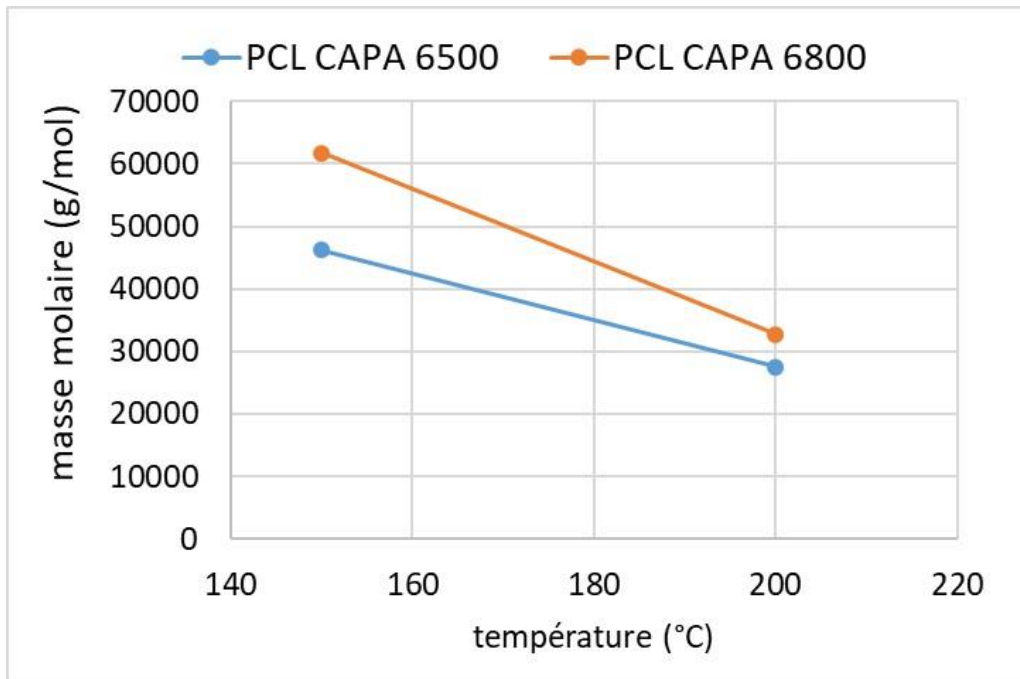
## 2.2. Masse moléculaire du PCL CAPA 6500 et PCL CAPA 6800

**Tableau 3.11** Variation de la masse moléculaire et la viscosité intrinsèque du PCL CAPA 6500 de la dégradation thermique

|                                 |       |       |
|---------------------------------|-------|-------|
| Température de dégradation (°C) | 150   | 200   |
| Viscosité intrinsèque (l/g)     | 0,57  | 0,12  |
| Masse molaire (g/mol)           | 46176 | 27576 |

**Tableau 3.12** Variation de la masse molaire et la viscosité intrinsèque du PCL CAPA 6800 de la dégradation thermique

|                                 |       |       |
|---------------------------------|-------|-------|
| Température de dégradation (°C) | 150   | 200   |
| Viscosité intrinsèque (l/g)     | 0,53  | 0,16  |
| Masse molaire (g/mol)           | 61684 | 32793 |



**Figure 3.8** Variation de la masse moléculaire du PCL CAPA 6500 et PCL CAPA6800 de la dégradation thermique

Comme l'illustre la figure 3.7, la viscosité diminue en augmentant la température de dégradation du polymère. On en peut déduire que plus la température de dégradation est élevée, plus le polymère perd ses propriétés.

La figure 3.8 révèle l'étendu de la diminution de la masse moléculaire du polymère qui a subi un traitement thermique à haute température (150 et 200°C). Il faut rappeler que la température de référence de fusion de la PCL est de l'ordre de 60 °C. Ceci montre que 150 et 200 °C sont des températures bien plus élevées que la température de fusion ; donc difficile pour la PCL d'y rester stable.

## **Conclusion générale**

Cette étude nous a permis de confirmer par nos propres expériences les connaissances de la littérature scientifique stipulant que la polycaprolactone, à l'instar des polyesters, n'est pas très stable et se dégrade dans des conditions d'emploi chimiquement ou thermiquement agressives.

Nous avons réussi à dégrader la polycaprolactone en milieu acide et basique et, aussi thermique. En général durant les premières 50 heures de traitement la PCL a perdu l'essentiel de ses caractéristiques qui est la valeur de la masse moléculaire. Il est connu que le niveau des propriétés physiques des polymères dépend fortement de la valeur moyenne de leur masse moléculaire.

Nous avons aussi pu utiliser un viscosimètre capillaire de laboratoire simple (Ubblohde) pour suivre et évaluer l'étendue de la dégradation de la polycaprolactone en solution. Bien qu'approximative et fortement empirique la relation de Mark-Houwink nous a permis de déduire des valeurs acceptables de masse moléculaire du polymère dégradé (PCL).

Cette étude peut être retenue comme guide et référence pour surveiller la stabilité de la polycaprolactone en milieu acide et basique, mais aussi lors de sa mise en œuvre à l'état fondu.

Nous proposons de continuer l'étude de la dégradation de la polycaprolactone dans d'autres conditions, plus sévères, mais aussi, si le temps le permettra, par voie enzymatique.

## Références

- (1) ZIAT Naima, synthèse des copolymères biodégradables tri bloc poly( $\epsilon$ -caprolactone) - (polypropylène glycol) -poly( $\epsilon$ -caprolactone) catalysé par la maghnite  $-h^+$ , diplôme magister chimie des polymères, université d'Oran.
- (2) PATRICIA Sailema, a comparative study on poly( $\epsilon$ -caprolactone), polymer dégaradtion and stability.
- (3) DAMIEN Delacroix, catalyse organique de polymérisation d'hétérocycles : application a la synthèse de modifiants polymères biodégradables, chimie macromoléculaire et supramoléculaire, université de Toulouse.
- (4) HACHEMI Hakim, synthèse par ouverture de cycle & caractérisations de la polycaprolactone, master de chimie analyse, université de Bejaia.
- (5) ALEKSANDRA Heimowska, biodegradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone) in natural water environments, department of chemistry and commodity industrial science, Poland.
- (6) LIM Mimmim, comparison on in vitro degradation of polycaprolactone and polycaprolactone/gelatin nano fibrous scaffold, <sup>1</sup>departmentofclinicalsciences, university technology Malaysia,
- (7) Vieillissement chimique des polymères - cinétique de dégradation, <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/proprietes-generales-des-plastiques-42152210/vieillissement-chimique-des-polymeres-am3152/>
- (8) Dégradation et stabilisation des polymères, <http://thesis.univ-biskra.dz/2721/5/chapitre%20ii%20%28d%c3%a9gradation%29.pdf>
- (9) ANGELES Torres de Dominguez, dégradation et biodégradation de polymères d'acide lactique, chimie des matériaux, université Montpellier 1
- (10) XIAO lin Huang, étude de l'évolution de la morphologie et des propriétés électriques du polytétrafluoroéthylène (PTFE) pour des applications aéronautiques en hautes températures (250 – 400 °c), génie électrique, l'université Toulouse iii – Paul Sabatier.
- (11) HELENA S., understanding the enzymatic degradation of biodegradable polymers And strategies to control their degradation rate, biodegradable systems in tissue engineering and regenerative medicine
- (12) fiche technique, polymère biodégradable

**(13)** ADRIANA napoleãogeraldes, microspheres of poly( $\epsilon$ -caprolactone) loaded holmium-165: morphology and thermal degradation behavior, São Paulo, Brazil.

**(14)** Biodégradabilité et matériaux polymères biodégradables, direction des énergies renouvelables, des réseaux et des marchés énergétiques

**(15)** XIUFENG Xiao, RONGFANG Liu, QIONGYU Huang, XIAOHONG Ding, preparation and characterization of hydroxyapatite/ polycaprolactone–chitosan composites