

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ HAMED BOUGARA
BOUMERDES

FACULTE DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR



Département : Génie des Procédés Industriels

Mémoire de Magister

Spécialité : Polymères et composites

THEME

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLYMERES TYPE
HYDROGEL ET LYPOGEL**

Présenté par : Melle **Razika HACHEMI**

Soutenu publiquement le : 18 Novembre 2006.

Devant le jury composé de:

Mr K. Hammoudi, Professeur, Université de Boumerdès, Président.

Mr M. Hachemi, Professeur, Université de Boumerdès, Examineur.

Mr S. Lamouri, maître de conférence, Ecole Militaire Polytechnique Bordj el Bahri,
Examineur.

Mr B. Hamada, Professeur, Université de Boumerdès, Rapporteur.

BOUMERDES 2006

Introduction	1
---------------------------	---

Partie Théorique

Chapitre n° 1 : Généralités sur les polymères absorbants « hydrogels »

I) Notion d'hydrogel	3
II) La physique des hydrogels	4
III) Les hydrogels polyelectrolytes et non polyelectrolytes	4
IV) Les types de réticulation	6
IV-1) La réticulation covalente.....	6
IV-2) La réticulation physique.....	7
V) Les différents types d'hydrogels	7

Chapitre n°2 : La chimie des hydrogels

I) Introduction	10
II) La préparation des hydrogels	10
II-1) Les monomères.....	11
II-2) Les amorceurs.....	12
II-3) Les agents de réticulation.....	12
III) Le mécanisme et les procédés de la polymérisation des hydrogels	16
III-1) Le mécanisme de réaction radicalaire.....	16
III-2) Les procédés de polymérisation radicalaire.....	17
III-2-1) La polymérisation en solution.....	17
III-2-2) La polymérisation en suspension.....	18
IV) La réticulation par copolymérisation radicalaire	10
V) Traitement chimique auprès des surface des gels	21
V-1) La réticulation Ionique.....	21
V-2) La réticulation par l'estérification de l'acide carboxylique.....	23

Chapitre n°3 : Les applications des hydrogels

I)	introduction	23
II)	Les couches-culottes infantiles	23
III)	Les applications agricoles et horticoles	24
IV)	Le diffusion contrôlé	35
V)	Le matériel électronique et câblage	36
VI)	Le conditionnement des aliments	27

Chapitre n°4 : les Lypogels

I)	Introduction	78
II)	Les types de polymères Lypogels	78
III)	La cellulose	29
III-1)	Les modifications chimiques de la cellulose	30
III-2)	La synthèse et les propriétés des esters carboxyliques de cellulose.....	31
III-2-1)	Les propriétés des esters carboxyliques de cellulose	31
III-3)	La réticulation de la cellulose	32

Partie Expérimentale

I)	Réactifs et solvants	33
II)	Synthèse et caractérisations des polymères	34
II-1)	Synthèse	34
II-1-1)	Synthèse d'un hydrogel à base d'acrylamide	34
II-1-2)	Synthèse d'un hydrogel à base d'acide acrylique	35
II-1-3)	Synthèse du poly(méthacrylate de butyle)	37
II-1-4)	Synthèse d'un lypogel à base de méthacrylate de butyle	38
II-1-5)	Préparation d'un ester cellulosique (lypogel).....	39
II-2)	Caractérisation des polymères synthétisés	40
II-2-1)	Analyse structurale par infrarouge (FTIR).....	40
II-2-2)	Analyse Enthalpique Différentielle (DSC).....	40
II-2-3)	Analyse Thermogravimétrique (ATG)	40
II-2-4)	Microscopie à Balayage Electronique (MEB).....	41

III) Tests de gonflement.....	41
-------------------------------	----

Résultats et discussions

I) Caractérisation des polymères42
I-1) Analyse par spectroscopie Infrarouge (FTIR).....	.42
I-2) Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)(Détermination de la température de transition vitreuse).....	46
I-3) Analyse Thermogravimétrique (ATG) (Détermination de la température de dégradation).....	51
1-3) Analyse par Microscopie Electronique Balayage (MEB).....	.54
II) Tests de gonflement.....	.60
Conclusions.....	.63
Partie bibliographique.....	.65

Je tiens en premier lieu à remercier mon encadreur Monsieur B.Hamada pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire qu'il dirige et pour m'avoir permis, par tous ses efforts et ses conseils, de préparer mon magister dans les meilleures conditions.

Je tiens aussi à lui exprimer toute ma gratitude et mon admiration pour avoir quotidiennement encadré mon travail et pour m'avoir fait profiter de son savoir. Bien que très engagé dans la dynamique de recherche du laboratoire, il a toujours su m'accorder de son temps précieux lorsque j'en avais besoin. Son enthousiasme permanent, son aide, ainsi que ses conseils m'ont soutenu à chaque instant, tout au long de cette année.

Je suis très honoré de la présence au titre d'examineurs Monsieur : K. Hammoudi, Professeur à l'Université de Boumerdes et de Monsieur : M. Hachemi, Professeur à l'Université de Boumerdes. Je tiens aussi à remercier Lt/Colonel S. Lamouri, Maître de Conférences de l'école Polytechnique de Bordj el Bahri, d'avoir accepté d'être examinateur de mon travail.

Je remercie également les Docteurs Sadjia Benour, Assia Hadj Hamou et Naima Arousse Maîtres de Conférences pour leurs conseils avisés et leurs soutiens.

Ma gratitude va aussi à toutes les autres personnes qui m'ont aidé dans cette tâche ardue et qui ont contribué à l'enrichissement de ce travail et de mes connaissances :

- Mademoiselle Nabila pour avoir effectué les analyses de spectroscopie infrarouge.
- Lt/Colonel Ben Mohamed directeur de laboratoire chimie appliqué et Lt/Colonel Lamouri de l'école polytechnique de BourdjelBahri pour les analyses thermiques différentielles et les analyses thermogravimétrique.
- Docteur Benbakhti maître de conférence de l'Institut Algérien de Pétrole, pour avoir effectué les analyse thermiques différentielles.
- Madame Benaroussi pour l'analyse par microscope électronique à balayage.

Toute ma gratitude va à ma famille, et spécialement à mes parents qui m'ont soutenu tout au long de mes études. Elle va aussi à Madame Talantikite et Soumia, qui ont su m'apporter la détente et la joie durant les périodes de stress et de remises en questions, ainsi qu'à monsieur Hachemi et monsieur Kadour pour leur soutien.

RESUME

Les composés hydrogels et lypogels sont des systèmes absorbants utilisés dans divers domaines, notamment environnemental.

En Algérie, en terme de recherche scientifique, ce domaine reste encore vierge. Vu l'importance de leurs utilisations, nous avons procédé à l'étude de modes d'obtention d'hydrogels et lypogels avec différents monomères et divers amorceurs et réticulants.

Les composés lypogels synthétisés sont caractérisés par leur faible pouvoir absorbant et leur difficulté de désorption. Pour cela nous avons aussi étudié la possibilité de synthétiser un lypogel à base de cellulose et cela, dans le but d'améliorer son pouvoir d'absorption et de désorption.

L'étude que nous avons menée, nous a permis de conclure que les composés hydrogels et lypogels sont obtenus par des procédures simples, néanmoins dans le cas des lipophiles les caractéristiques obtenues restent encore en dessous des objectifs espérés.

Le composé lipophile à base de cellulose synthétisé, présente des propriétés intéressantes comparées à celles à base de méthacrylate de butyle, notamment en ce qui concerne son pouvoir d'absorption et de désorption. Pour cela, il est très intéressant de poursuivre dans l'avenir nos recherches pour l'amélioration et la maîtrise du mode de leur obtention.

ABSTRACT

The compounds hydrogels and lyogels are absorbents systems used in various fields, in particular environmental.

In Algeria, in scientific research topic, this field remains still virgin. Considering the importance of their uses, we proceeded to the study of modes of obtaining hydrogels and lyogels with various monomers and various igniters and crosslinking agents.

The synthesized compounds lyogels are characterized by their weak absorptivity and their difficulty of desorption. For that we also studied the possibility of synthesizing a lyogel containing cellulose and that, with an aim of improving its capacity of absorption and desorption.

The study that we carried out permits us to conclude that the compounds hydrogels and lyogels are obtained by simple procedures; nevertheless in the case of lipophilic compounds the characteristics obtained still remain below the hoped objectives.

The synthesized lipophilic compound containing cellulose, present of the interesting properties compared with those containing methacrylate of butyl, in particular with regard to its capacity of absorption and desorption. For that, it is very interesting to continue in the future our research for the improvement and the control of the mode of their obtaining

ملخص.

الهيدروجينات و اللبيوجالات هم ألياف ماصة تستعمل في العديد من المجالات خاصة منها البيئية. في الجزائر في إطار البحث العلمي يبقى هذا المجال غير مستغل. و نظرا لأهمية استعمالات هذه المواد قمنا بدراسة كيفية الحصول على الهيدروجينات و اللبيوجالات باستعمال مختلف أحاديات البلورة و باستعمال مختلف الروابط.

اللبيوجالات المتحصل عليها تميزت بضعف قدرتها على الامتصاص و صعوبة التخلص من المحلول المستعمل. لهذا قمنا بدراسة إمكانية الحصول على اللبيوجال يتكون أساسا من السليلوز و هذا بهدف تحسين قدرة الامتصاص.

الدراسة التي قمنا بها أمكننا من الاستنتاج بان الهيدروجينات و اللبيوجالات يمكن المتحصل عليهم بطريقة بسيطة ولكن البيوفيلات مميزاتا تبقى تحت الأهداف المرجوة.

البيوفيلات المتحصل عليها بواسطة السليلوز تعطينا خاصيات البيوفيلات ممتازة إذا ما قارناها مع تلك المتحصل عليها بواسطة ميثاكريلات البوتيل وهذا بما يتعلق بالقدرة على الامتصاص. لهذا فانه من الأهمية مكان أن تتابع في المستقبل الأبحاث لتحسين و اتقان طريقة الحصول و إنتاج هذه المواد.

Introduction

Généralité

INTRODUCTION

Durant les deux dernières décennies, les hydrogels ont connu un progrès considérable et leurs utilisations se sont étendues à de nombreux domaines (hygiène et santé, l'agriculture, l'urbanisme etc.).

En effet, au cours des années 1960, la technologie des hydrogels a connu un essor considérable notamment par les travaux de Wichterle et Limvers [1] qui ont permis la mise au point des premières lentilles de contact souples à partir d'un hydrogel à base de poly-méthacrylate d'hydroxyléthyle réticulé.

De même, les lyogels, compte tenu de leur usage dans différents domaines (piège les marées noires) Sont d'une importance certaine pour l'environnement.

En Algérie, à l'heure actuelle, ce domaine reste insuffisamment exploré et l'importance avérée de ces systèmes nous a incité à les étudier plus en détail.

Pour cela, nous avons suivi deux grandes étapes d'intervention à savoir :

- L'étude des modes d'obtention des hydrogels et lyogels à base de divers monomères (acide acrylique, acrylamide, méthacrylate de butyle).
- L'examen de leurs comportements en milieux aqueux.

Différentes études ont été mené concernant la synthèse des lyogels type acrylates, mais on donné lieu à des composés à faible pouvoir absorbant avec absence de désorption, pour ces raisons une approche a été effectuer dans le but d'améliorer leurs propriétés.

Pour atteindre les objectifs assignés, nous avons donc développé en premier lieu une partie théorique renfermant quatre chapitres qui sont :

- Généralité sur les hydrogels.
- Chimie des hydrogels.
- Application des hydrogels.
- Les lyogels

En second lieu, nous avons, mis en place une procédure de travail consistant en la synthèse des polymères concernés, et nous avons travaillé avec quatre types de polymères.

La caractérisation de ces derniers s'est faite en mettant à profit les performances des techniques qui sont les suivantes :

- la spectroscopie infrarouge a transforme de Fourier (FTIR).
- L'analyse enthalpique différentiel (DSC).
- L'analyse thermogravimétrique (ATG).
- La microscopie a balayage électronique (MEB).

Enfin, la dernière partie portera sur la discussion des résultats obtenus.

Partie

1. principes

Chapter 1

Chemical synthesis

Hydrogels

I) NOTION D'HYDROGEL

Les hydrogels sont des réseaux tridimensionnels de polymères qui gonflent dans les solutions tout en maintenant leur intégrité structurale. Le phénomène de gonflement dans l'eau est l'une des propriétés inhérentes des hydrogels. La teneur en eau d'un hydrogel est habituellement supérieure à 20% de son poids total, c'est-à-dire, si un hydrogel sec est mis à gonfler dans l'eau, il absorbe jusqu'à 20 fois son poids en eau. Si celle-ci dépasse 95% de son poids, l'hydrogel s'appelle super absorbant. Les hydrogels secs (souvent appelés xerogels) gonflent en présence de l'eau pour regagner leur forme d'avant le séchage. Contrairement aux polymères hydrosolubles, les hydrogels gonflent dans l'eau sans se solubiliser. Ceci est dû aux réticulations qui connectent les différentes chaînes.

Selon la nature des réticulations qui relient les chaînes polymériques, nous distinguons des hydrogels chimiques et des hydrogels physiques [3].

Les polymères super absorbants les plus généralement disponibles sont des poudres granulaires dures et sèches comme le sable blanc ou comme le sucre de table. Toutefois cette ressemblance cesse quand le polymère super absorbant est mis en contact avec de l'eau ou les solutions aqueuses. En absorbant de l'eau, le polymère super absorbant devient comme une éponge minuscule. Mais cette dernière ne libère pas l'eau emmagasinée dans sa structure quand on appuie dessus avec les doigts. Les matières traditionnelles absorbantes, comme les fibres de cellulose, absorbent jusqu'au 12 g d'eau ou d'autres solutions aqueuses par 1 g de fibres sèches alors que les polymères super absorbants absorbent plus de 1000 g d'eau et plus de 100 g de solution saline par gramme de polymère [4].

II) LA PHYSIQUE DES HYDROGELS

Les absorbants traditionnels, comme par exemple le coton, absorbent les liquides par l'écoulement ou par le mécanisme convecteur. Les super absorbants fonctionnent par le mécanisme de diffusion, qui est un phénomène moléculaire où les molécules se déplacent de façon aléatoire et non organisée en raison de leur énergie thermique.

Selon la théorie de gonflement de Flory [5], l'eau s'insère dans une particule de polymère super absorbant parce que l'activité de l'eau est initialement inférieure au sein de la particule. Pendant que l'eau diffuse dans la particule, le volume de celle-ci augmente et les chaînes polymériques formant le réseau du polymère super absorbant se déplacent, généralement, dans une direction opposée à celle des molécules d'eau, afin que ces dernières puissent pénétrer dans le réseau. Par conséquent, les chaînes polymériques de l'hydrogel étant connectées entre elles, exigent plus de temps par rapport à un déplacement individuel des segments polymériques. Le mouvement lent du polymère est un phénomène principal qui limite sa vitesse de gonflement [4].

III) HYDROGELS POLYELECTROLYTES ET NON POLYELECTROLYTES

On peut distinguer deux classes de polymères absorbants : les polymères non ioniques et les polymères ioniques [6]. Les polymères non ioniques absorbent l'eau et les fluides aqueux quand l'entropie du mélange est favorable [4].

Un polymère est hydrosoluble en raison de son aptitude à former des liaisons hydrogène entre l'eau et les groupements hydrophiles portés par celui-ci [7]. Les polymères hydrosolubles se différencient des polymères absorbants par

la présence des réticulations dans la structure moléculaire de ces derniers. En effet, ces réticulations connectent les chaînes polymériques et peuvent changer les propriétés des polymères absorbants, tels que le taux de gonflement, propriétés mécaniques, perméabilités....

Dans le cas des super absorbants oniques, en plus de l'entropie qui doit être favorable, le gonflement est aussi régit par les forces répulsives coulombiennes qui s'exercent entre les charges identiques portées par la chaîne polymérique (schéma 1) [4].

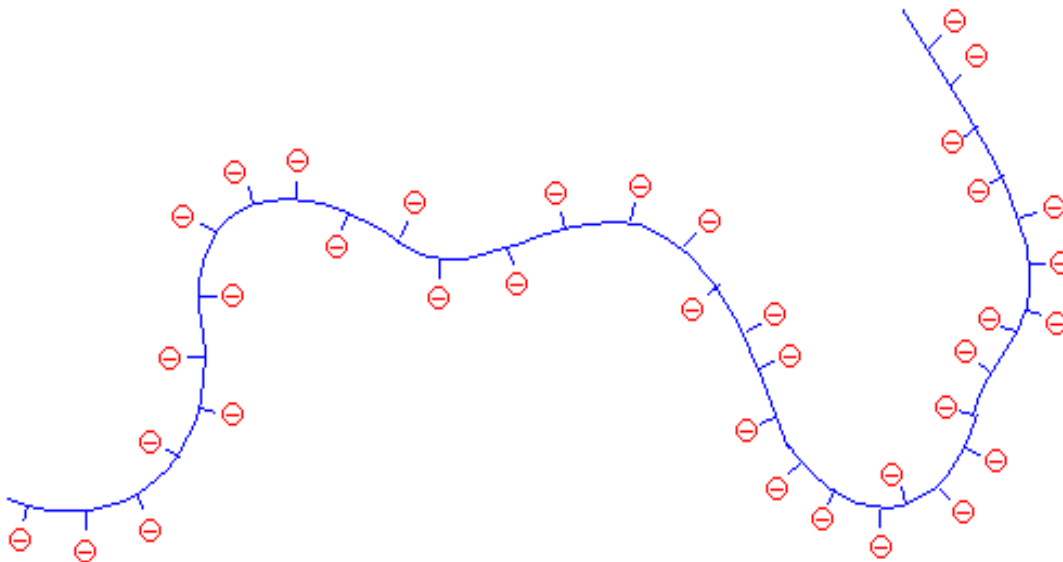


Schéma 1 : Exlansion de la chaîne sous l'effet des forces répulsives

La présence des ions sur les chaînes polymériques augmente l'absorption car le caractère hydrophile de ces premiers est plus important que celui des groupements fonctionnels non ioniques. Les ions qui sont fixés le long des chaînes polymériques se repoussent et tendent à rendre la chaîne du polymère

sous la forme bâtonnet, par conséquent la chaîne figée occupe un volume plus grand. En plus des charges identiques portées par les chaînes polymériques, on note l'existence de contre-ions fortement solvatés qui assurent l'électroneutralité du système. Leur grand nombre dans le système entraîne une grande pression osmotique et donc un gonflement plus important [4].

IV) TYPES DE RETICULATION

Nous distinguons deux types de réticulations à savoir, réticulation covalente et réticulation physique [8].

VI-1) RETICULATIONS COVALENTES

Elles se forment selon deux processus :

Soit par copolymérisation du monomère principal avec des monomères fonctionnels (agents de réticulation) suivant une polymérisation radicalaire.

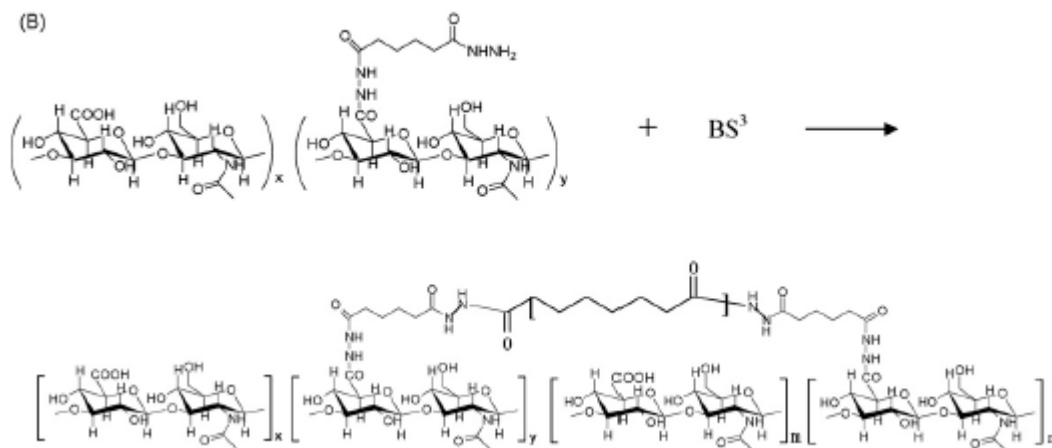


Schéma 2 : réticulation chimique de l'acide adipique d'hydrazide-g-l'acide hyaluronique avec BS3 (agent réticulant).

Soit par une réaction de condensation entre les chaînes polymériques portant des groupements acides carboxyliques et les réactifs polyfonctionnels [9]. Ce type de réticulation est analogue à la vulcanisation des caoutchoucs [10]. ~~Autre exemple, la réaction~~ de condensation utilisée dans les polymères super absorbants est ~~la réaction de l'acide carboxylique avec l'éthylène glycol ou le~~ glycérol [7].

VI-2) RETICULATIONS PHYSIQUES

Ce sont des réticulations qui connectent les chaînes polymériques par des ponts hydrogène, des interactions ioniques, des interactions hydrophobiques et les forces de Van Der Waals. L'inconvénient principal de telles réticulations est qu'elles peuvent être détruites par simple chauffage [8,11].

VII) LES DIFFERENTS TYPES D'HYDROGELS

Plusieurs paramètres sont responsables du gonflement de l'hydrogel, mis à part les ions, le poids moléculaire des chaînes polymériques devrait être élevé pour que l'absorption soit optimale. Celui-ci dépend de la structure, de la réactivité des monomères et des conditions opératoires. D'autre part, la masse de l'unité du monomère ainsi que son caractère de solvation influent sur l'absorption.

Voici quelques exemples des polymères hydrogels :

VII-1) LES POLYACRYLAMIDES

Les Polyacrylamides, polymères hydrosolubles, ont été réticulés par de nombreuses méthodes pour former des polymères absorbants. Ces derniers sont préparés par une réticulation catalytique de Polyacrylamide (PAAM) hydrolysé ou bien par copolymérisation de l'acrylamide (AM) avec un monomère

divinylique [12-14]. À moins que certaines des fonctions amide soient hydrolysées aux carboxylates anioniques, le polymère est non ionique. L'acrylamide est l'un des rares monomères qui peut être facilement polymérisé au poids moléculaire extrêmement grand (10 millions g/mol) [6], qui est un avantage pour préparer les polymères absorbants.

Par copolymérisation avec le NN-méthylène-bisacrylamide, [15,16] monomère tétravalent, l'acrylamide donne un polymère tr utilisé comme polymère super absorbant ainsi que pour l'étranchéification des constructions souterraines [17].

VII-2) LES POLY(ALCOOL DE VINYL)

Ces gels ont été intensivement étudiés en tant que polymères absorbants. Ils sont préparés en faisant réagir l'acétate de vinyle pour former le poly(acétate de vinyle), en transestérifiant le poly(acétate de vinyle) au poly(alcool de vinyle), et en réagissant finalement avec un réticulant tel que l'acide polycarboxylique (formant des réticulations d'ester). Le poly(alcool de vinyle) est limité aux poids moléculaires pratiques d'environ 700.000 g/mol en raison des réactions de transfert des chaînes au monomère, de plus le polymère peut être fortement cristallin (selon la fraction molaire des groupes hydroxyle). Ces deux phénomènes limitent le gonflement [4].

VII-3) LES POLY(ACIDE ACRYLIQUE)

Le poly(acide acrylique) partiellement neutralisé sous forme réticulé est le polymère super absorbant le plus utilisé [7,18]. Quelques copolymères greffés et partiellement neutralisés sont également employés, comme l'amidon-g-

poly(acide acrylique) partiellement neutralisé et le poly(alcool de vinyle)-g-poly(acide acrylique) [4].

VII-4) LES SUPER SLURPER

Un autre type d'hydrogel qui est bien connu, c'est les super slurper qui ont été développés en 1970 dans les laboratoires du département d'agronomie aux Etats Unis. Le polymère a été synthétisé par greffage de l'acrylonitrile à l'amidon, les groupements nitriles pendants aux chaînes polymériques sont hydrolysés en groupements carboxyliques et carboxamides. Les super slurper ont été utilisés comme produits de substitution des super absorbants synthétiques [4].

VII-5) LES HYDROGELS NATURELS

La carboxyméthylcellulose de sodium (NaCMC) et l'acide alginique sont les précurseurs de la classe des polymères ioniques qui sont basés sur les polysaccharides naturels. D'autres polysaccharides ioniques incluent les carraghénanes (des algues), les pectines, et le xanthane (du procédé de fermentation microbien). Ces polymères sont également super absorbants une fois réticulés [4].

Chapitre II

La Chimie des

Hydrogènes

I) INTRODUCTION

Les hydrogels peuvent être préparés par différentes méthodes, soit à partir des monomères soit à partir des polymères. Les monomères sont polymérisés en présence des agents de réticulation pour former des hydrogels réticulés par une liaison covalente (gels chimiques). D'autre part, des polymères hydrosolubles peuvent être réticulés pour donner des hydrogels. La réticulation peut être covalente ou non covalente. Les hydrogels réticulés par des liaisons non covalentes sont connus en tant que gels physiques. Dans ces derniers, les chaînes polymériques s'associent pour former des zones de jonction par de diverses interactions telles que l'interaction hydrophobe, la liaison d'hydrogène ou l'association ionique. Il est à noter que, la polymérisation radicalaire est la plus employée dans la préparation des hydrogels [3].

II) LA PREPARATION DES HYDROGELS

Les hydrogels et les Super absorbants sont préparés par polymérisation radicalaire (en solution ou en suspension) de monomères hydrosolubles ou de leurs sels, en présence d'un agent de réticulation. A titre d'exemple la réaction de polymérisation du poly (acrylate de sodium) représentée par le schéma 3 [7].

Les conditions de synthèse de la polymérisation en solution et de la polymérisation en suspension, sont presque similaires à savoir, les concentrations de monomère et de l'agent réticulant, le type et la concentration d'initiateur, les modificateurs de polymérisation, les réactivités relatives des monomères, la cinétique de la polymérisation, et la température de la réaction.

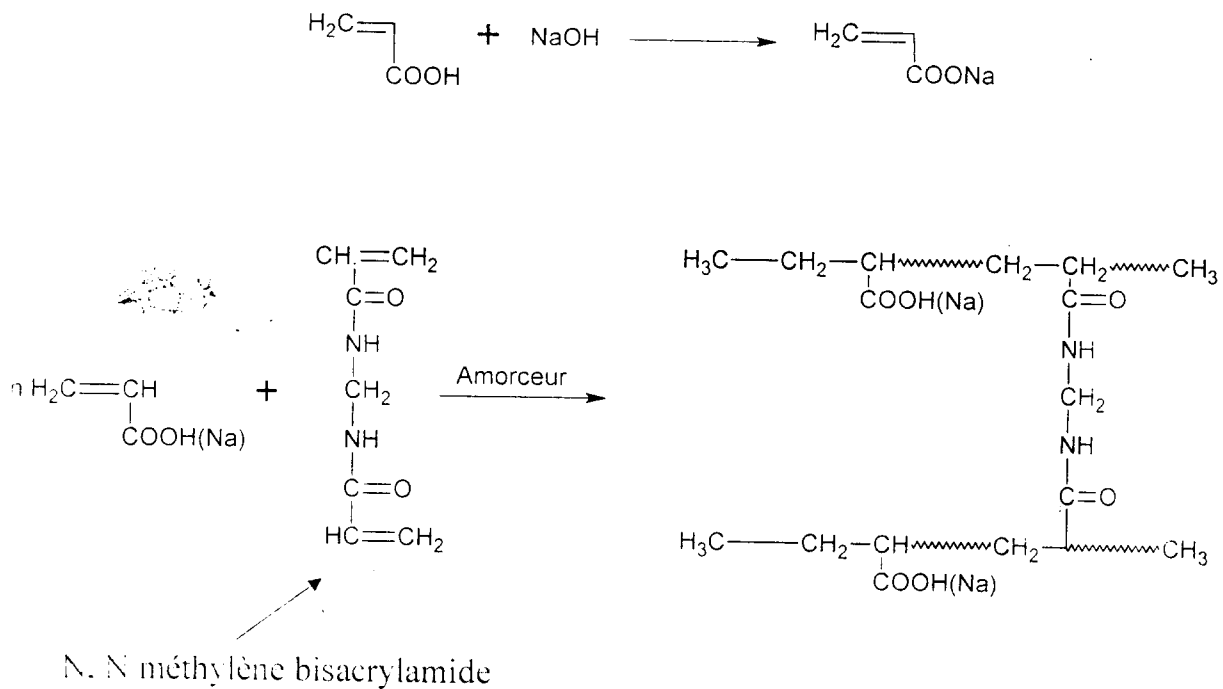


Schéma 3 : Réaction de polymérisation radicalaire du poly(acrylate de sodium)

II-1) LES MONOMERES

Dans l'un ou l'autre des processus (solution ou suspension), les monomères sont dissous dans le solvant à des concentrations de 20-40 % en poids. La polymérisation est amorcée par des radicaux libres présents dans la phase aqueuse. Les monomères sont polymérisés sous la forme acide (pH= 2-4) ou en tant que sels partiellement neutralisés (pH= 5-7). Des bases peu coûteuses, telles que l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium, sont employées en tant qu'agents neutralisants [4].

II-2) LES AMORCEURS

Plusieurs types de radicaux libres peuvent être employés tels que, les amorceurs thermiquement décomposables, les systèmes redox et les amorceurs photochimiques.

II-2-a) Les systèmes redox :

Utilisés pour les copolymérisations de réticulation incluant des couples de persulfate/bisulfite, de persulfate/de thiosulfate, de persulfate/ascorbate, et de peroxyde d'hydrogène /ascorbate.

II-2-b) Les amorceurs thermiques :

Incluent les persulfates, l'acide 2,2-azobis (4-cyanopentanoïque), 2,2-azobis (2-amidino-propane)-dihydrochloride, l'azobis isobutyronitrile (AIBN) et le peroxyde de benzoyle.

II-2-c) Les amorceurs photochimiques :

Ces initiateurs sensibles au rayonnement UV comportent un groupement chromophore à base de benzoyle, qui donne une bonne absorption dans la gamme des longueurs d'onde ultraviolettes et une bonne réactivité photochimique [5].

II-3) Les agents de réticulation

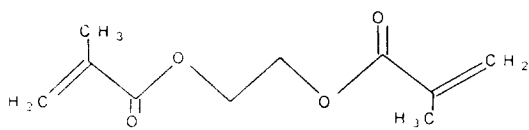
Pour synthétiser un polymère hydrosoluble réticulé avec un rapport de réticulation désiré, des monomères multifonctionnels appelés agents de réticulation sont utilisés. Bien que leur concentration soit inférieure ou égale à

0.5 mol %, les natures chimique et physique de l'agent réticulant jouent un rôle déterminant dans les propriétés des polymères super absorbants.

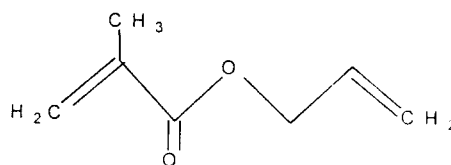
Le méthylènebisacrylamide est l'agent de réticulation le plus généralement utilisé. On peut également employer des monomères, possédant des groupements OH comme l'hexaméthylacétate, l'hexaéthylacétate et le glycérol qui peuvent réagir avec des groupements COOH dans l'acide acrylique par une réaction d'estérification pour former le réseau [7].

Il est à noter, que la quantité de l'agent réticulant utilisée joue un rôle important d'une part, dans la modification des propriétés des polymères super absorbants (qui sont le gonflement et les propriétés mécaniques) et d'autres part, dans l'obtention de la quantité de polymère soluble formé pendant la polymérisation.

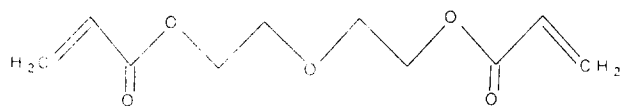
Les principaux réticulants utilisés dans la copolymérisation sont donnés dans le schéma 4 [4,17].



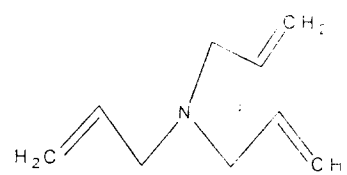
Ethylène glycol diméthacrylate



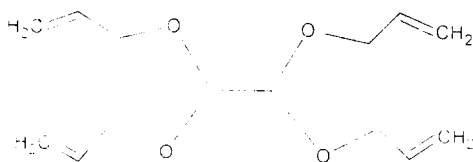
Allylméthacrylate



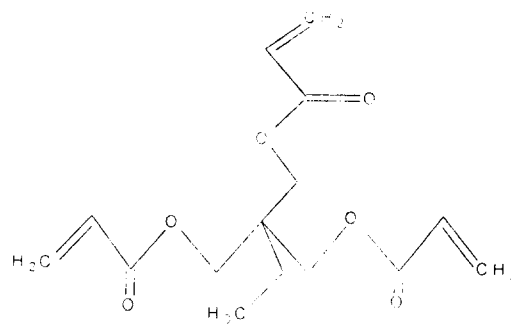
Diéthylène glycol diacrylate



Triallylamine



Tetraallyloxyethane

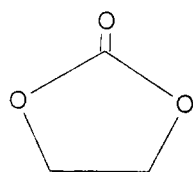


1,1,1-triméthylpropane triacrylate

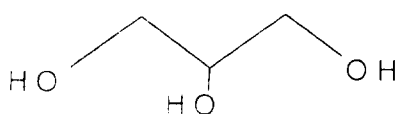
Schéma 4 : Les différents types d'agents réticulant utilisés dans la copolymérisation.

D'autres agents réticulants utilisés comme agents traitants de la surface du gel (post-curing reaction), sont des molécules multifonctionnelles qui subissent une réaction thermique avec les groupements carboxyliques portés par des chaînes polyacrylates. Le schéma 5 donne quelques exemples d'agents réticulants traitants [20].

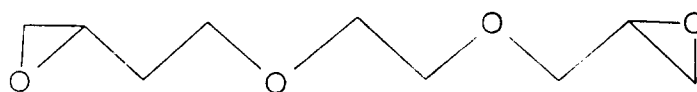
L'intérêt tiré de l'emploi de ces agents réticulants, est d'augmenter la densité de réticulation à la surface du gel afin d'améliorer ses propriétés mécaniques.



Ethylene carbonate



Glycerol



Ethylene glycol diglycidyl ether

Schéma 5 : Agents réticulants traitant de la surface du gel.

II) MECANISME ET PROCEDES DE LA POLYMERISATION DES HYDROGELS

II-1) MECANISME DE LA POLYMERISATION RADICALAIRE [10, 21, 22]

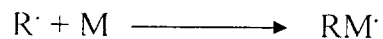
La polymérisation radicalaire comprend trois étapes: l'amorçage, la propagation et la terminaison

II-1-1) L'amorçage

Les amorceurs principaux d'une polymérisation radicalaire sont les peroxydes ou les diazènes qui sont thermiquement décomposables pour donner les radicaux.

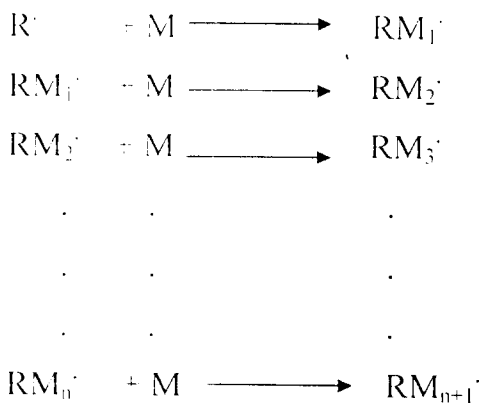


Ces radicaux sont ajoutés aux molécules de monomères pour former des centres actifs.



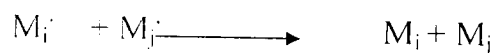
II-1-2) La propagation

La propagation est l'étape principale de la polymérisation dans laquelle les monomères s'ajoutent successivement sur les centres actifs



II-1-3) La terminaison

La terminaison selon les conditions expérimentales peut se faire selon deux voies :

a) La terminaison par recombinaison des radicaux**b) La terminaison par dismutation****II-2) LES PROCÉDES DE POLYMERISATION RADICALAIRE****II-2-1) La polymérisation en solution**

Dans la polymérisation en solution les monomères sont dissous dans l'eau (ou bien dans un autre solvant commun au monomère et au polymère) à une concentration variant de 10-70 % en présence des amorceurs radicalaires. L'utilisation de la polymérisation en solution est très répandue, car le polymère obtenu a un poids moléculaire élevé [12, 13, 23]

Comme la polymérisation en solution est une réaction exothermique (55-95KJ.mol), il est nécessaire de contrôler le taux de conversion du monomère en polymère. Pour cela, il faut éviter que le mélange réactionnel devienne trop visqueux [7].

II-2-2) La polymérisation en suspension [3]

La polymérisation en suspension est un procédé hétérogène permettant la production de polymères commerciaux tels que, le PVC, le polystyrène, les copolymères styrène-acrylonitrile et les polymères absorbants.

La polymérisation en suspension est également connue comme la polymérisation des perles parce que des particules douces et sphériques produites sont suspendues dans une phase aqueuse.

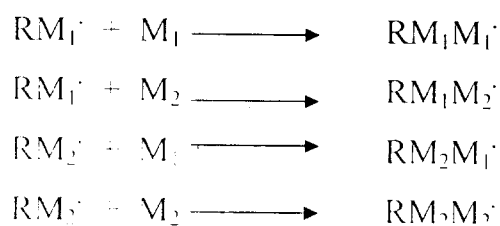
L'avantage de cette polymérisation est de produire des polymères de plus grand degré de pureté qui peuvent être facilement séparés du milieu aqueux par filtration ou centrifugation.

Dans ce processus, le monomère se présente sous forme de gouttelettes dans une phase aqueuse. La polymérisation a lieu dans les gouttelettes organiques par un mécanisme radicalaire. Les amorceurs sont habituellement solubles dans le monomère. Dans certains cas, deux initiateurs qui se décomposent à des températures différentes sont employés pour réduire la quantité de monomère dans les perles.

D'autre part, des agents de suspension sont employés pour empêcher la coalescence des particules pendant la réaction. La présence de ces premiers est en particulier cruciale autour de la conversion 20-35% où les gouttelettes deviennent collantes (mélange viscoélastique de monomère et polymère) et peuvent facilement agglomérer lors du contact.

III) Réticulation par copolymérisation radicalaire

Il nous a paru tout d'abord intéressant de donner un bref aperçu sur la copolymérisation en général. En effet, le modèle de Marie Lewis [24] utilisé pour ce type de réaction fait intervenir des centres actifs provenant de deux ou plusieurs monomères. Les mécanismes des réactions de propagation de la chaîne macromoléculaire, sont encore mal connus. Leur importance est très grande, car ils conditionnent la structure et les propriétés du polymère obtenu, en raison des différents types d'enchaînements isomères possibles.



➤ La réticulation par copolymérisation radicalaire est utilisée dans la synthèse des hydrogels. En effet, dans ces réactions on a d'abord formation de radicaux libres R résultant des molécules d'amorceur par décomposition thermique ou par action de la lumière. L'addition de ces radicaux sur le monomère produit un nouveau radical libre. d'autres molécules de monomères s'ajoutent sur ce radical avec formation de nouveaux radicaux [25].

A titre d'exemple, la réticulation par copolymérisation radicalaire de l'acide acrylique avec un monomère divinyle.

- Les radicaux polymériques rencontrent les agents de réticulation et se copolymérisent avec les groupements vinyliques de l'agent réticulant.

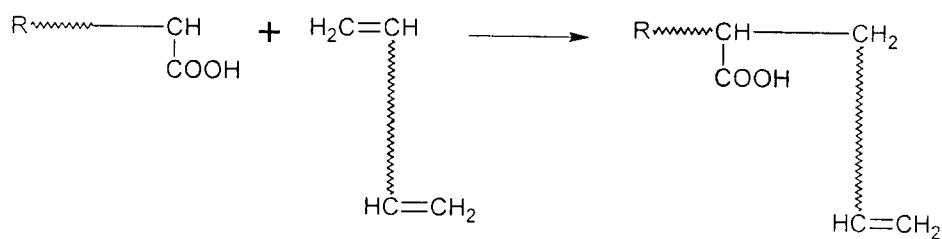


Schéma 6 : la copolymérisation de l'acide acrylique et l'agent réticulant divinyle.

- La formation de réticulation entre les chaînes primaires de copolymère a lieu quand l'autre groupement vinylique de l'agent réticulant est polymérisé.

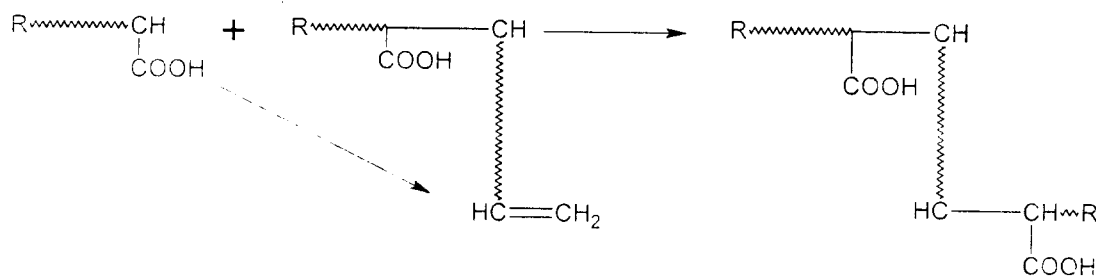


Schéma 7 : formation des réticulations entre les chaînes principales du polymère.

Les chaînes principales se lient entre elles et le réseau tridimensionnel se forme (schéma 8).

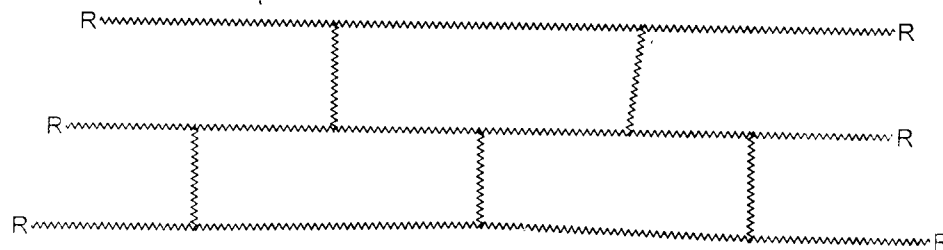


Schéma 8 : la formation du réseau tridimensionnel.

VI) TRAITEMENT CHIMIQUE DE LA SURFACE DE GEL

Ce traitement est similaire à la vulcanisation des caoutchoucs. Un agent réticulant au moins bi-fonctionnel, est d'abord mélangé aux chaînes préformées de polymère. Le greffage de l'agent réticulant sur les groupements fonctionnels présents sur les chaînes polymériques est accompli généralement par un chauffage à haute température.

Deux classes d'agent de réticulation utilisés pour le traitement des surfaces des gels pour la fabrication des super absorbants, sont les agents de réticulation ioniques et les agents de réticulation covalents. Une implication importante de cette réaction dans le cas de la fabrication des absorbants est la possibilité d'augmenter la densité de réticulation près des surfaces des particules de gel [20]. Il est possible que les produits commerciaux soient réticulés par la copolymérisation et traités, par la suite, avec les agents de réticulation ioniques ou covalents pour augmenter la densité de réticulation sur la surface des particules de gel.

IIV-1) LA RETICULATION IONIQUE

Le traitement des surfaces ioniques se déroule essentiellement à la température ambiante où la réticulation se produit principalement sur la surface du gel. Les cations polyvalents peuvent s'associer à plus d'un groupement carboxylique pendant au dessus des chaînes, formant au moins une réticulation passagère. Les ions de calcium sont un exemple de ces cations polyvalents [4].

IV-2) L'ESTERIFICATION DE L'ACIDE CARBOXYLIQUE

L'estérification de l'acide carboxylique pendant aux chaînes polymériques est une autre stratégie de traitement des surfaces des gels (schéma 9).

Cette réaction doit être faite à une température élevée. L'exemple d'agent utilisé dans cette réaction est le glycérol dissout dans l'isopropanol. Ce mélange ajouté au particules du gel sec augmente l'uniformité de distribution de l'agent réticulant au particule du gel et ensuite chauffé à une température de 200°C pendant quelques minutes [26].

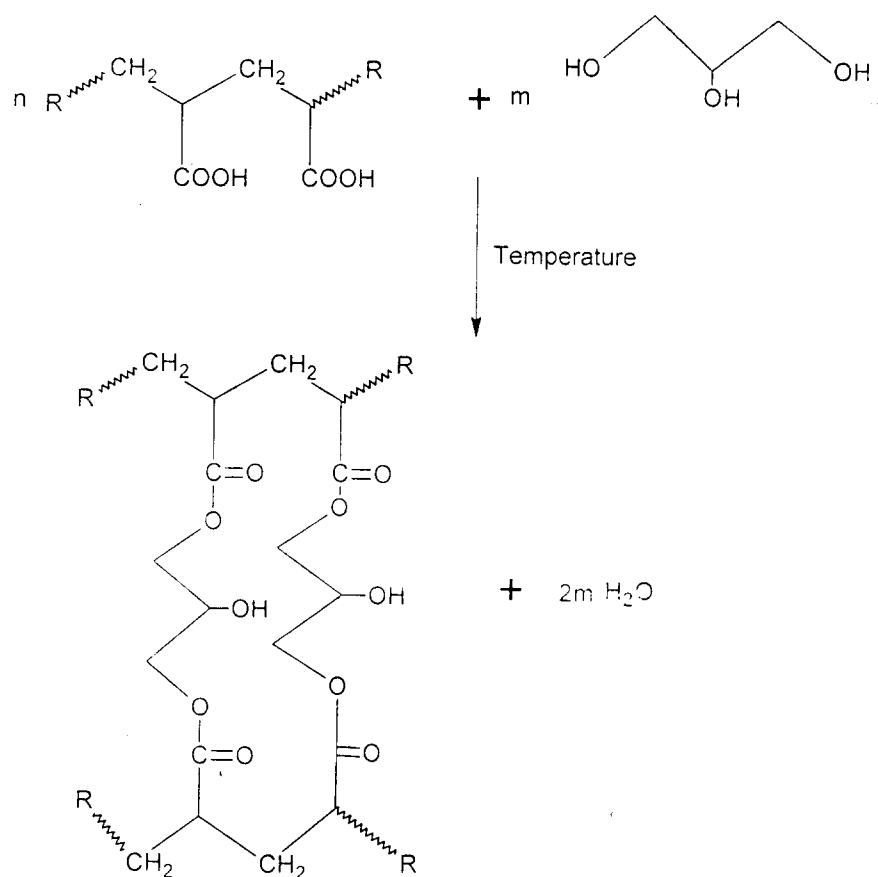


Schéma 9 : L'estérification des groupements acides présents sur les chaînes de polymères en présence du glycérol.

Chapitre III

Les Applications des Hydrogels

I) INTRODUCTION

Les polymères absorbants possèdent un certain nombre d'attributs qui les rendent attrayants dans différentes applications. Les polymères absorbants ont supplanté une grande partie des absorbants traditionnels dans les couches-culottes infantiles et ont apporté des améliorations significatives dans la production des produits d'hygiène féminins et des produits d'hygiène et d'adulte en raison de leurs grandes absorptions de l'eau. Cette propriété de base « l'absorption d'eau » a suggéré l'utilisation des polymères super absorbants dans plusieurs autres applications, y compris les serviettes en papier, les éponges chirurgicales, les plateaux de viande, les nattes jetables pour les pontes extérieures et les salles de bains, et pour les bandages et les pansements.

La capacité des gels gonflés de libérer l'eau aux environnements non air vapeur a été également utilisée par exemple, en tant que produits de contrôle d'infiltration pour les réservoirs d'eau dans le sol.

Le polymère super absorbant peut également être employé pour libérer les substances hydrosolubles contenu dans le réseau de polymère dans les environnements comme solution. Par exemple, des produits pharmaceutiques et des engrais peuvent être incorporés aux polymères super absorbants pour contrôler le dégagement de ces produits.

La nature molle et caoutchouteuse peut également être utilisée pour donner des propriétés de scellement aux produits qui sont en contact avec l'eau ou les solutions aqueuses, par exemple, les fils et les câbles souterrains.

II) COUCHES-CULOTTES INFANTILES

Une couche-culotte se compose d'un noyau absorbant qui est entouré par une feuille intérieure renforcée et une feuille extérieure imperméable (PE). La feuille supérieure, qui est à côté de la peau du bébé aide et maintient le noyau

absorbant particulièrement quand le noyau est humide et facile à enlever. La feuille supérieure doit permettre à l'urine de la traverser et de ne pas permettre au liquide de rester près de la peau du bébé. Habituellement elle est faite d'une substance poreuse et hydrophobe, par exemple : de polyester ou de polypropylène non tissé. La feuille extérieure doit garder les vêtements du bébé secs, elle est faite d'une substance non poreuse et hydrophobe par exemple le film de polyéthylène. Le noyau absorbant prend le liquide, le distribue aux régions distales du noyau et tient le liquide sous pression du bébé.

Le stockage du liquide dans la couche-culotte a été révolutionné par l'utilisation des polymères super absorbants.

Par la suite, cette idée s'est propagée avec des fabricants de couches-culottes en raison de la conservation supérieure du liquide du polymère super absorbant. Les polymères Super absorbant absorbent et maintiennent sous une légère pression mécanique (1-5 KPa, dans la couche-culotte), environ 30 fois leur poids en urine. Le gel gonflé tient le liquide dans un état plein et caoutchouteux et empêche le liquide de fuir sur la peau du bébé et les vêtements. Dans la couche-culotte, le polymère est mélangé à 1-10 fois sa masse de duvet ou de cellulose (fibre en bois traitée) pour composer le noyau absorbant. Les noyaux contenant des super absorbants peuvent absorber le même volume de liquide aqueux comme plus grand volume de duvet [4].

III) APPLICATION AGRICOLES ET HORTICOLES

Les supers absorbants peuvent également aider à conserver l'eau dans une variété d'application agricole et horticole. Ils sont principalement employés comme des paillis pour aider le sol à maintenir l'humidité. Une comparaison de l'efficacité de conservation d'eau, par l'aide traditionnelle (coulée) et les polymères super absorbants, montre une excellente conservation d'eau par les

deux matériaux mais une diminution de la capacité de conservation d'eau est prévu pour les super absorbants lorsque la salinité de l'eau augmente [28].

Comme additifs de sol, les polymères sont mélangés à une concentration d'environ 0.1% en poids. Au dessous de cette concentration, le sol devient trop spongieux et mou et entièrement saturé avec de l'eau si beaucoup plus de polymère est employé. Des sols qui reçoivent peu de précipitations, ou qui sont trop poreux pour tenir l'humidité dans la zone des racines, peuvent être améliorés en ajoutant les polymères super absorbants.

Le mélange de sol résultant maintient l'humidité et les plantes vivent plus longtemps après germination. Dans les sols d'argiles, les polymères super absorbants augmentent le contenu d'air quand le polymère gonfle et se contracte pendant le cycle de l'absorption et de l'évaporation de l'humidité du sol, lors que les conditions ne sont pas très humide [29].

IV) DIFFUSION CONTROLÉE

Le polymère Super absorbant peut également être employé pour contrôler la diffusion des substances qui sont initialement dissoutes ou emprisonnées dans la phase de polymère, telle que des pesticides, des engrais et des médicaments pharmaceutiques. Quand l'absorption de l'eau par le polymère super absorbant est provoquée par des activités inégales de l'eau à l'intérieur du gel par rapport à la phase liquide externe, les substances qui sont au début à une activité élevée dans le polymère entendent de la partance vers les environnements [30].

Nombreux polymères absorbants de l'eau partagent cette caractéristique essentielle pour la diffusion contrôlée en gonflant, mais les polymères super absorbants possèdent d'autres propriétés.

Le gonflement de l'acide poly(acrylique) et de tout autre polymère acide ou basique dépend du pH et de la concentration ionique du milieu de l'environnement. Le changement dans le pH ou dans la concentration ionique peut servir de commutateurs à la diffusion contrôlée [31]. La densité de la réticulation affecte

également l'ampleur du gonflement et elle est employée pour évaluer les caractéristiques de la diffusion des polymères [20]. Pour préparer ces gels, habituellement le polymère est d'abord préparé. Ensuite, la substance active est ajoutée au polymère en gonflant celui-ci dans une solution contenant cette dernière. Enfin le gel imbibé est séché.

La substance active ajoutée à la polymérisation peut affecter le cours de cette opération, ou changer la substance active, dont l'une ou l'autre est indispensable.

5- MATERIEL ELECTRONIQUES ET CABLAGE

La propriété de gonflement des super absorbants est également appliquée pour protéger des câbles de communication contre les dommages de l'eau. L'eau disjointe dégrade la performance des câbles de fibre optiques de communication et des câbles de transmission d'énergie. Les bandes bloquant l'eau empêchent l'intrusion de l'eau dans les câbles. La bande bloquant l'eau peut être faite en mélangeant un polymère super absorbant à un autre polymère et puis en écartant le mélange sur des fibres optiques. Alternativement le super absorbant est mélangé à un caoutchouc tel que le caoutchouc butylique et les solvants. Il est alors enduit sur une bande de polyester. La bande est enroulée autour du câble sous la baine de protection. N'importe quelle eau qui pénètre la bâche du câble rencontre la bande. La bande absorbante de l'eau et gonfle le polymère super absorbant pour souffler la fente ou la perforation en matériel de bâche. Puisque des câbles optiques sont exposés aux eaux souterraines et à l'eau de mer, et que les câbles optiques les super absorbants contenant les groupements fonctionnels de sulfonates sont préférés à ceux contenant des groupes acide carboxylique [4].

6- CONDITIONNEMENT DES ALIMENTS

Le polymère super absorbant est également utilisé dans des systèmes de conditionnement des aliments. Le polymère super absorbant absorbe le jus et l'eau des nourritures fraîches comme le poulet cru, les mollusques et crustacés, et d'autres viandes ou des aliments surgelés pendant qu'ils dégèlent. Les gels super absorbant de polymère peuvent également être employés pour le refroidissement sec. Le gel gonfle par l'air contenu dans un sachet en polyéthylène qui est employé pour conserver les nouritures périssables. Pendant que le gel dégèle, il maintient l'eau et garde la forme du produit alimentaire. Des feuilles de refroidissement peuvent également être réalisées en imbibant une feuille non-tissée de polyester dans une solution d'acide chlorhydrique partiellement neutralisée contenant le réticulant et en polymérisant le polymère absorbant directement sur l'enchaînement des fibre. Si un thermosensible est ajouté au gel, le changement de température de la feuille de empêche le gel de survivre à sa utilisation. Ce serait utile dans le stockage de nourriture, pour l'emballage au froid et le transport des tissus et des spécimens médicaux.

Chapitre III

102

Annexe

I) INTRODUCTION

Les lyogels sont des réseaux tridimensionnels de polymères qui absorbent et encapsulent les hydrocarbures comme le kérosène, le gazoline, le pétrole brut, le pétrole transformé, et autres produits chimiques comme les solvants non polaires (le benzène et le xylène).

Les lyogels gonflent dans les hydrocarbures pour la même raison que les molécules hydrophobes de polymères dissous dans les solvants non polaires. Les chaînes polymériques qui composent le réseau ne se dissolvent pas dans les solvants non polaires parce qu'elles sont reliées entre elles par des liaisons covalentes ou non covalentes (des réticulations).

Les lyogels ressemblent dans leur structure et forme (types de réticulation, types d'amorceurs, procédés de polymérisation) aux hydrogels, mais diffèrent dans leurs fonctions et applications.

II) LES TYPES DE POLYMERES LYPOGELS

Il est connu que les monomères de type acrylate ayant une longue chaîne alkylique ont une bonne affinité avec les huiles et les solvants non polaires. Les polymères méthacrylates avec une longue chaîne alkylique ont attiré les chercheurs parce qu'ils ont montré des différentes applications surtout comme modificateurs de la rhéologie des lubrifiants [33].

Selon la théorie du gonflement de Flory, l'absorption des liquides est un processus où la molécule de liquide pénètre continuellement dans le réseau polymérique et le gonfle. Pendant que le liquide diffuse dans le réseau, le volume de celui-ci augmente. Le gonflement est affecté par deux facteurs opposés : l'affinité résine-liquide et la force des liens qui forment le réseau tridimensionnel [11].

III) La cellulose [34]

La cellulose est la molécule organique naturelle la plus abondante. En effet, ce polymère constitue la structure principale de nombreux végétaux avec une teneur variant de 15% à 99% (tableau 1). Notant que tous ces végétaux ont une absorption des liquides variante selon le pourcentage de la cellulose qui les construits.

Tableau 1

Espèce végétale	Teneur en cellulose (en pourcentage de la matière sèche)
Coton	95-99
Lin	70-75
Bambou, bouleau (bois), blé (paille)	40-50
Maïs	17-20

La cellulose est une macromolécule à très longue chaîne stéréorégulière formée de maillons de glucose. Le nombre de ces maillons ou degré de polymérisation varie suivant l'origine de la cellulose. Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline. Ce polymère est renouvelable et, de ce fait, présente un grand intérêt du point de vue industriel. En effet, un grand nombre de textiles (coton, chanvre, jute, lin...) sont composés de ces fibres et le papier est constitué essentiellement de cellulose. Dans la nature, la cellulose est souvent combinée à la lignine.

La cellulose est un polysaccharide de la série des β -D-glucanes. Son motif répétitif est le cellobiose.

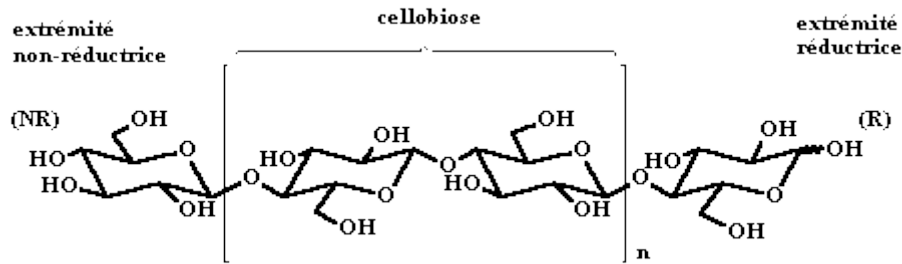


Schéma 8: Représentation de la chaîne de cellulose.

III-1) Modifications chimiques de la cellulose

si on souhaite modifier la cellulose chimiquement, on doit d'abord rompre les liaisons hydrogène intra et intermoléculaires par un traitement préalable dans un système de solvant (le plus souvent chlorure de lithium/NN-Diméthylacétamide ou l'utilisation d'une grande source d'énergie (activation micro-onde).

Les dérivés de la cellulose jouent un rôle capital dans bon nombre de domaines industriels (textiles, peintures, vernis ...) ainsi que dans la recherche, notamment en chimie organique (phases stationnaires chirales pour chromatographie, bases de Schiff...). On peut diviser les modifications de la cellulose en deux grandes classes :

- Les modifications du squelette de la cellulose.
- Les greffages de groupements sur les fonctions hydroxyles de la cellulose.

L'estérification de la cellulose peut être divisée en deux parties : l'estérification par des acides carboxyliques que nous étudierons dans le paragraphe suivant et l'estérification par des acides inorganiques tels que : l'acide nitrique, l'acide nitreux, l'acide sulfurique et l'acide phosphorique.

Enfin, la littérature fait une part importante aux esters carboxyliques de cellulose en raison de leurs nombreuses applications.

III-2) LA SYNTHÈSE ET LES PROPRIÉTÉS DES ESTERS CARBOXYLIQUES DE CELLULOSE

Les méthodes d'obtention d'esters sont extrêmement nombreuses. Un schéma général est représenté sur le schéma 10.

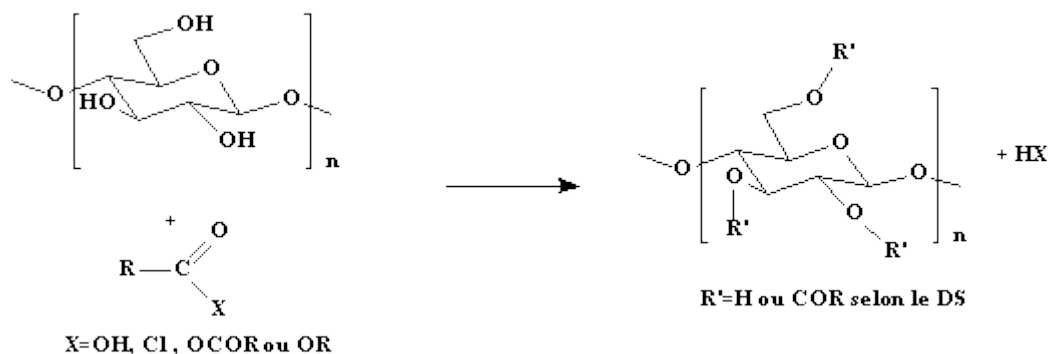


Schéma 9: Schéma général de la synthèse des esters de cellulose.

iii-2-1) Les Propriétés des esters de cellulose

La solubilité des esters de cellulose varie avec la longueur de la chaîne et avec le degré de substitution (DS). Une étude a été menée sur des acétates de cellulose de différents DS. Cette étude montre que les acétates de cellulose sont solubles dans le DMSO à condition que leur DS soit supérieur à 1 et sont toujours insolubles dans le THF et le chloroforme.

Les esters de l'acide laurique fortement substitués ($\text{DS} > 1,5$) sont solubles dans la pyridine, le THF et le chloroforme.

La température de transition vitreuse des triesters de cellulose varie de 100°C pour les triacétates à 70°C pour les tristéarates. La température de fusion des esters de cellulose de fort DS diminue de 300°C à 100°C pour des longueurs de chaîne de deux à six carbones puis remonte légèrement jusqu'à 120°C pour le stéarate. La température de dégradation des propionates de cellulose se situe à 230°C . Les esters gras (entre les laurates et les eicosanoates), eux, se dégradent aux alentours de 210°C . Ces résultats montrent que les esters gras de cellulose

peuvent être thermoformables car leurs températures de dégradation sont supérieures à leurs températures de fusion.

Des études sur la biodégradation enzymatique des esters de cellulose montrent une forte biodégradabilité pour les faibles DS, quelle que soit la longueur de la chaîne (aux environs de 80%). Elle diminue ensuite rapidement avec l'augmentation du DS et est nulle lorsque le DS atteint 2 pour les acétates, 1,7 pour les propionates, 0,3 pour les laurates et 0,2 pour les myristates. Cependant de meilleurs résultats peuvent être obtenus en utilisant directement un microorganisme.

III-3) LA RETICULATION DE LA CELLULOSE

Différent systèmes sont utilisés pour la réticulation de la cellulose. N-méthylol contenant de formaldéhyde [37] et le pentoxide de phosphore[38] sont des agents réticulants de la cellulose. Les acides polycarboxyliques sont aussi utilisés [39].

Pour pouvoir atteindre les objectifs fixés; nous allons présenter dans un premier lieu, dans la partie expérimentale, les différents produits chimiques utilisés, et procédé à l'expérimentation au cours de laquelle on effectue la synthèse des hydrogels et lyogels et leurs caractérisations.

Dans le but d'améliorer la capacité d'absorption et désorption du composés lipophile, nous nous sommes proposé de synthétiser un lipophile à base de cellulose.

Dans un second lieu, nous interprétons et discutons les résultats obtenus.

Enfin, Nous clôturons notre étude par une conclusion générale.

Partie

Expérimentale

I) REACTIFS ET SOLVANTS

I-1) ACRYLAMIDE(AM) : Monomère a été recristallisé dans un mélange de solvants acétone-éthanol de 70/30 en volume.

I-2) ACIDE ACRYLIQUE : Monomère a été distillé sous vide.

I-3) LE METHACRYLATE DE BUTYLE : Monomère a été distillé sous vide.

I-4) LE PERSULFATE DE SODIUM ($K_2S_2O_8$) : De Merk sa pureté >99%.

I-5) L'AZO-BIS-ISOBUTYRONITRILE (AIBN) : Amorceur a été recristallisé dans le méthanol.

I-6) LE PEROXYDE DE BENZOYLE.

I-7) GLYCEROL : Agent réticulant.

I-8) N, N METHYLENEBISACRYLAMIDE (ou N, N METHYLENEDIACRYLAMIDE): Agent réticulant recristallisé dans le méthanol.

I-9) HYDROQUINONE : 99.5%(Chem. Pure).

I-10) LA CELLULOSE MICROCRISTALLINE.

I-12) L'ACIDE PHTALIQUE.

I-13) L'ACIDE PALMITIQUE.

I-14) L'EAU DISTILLEE.

I-15) ALUMINE (CATALYSEUR)

I-16) Tous les solvants ont été utilisés sans purification préalable et ont été conservés à température ambiante : chloroforme 94%(Prolabo), méthanol 99,8%(Panreac), éthanol 96%(Panreac), acétone 99,5%(Panreac), benzène % (Panreac) , hexane 95%(Panreac), toluène 99,5%(Panreac).

I-16) Une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration 8.5M.

I-17) L'AZOTE: Pour effectuer la synthèse dans un milieu inerte.

II) SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES POLYMERES

II-1) SYNTHÈSE

II-1-1) SYNTHÈSE D'UN HYDROGEL A BASE D'ACRYLAMIDE [16]

L'hydrogel à base d'acrylamide a été synthétisé par voie radicalaire en solution aqueuse à une température de 40-45°C, utilisant le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) (faire dissoudre 0,040 g de $K_2S_2O_8$ dans 10 ml de l'eau distillée) comme agent amorceur.

Des quantités appropriées de monomères (acrylamide et N, N méthylène-bis-acrylamide), d'eau et d'initiateur ont été introduites dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une arrivée d'azote (Tableau 1).

Afin d'éliminer les éventuels agents inhibiteurs tels que l'oxygène et autres, la solution est barbotée pendant une vingtaine de minutes sous courant d'azote avant l'introduction du ballon dans un bain thermostaté durant un temps déterminé (3h).

Le gel obtenu est alors ramenée à la température ambiante par refroidissement rapide sous courant d'eau.

Le gel, une fois récupéré, est coupé en petits morceaux et plongé dans une solution d'hydroquinone afin d'extraire le polymère non réticulé. Cette opération est renouvelée toute les 24 heures pendant une semaine pour éliminer toutes traces du polymère non réticulé.

La seconde étape consiste à dégonfler l'hydrogel dans un mélange de solvants (30% eau et 70% acétone), pendant plusieurs jours.

L'hydrogel obtenu, sous forme de poudre granulaire blanche, est appelé xerogel.

Tableau 1 : Conditions opératoires de la synthèse d'hydrogel à base d'acrylamide.

Acrylamide (mole)	7.10^{-2}
N. N méthylènebisacrylamide (mole) (Agent de réticulation)	$8,5.10^{-4}$
Persulfate de potassium (mole)	$0,4.10^{-4}$
Temps de réaction	3 heures
Température °C	40-45 °C
L'eau bi-distillée	100ml

II-1-2) SYNTHÈSE D'UN HYDROGEL A BASE D'ACIDE ACRYLIQUE

L'hydrogel à base d'acide acrylique, partiellement neutralisé par une solution de NaOH [19], a été synthétisé par voie radicalaire en solution aqueuse à une température de 60°C, utilisant l'azo-bis –isobutyronitriles (AIBN) comme agent initiateur.

Des quantités appropriées de monomère, solution NaOH, d'initiateur et d'agent réticulant (glycérol) ont été introduites dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une arrivée d'azote (Tableau 2).

La solution est barbotée pendant une vingtaine de minutes sous courant d'azote avant l'introduction du ballon dans un bain thermostaté durant un temps déterminé.

Dès que la réaction devient exothermique (100°C), un polymère blanc sous forme de gel est obtenu. Ce dernier est alors ramené à la température ambiante par refroidissement direct à l'eau du robinet.

Tableau 2: Conditions opératoires de la synthèse d'hydrogel à base de polyacide acrylique partiellement neutralisé.

Acide acrylique (mole)	$1,3 \cdot 10^{-1}$
Base NaOH 8.5M (ml)	6.5
Glycérol (agent réticulant) (mole)	$1 \cdot 10^{-3}$
AIBN (amorceur) (mole)	$0,6 \cdot 10^{-4}$
Temps	30 min
Température	60°C

Après 24 heures de séchage, le gel est soumis aux tests de gonflement dans l'eau distillée. Dans un premier temps, le polymère a l'aspect d'un hydrogel et absorbe l'eau rapidement mais par la suite, perd son aspect de gel et se dissout dans l'eau. Ceci est probablement dû d'une part, à la quantité du glycérol utilisée et d'autre part, au temps de réaction.

Dans un premier temps, on a doublé la quantité du glycérol (0.2g), tout en maintenant une température de 60°C, le même phénomène de dissolution est observé.

Dans un second temps, la température a été maintenue à 70°C (masse de glycérol est de 0.1g), dans une étuve. Après trois heures de séchage, on obtient un hydrogel qui a répondu positivement aux tests de gonflement.

II-3) SYNTHÈSE DE POLY(METHACRYLATE DE BUTYLE)

Le poly(méthacrylate de butyle) a été synthétisé par voie radicalaire en masse en présence de peroxyde de benzoyle (amorceur) à la température de 65°C.

Des quantités appropriées de monomère et d'amorceur ont été introduites dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une arrivée d'azote. (Tableau 3).

La solution est ensuite barbotée pendant une vingtaine de minutes sous courant d'azote avant l'introduction du ballon dans le bain thermostaté, pour éliminer toute trace d'agent inhibiteur.

La réaction est arrêtée par refroidissement direct du montage dans un bain d'eau glacée. Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol.

Ce dernier est récupéré puis séché dans une étuve à vide pendant 24 heures.

Tableau 3: Conditions opératoires de la synthèse du poly(butyle de méthacrylate).

méthacrylate de butyle (mole)	$7 \cdot 10^{-2}$
peroxyde de benzoyle (amorceur) (mole)	$4 \cdot 10^{-3}$
Température	65°C
Temps	4 heures
Précipitant (méthanol)	En excès

II-4) SYNTHÈSE D'UN LYPOGEL À BASE DE METHACRYLATE DE BUTYLE

Le lypogel à base de méthacrylate de butyle a été préparé par polymérisation radicalaire en masse, à 65°C, utilisant le peroxyde de benzoyle comme agent amorceur.

Des quantités appropriées de monomère (méthacrylate de butyle, N`N méthylène- bisacrylamide) et d'amorceur ont été introduites dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'une arrivée d'azote (Tableau 4).

Avant l'introduction du ballon dans le bain thermostaté, la solution est barbotée pendant une vingtaine de minutes.

Le gel obtenu est lavé avec le méthanol, pour éliminer toutes traces de polymère non réticulé, puis coupé et ensuite mis à sécher dans une étuve sous vide pendant 24 heures.

Tableau 4: Conditions opératoires de la synthèse de lypogel à base du poly(méthacrylate de butyle).

méthacrylate de butyle (mole)	7.10^{-2}
N`N méthylène-bisacrylamide	6.10^{-4}
Réticulant (mole)	
Peroxyde de benzoyle (Amorceur)	4.10^{-5}
Température	65°C
Temps	6 heures
Précipitant (méthanol)	En excès

II-5) PREPARATION D'UN ESTER CELLULOSIQUE « LYPOGEL »

L'ester à base de cellulose microcristalline a été préparé sous une activation micro-ondes. Cette méthode permet notamment de faire des réactions chimiques sans solvant (ou bien à l'état sec).

Des quantités appropriées de la cellulose microcristalline, d'acide phtalique, d'acide palmitique et d'alumine (catalyseur) ont été mélangées dans un creuset en porcelaine (Tableau 5). La réaction d'estérification a été activée dans un four à micro-ondes pendant un temps déterminé.

La purification de l'ester a été effectuée par la dissolution dans le chloroforme puis la recristallisation dans le méthanol. Le produit obtenu a été séché à l'air libre.

Tableau 5 : conditions opératoires de la synthèse de lypogel à base de cellulose microcristalline.

Cellulose microcristalline (g)	1
Acide phtalique (mole) (agent réticulant)	5.10^{-4}
Acide palmitique (mole)	12.10^{-4}
Alumine (mole)	4.10^{-4}
P	350W
Temps	11 min

II-2) CARACTERISATION DES POLYMERES SYNTHETISES

II-2-1) Analyse Structurale par Infra Rouge à transformée de Fourier (FTIR)

L'analyse de ces polymères a été effectuée par spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier à l'aide d'un appareil de type NICOLET 550, moyennant un nombre de balayage égal à 64 et une résolution de 2 cm^{-1} .

Des quantités appropriées des polymères sous forme de poudre ont été rajoutées au KBr spectroscopique pour former des pastilles [38]. Ces dernières sont introduites dans une étuve sous vide à 45°C pendant plusieurs jours pour éliminer toutes traces d'humidité.

L'analyse et le traitement des spectres ont été effectués à l'aide du logiciel GRAMS 386.

II-2-3) Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

Les températures de transitions vitreuses (T_g) des différents polymères ont été déterminées à partir des thermogrammes de DSC, obtenus à l'aide d'un appareil de types PERKIN ELMER (DSC7), sous courant d'azote à une vitesse de chauffe de 20 k/min .

II-2-2) Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été menées au laboratoire de l'UER de Chimie Appliquée de l'Ecole Militaire Polytechnique (Bordj el Bahri), utilisant un appareillage Setaran DTA/DSC Labsys® d'une précision de $\pm 10\mu\text{g}$. La masse initiale de l'échantillon est de l'ordre de 12mg . La vitesse de chauffe a été ajustée à $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, jusqu'à ce qu'une température de 450°C soit atteinte.

II-2-4) Microscopie à Balayage Electronique (MEB)

Des photos de différents cristaux de polymères à l'état sec et gonflé ont été prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage type CEDAX.

III) Les tests de gonflement

Les tests de gonflement, des différents hydrogels synthétisés, ont été menés dans différentes solutions salines.

Le pourcentage de la solution saline absorbée par l'hydrogel est donné par la relation suivante :

$$\text{WC (\%)} = 100 - 100 (\text{HS} / \text{HG})$$

Où :

HS : poids de l'hydrogel sec.

HG : poids de l'hydrogel gonflé.

Résultats

de

Discrimination

I) Caractérisation des polymères

I-1) Analyse par spectroscopie Infra rouge

I-1-1) Spectre FTIR du Polyacrylamide (PAAm) réticulé

D'après le spectre FTIR du PAAm illustré par la figure 1, on peut noter la présence de deux bandes d'absorption situées respectivement à 3441cm^{-1} , caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison N-H associé et à 3200cm^{-1} , relative à la vibration d'élongation de la liaison N-H libre.

De plus, une bande intense observée à 1674cm^{-1} due à la vibration d'élongation de la liaison C=O de la fonction amide.

Par ailleurs, on observe deux bandes d'absorption localisées à 1410cm^{-1} et à 642cm^{-1} , relatives à la vibration d'élongation de l'amide primaire.

On peut noter l'absence de la bande à 1638cm^{-1} caractéristique de la vibration stretching de la liaison (C=C) de l'acrylamide, ceci est du à l'homopolymérisation.

I-1-2) Spectre FTIR du Polyacide acrylique (PAAc) réticulé

Le spectre FTIR du PAAc (figure 2), montre deux bandes d'absorption relatives aux groupements carbonyles de l'acide monomérique à 1740cm^{-1} et de l'acide dimérique à 1708cm^{-1} .

On note le déplacement de la bande de la liaison C=O de l'acide acrylique vers 1730cm^{-1} correspondant de la liaison C=O de l'ester formé pendant la réticulation dans le PAAc.

De plus, un pic large situé à 3500cm^{-1} correspondant de la liaison O-H.

On remarque la disparition de la bande d'absorption relative de l'insaturation vinylique (C=C) à 1637cm^{-1} . Cette disparition est due à l'homopolymérisation du monomère.

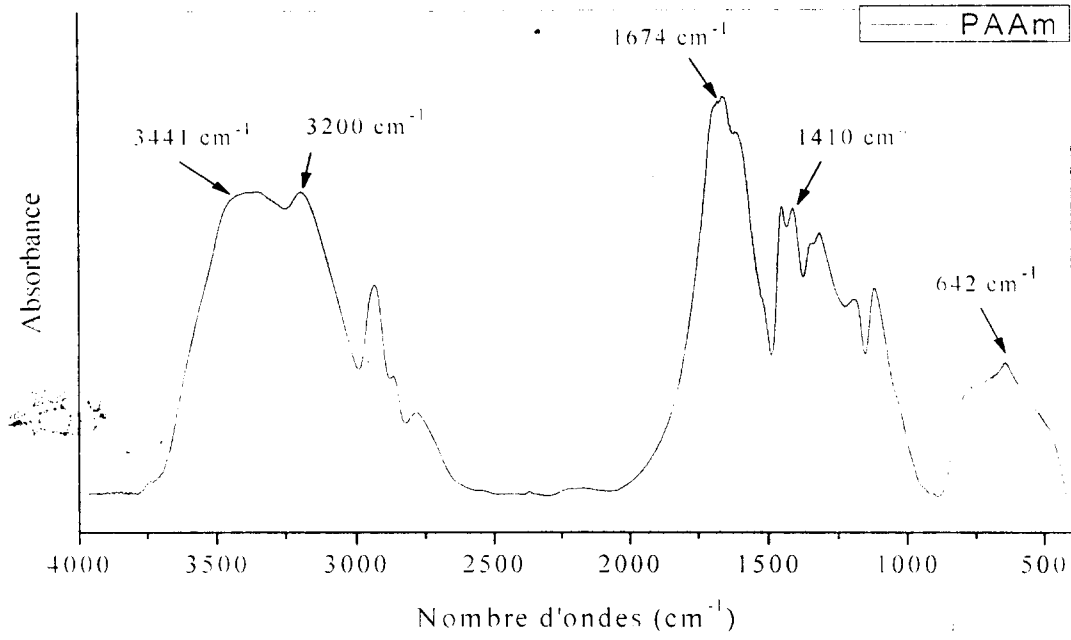


Figure 1: Spectre FTIR du PAAM

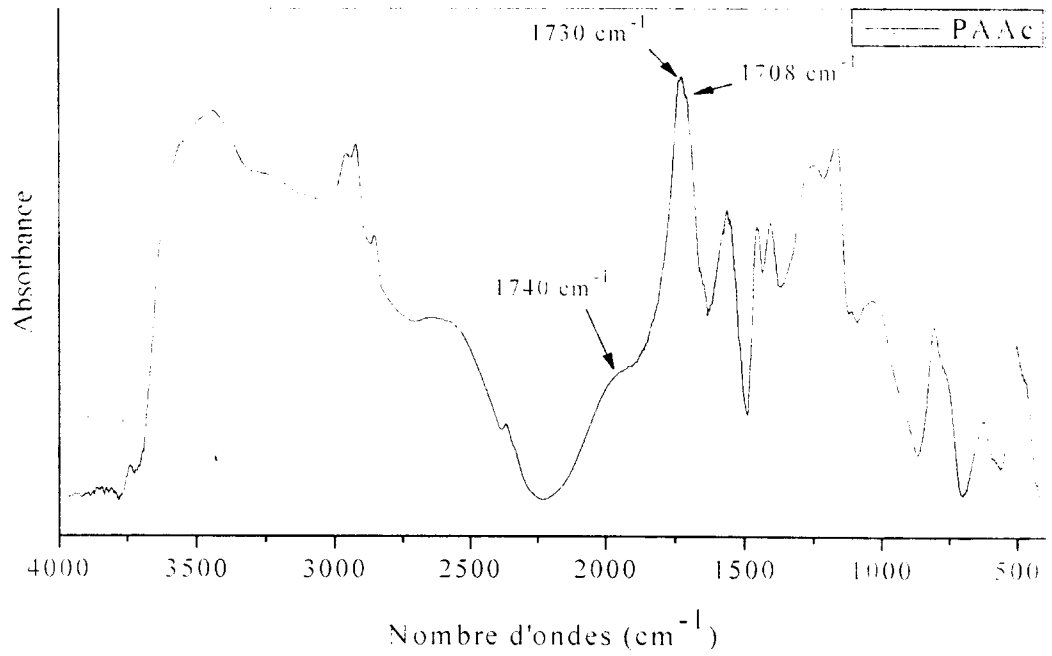


Figure 2: Spectre FTIR du PAAc.

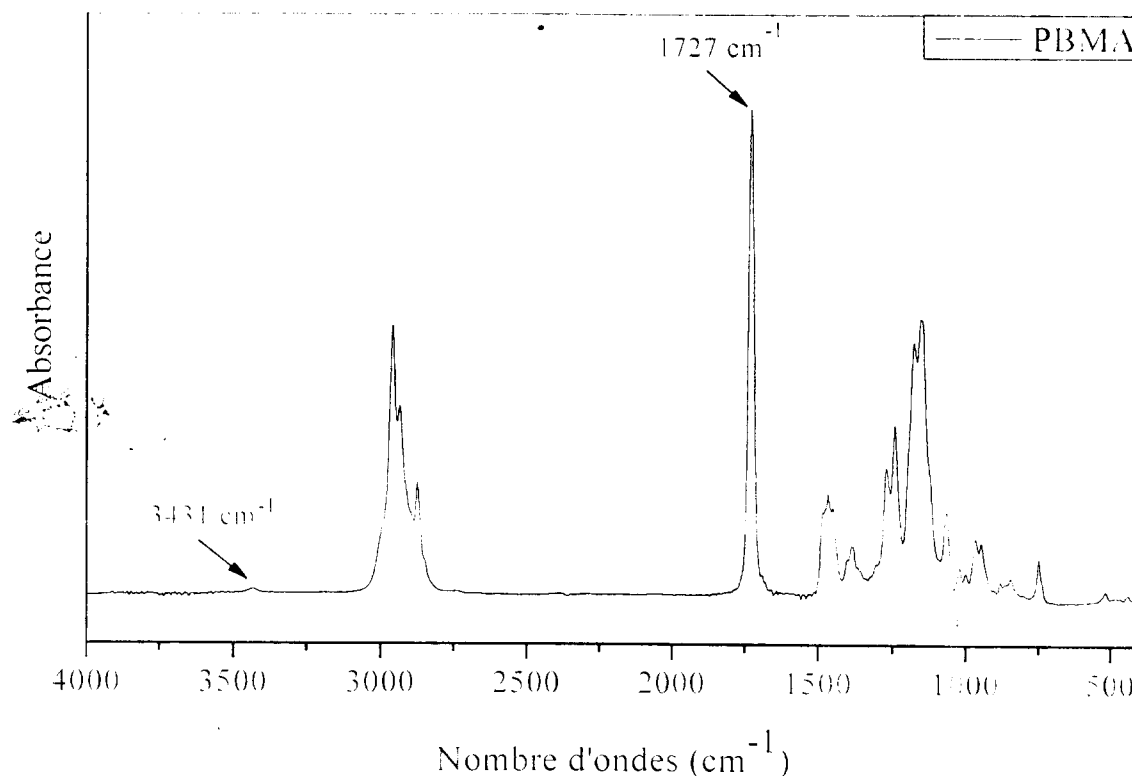


Figure 3: Spectre FTIR du PBMA

1-1-3) Spectre FTIR du poly-méthacrylate de butyle (PBMA)

D'après le spectre FTIR du PBMA (figure 3), on observe vers 3431 cm^{-1} un pic de faible intensité caractéristique de l'over-tone de la vibration stretching du groupement C=O de l'ester observé à 1731 cm^{-1} .

On note vers 2961 cm^{-1} , une bande attribuée à la vibration d'élongation symétrique et asymétrique des C-H des méthylènes $-\text{CH}_2$ et à 1470 cm^{-1} une bande correspondant à la vibration de déformation de C-H dans CH_2 .

D'autre part, à 1150 une bande relative à la vibration d'élongation de la liaison C-O de l'ester.

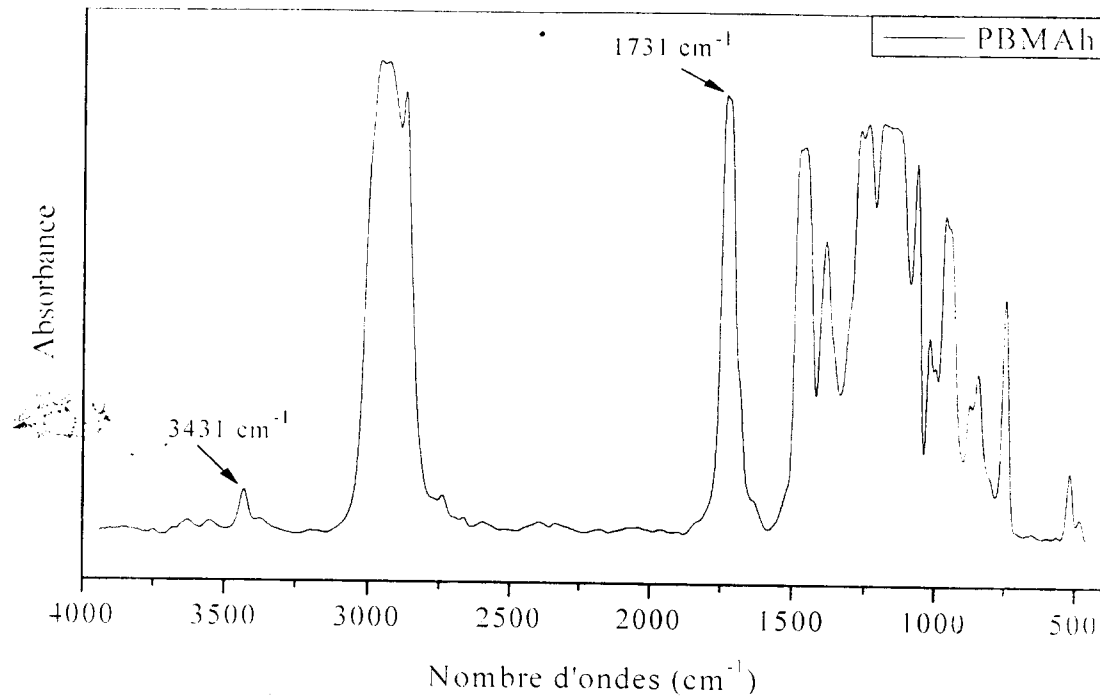


Figure 4: Spectre FIR du PBMAh

1-1-3) Spectre FTIR du Poly-méthacrylate de butyle réticulé (PBMAh)

La figure 4 représente le spectre FTIR du PBMAh, les mêmes bandes caractéristiques du polymère sont présentes.

Un élargissement des pics caractéristiques de polymère est observé. Ce phénomène est dû à la présence de réseau tridimensionnel (réticulation) dans le polymère (PBMAh).

I-2) Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)

Détermination de la température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse (T_g) correspond à la température de passage d'un polymère de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. Il s'agit de température minimale d'utilisation d'un élastomère ainsi que la température maximale d'utilisation d'un polymère amorphe. En effet, si la température d'utilisation d'un matériau est inférieure à sa T_g , le matériau sera dur et cassant, alors que pour $T > T_g$, le matériau sera ductile (déformable). A l'état vitreux ($T < T_g$), les mouvements des chaînes entre elles ne sont pas totalement interdits, mais ils sont fortement ralentis.

Dans notre cas, la température de transition vitreuse a été mesurée pour les différents types de polymères synthétisés. Nous avons étudié l'effet de réticulation ainsi que de l'humidité présente dans les hydrogels sur la T_g .

Les courbes représentant la variation de flux de chaleur dégagée par l'échantillon en fonction de la température sont rapportés sur les figures (5-13).

a) Effet de l'humidité sur la T_g

Nous notons que la température de transition vitreuse est mesurée à 56°C pour l'hydrogel poly(acide acrylique) contenant 16% d'humidité, alors qu'elle est de 125°C pour le même hydrogel sec.

Les mêmes constatations sont observées pour l'hydrogel polyacrylamide. En effet à 60 % d'humidité présente dans ce dernier, la T_g est de 59°C , est de $106,95^\circ\text{C}$ quand il est sec.

D'autre part on note, que dans le cas du lyogel à base de poly (méthacrylate de butyle), le pétrole qui gonfle celui-ci le rend ductile et par conséquent diminue sa T_g .

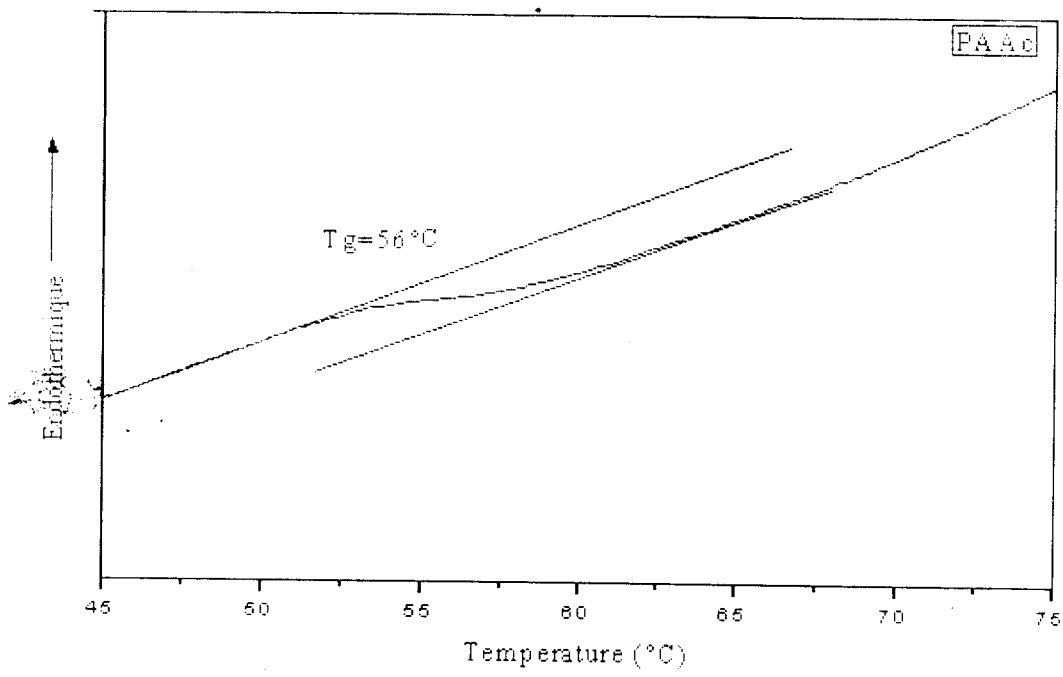


Figure 5: Tg de PAAC à 16% d'humidité.

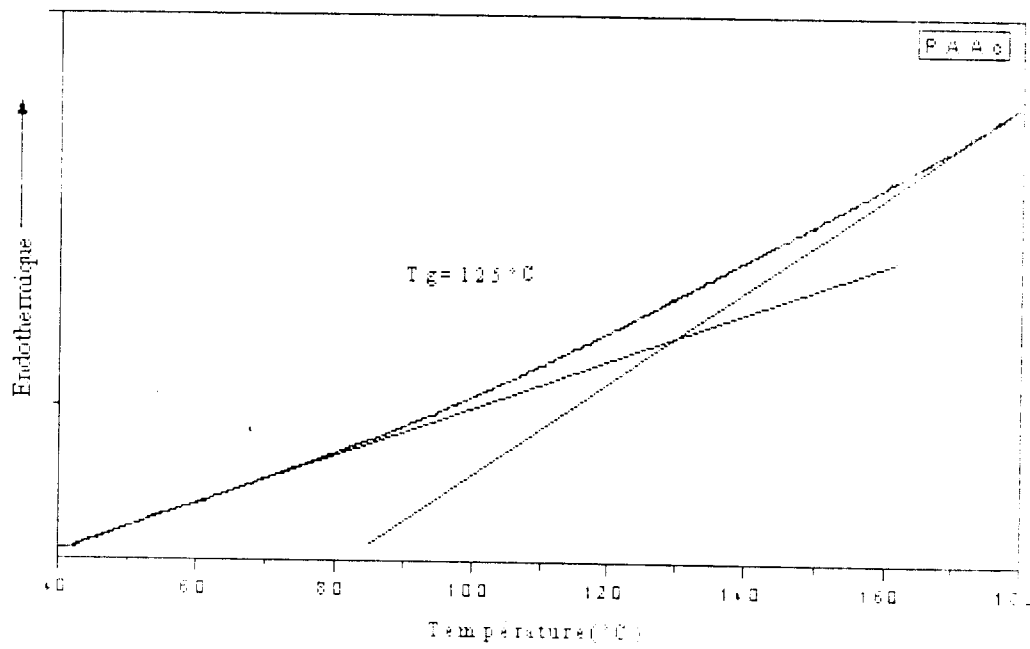


Figure 6: Tg de PAAC sec.

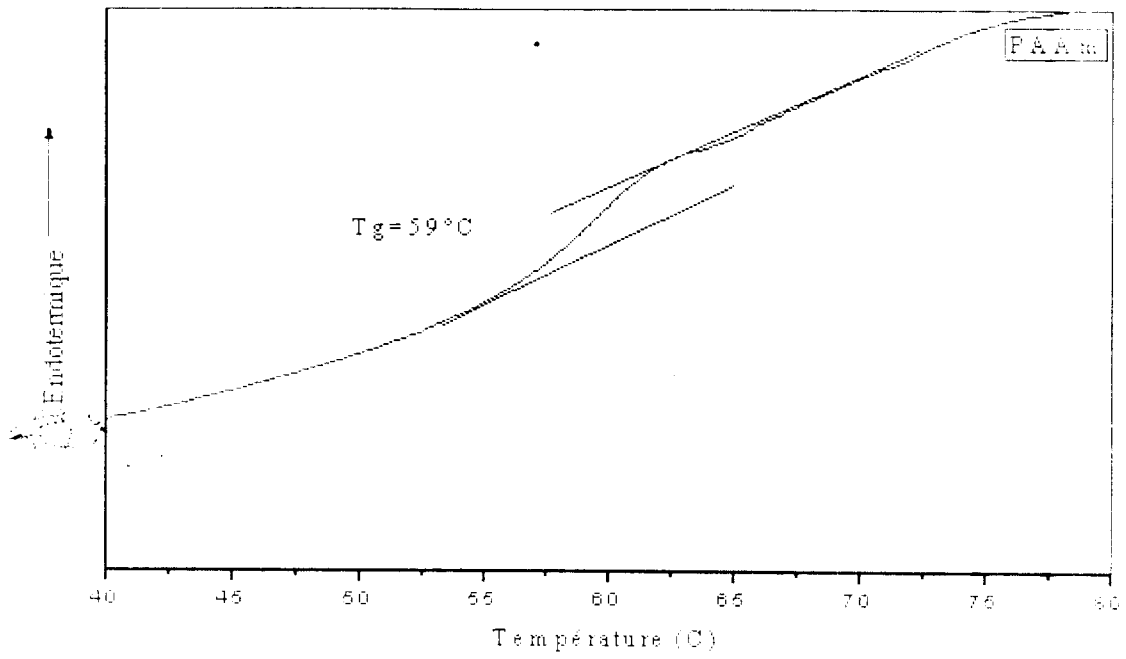


Figure 7: Tg de PAAm à 60% d'humidité.

Endothermique
↓

Figure 8: Tg du PAm sec

b) Effet de la réticulation sur la Tg

L'étude de l'effet de réticulation par DSC a montré pour PBMA une transition vitreuse de 26.27°C et pour PBMA réticulé une Tg de 125°C.

D'autre part, les mêmes variations sont prévues pour la cellulose et la cellulose réticulée (l'ester cellulosique). La Tg est mesurée à 122,5°C pour la cellulose, mais cette première n'apparaît plus dans le cas de l'ester cellulosique à cause d'une fusion.

En définitif, on peut conclure que la Tg dépend de taux d'absorption de l'eau par les hydrogels. En effet la réticulation fait augmenter la température de transition vitreuse des polymères et que la présence d'humidité fait diminuer cette grandeur thermodynamique (Tg) dans les hydrogels.

Endothermique
↓

Figure 9: Tg de PBMA.

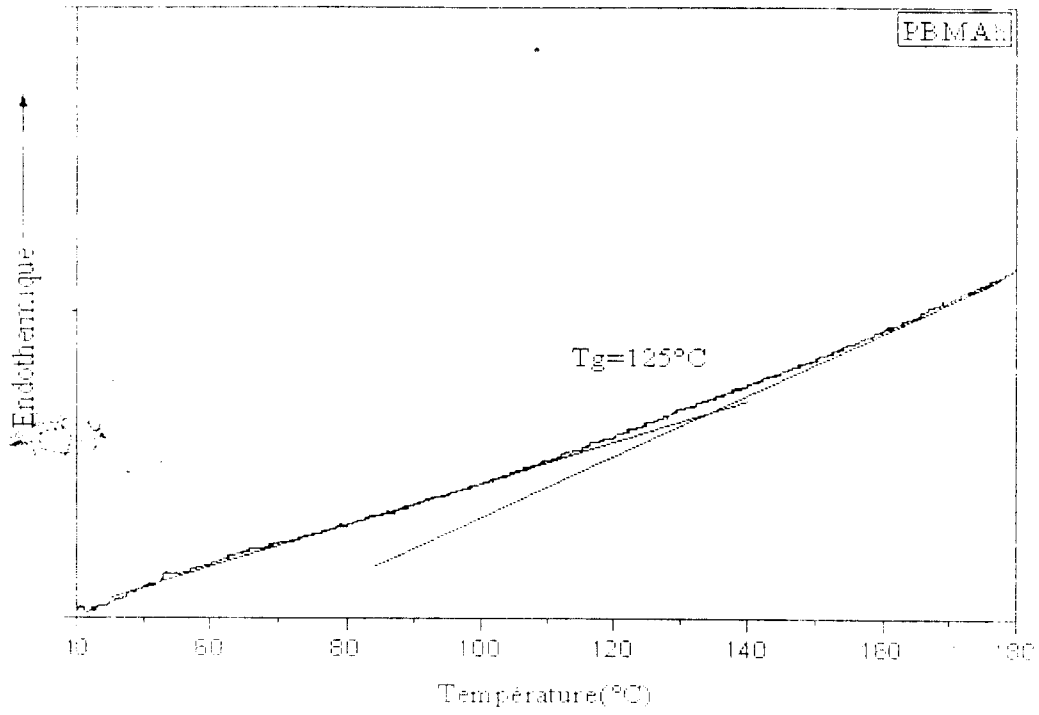


Figure 10: Tg de PBMAh.

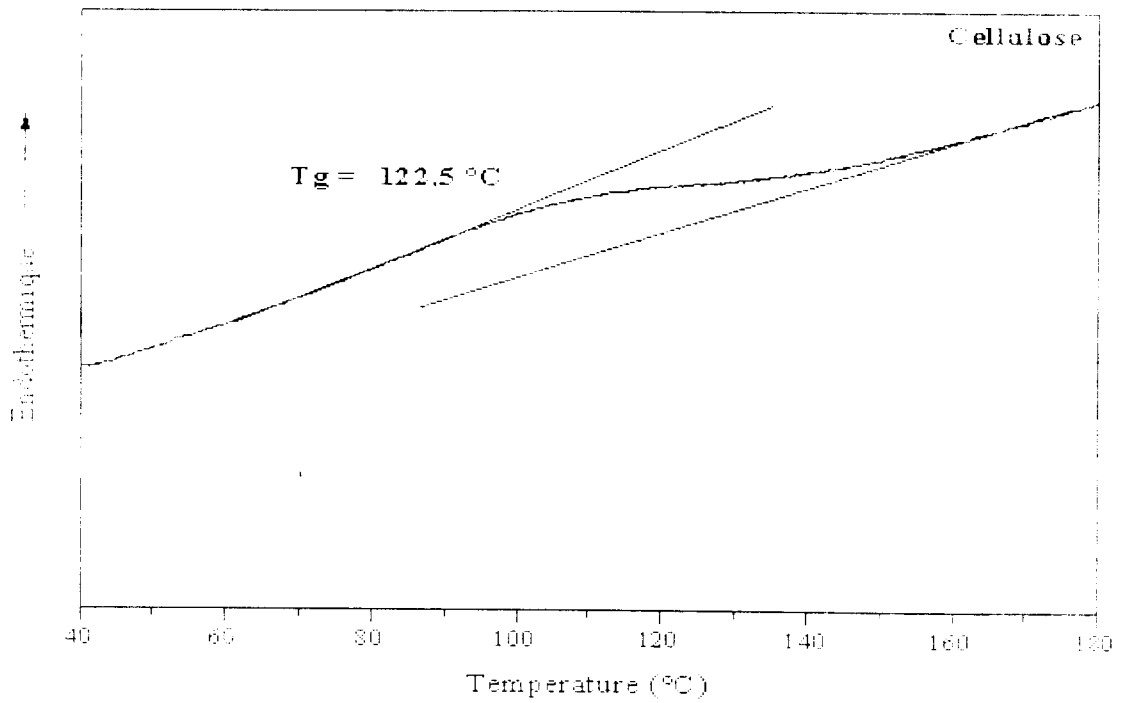


Figure 11: Tg de la cellulose microcristalline.

I-3) Analyse thermogravimétrique (ATG)

Détermination de la température de dégradation

La température de dégradation a été mesurée par analyse thermogravimétrique à partir d'échantillons des différents polymères et de masse comprise entre 9 et 12 mgr. Les courbes d'évolution de la variation de masse des polymères par unité de temps en fonction de la variation de température sont représentées sur les figures 12-16. La perte en poids en fonction de la température est relativement faible dans le cas des polymères de haut poids moléculaires [39] (PAAm, PAAc, PBMA et PBMAh). Ces derniers subissent une dégradation lente.

La perte en poids en fonction de la température mesurée à 300°C correspond à l'évaporation de 16% d'humidité présente dans l'hydrogel poly(acide acrylique) et de 9.4% d'humidité présente dans l'hydrogel polyacrylamide.

Au delà de 300°C tous les polymères subissent une dégradation lente par rapport à la cellulose microcristalline.

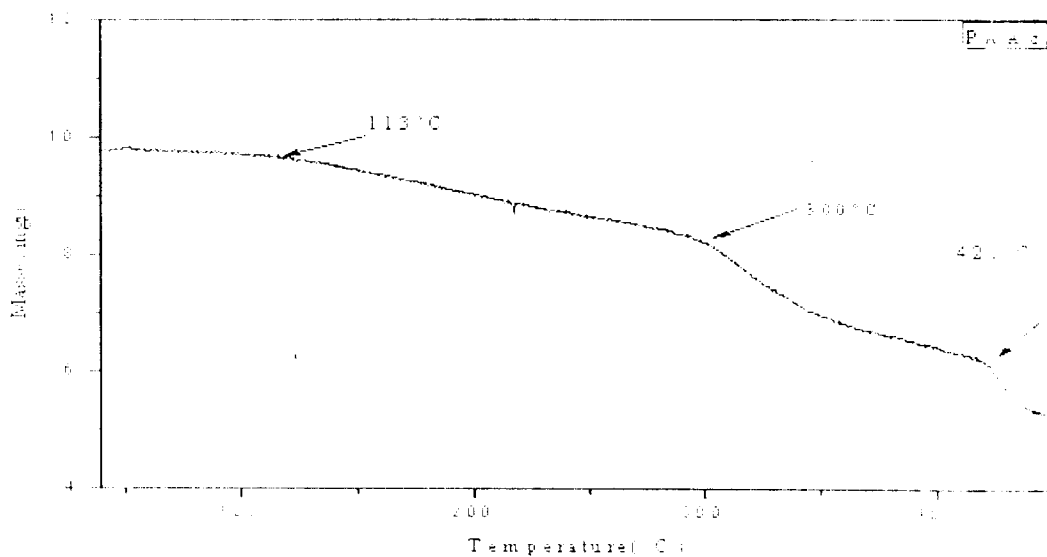


Figure 102: ATG du PAAc.

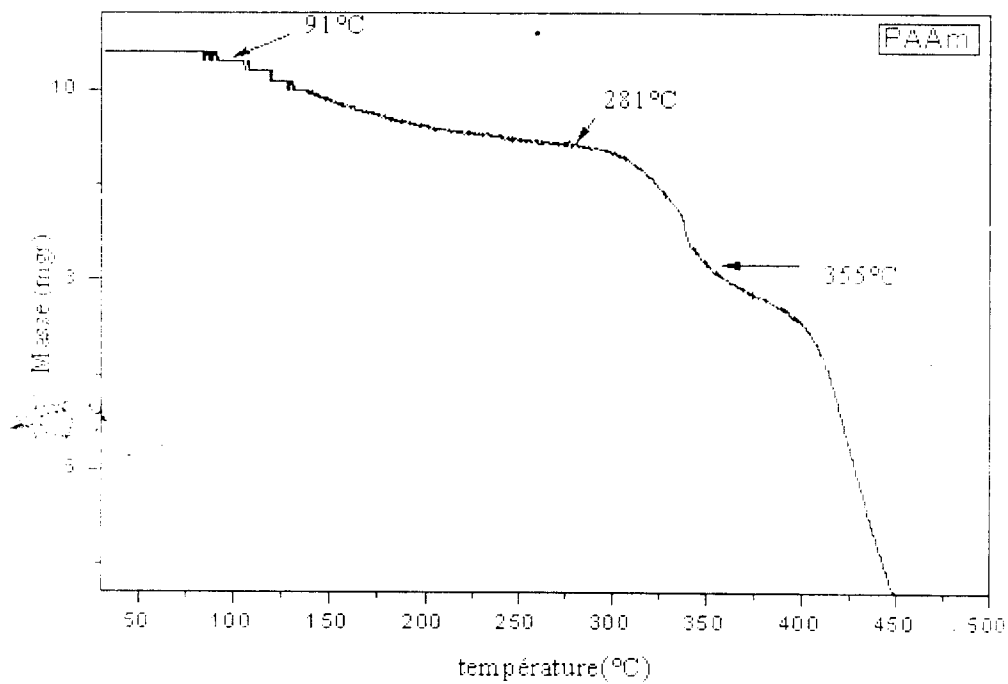


Figure 13: ATG du PAAm.

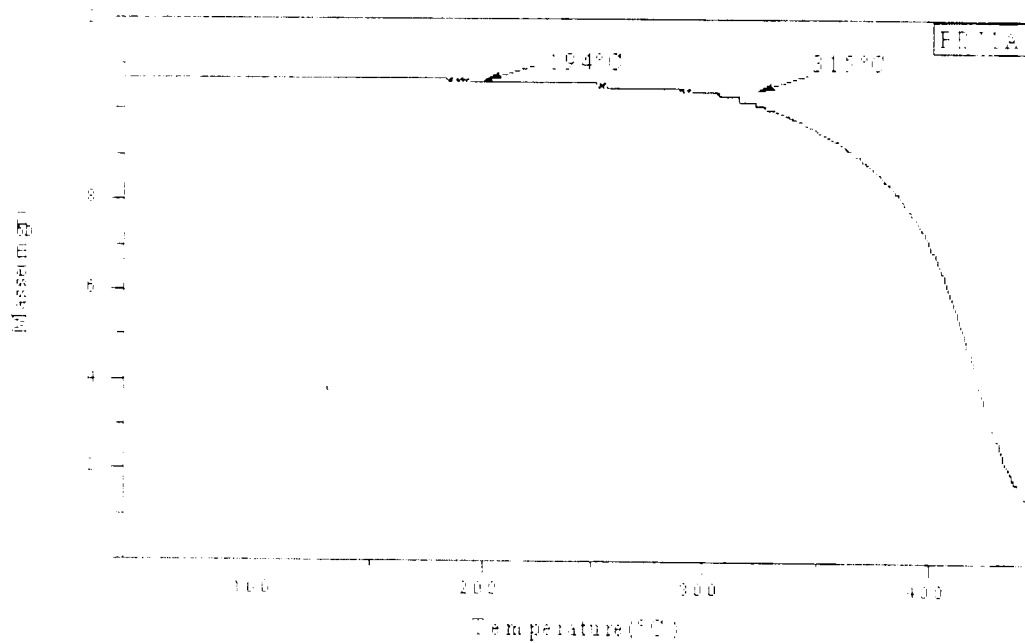


Figure 14: ATG du PBMA.

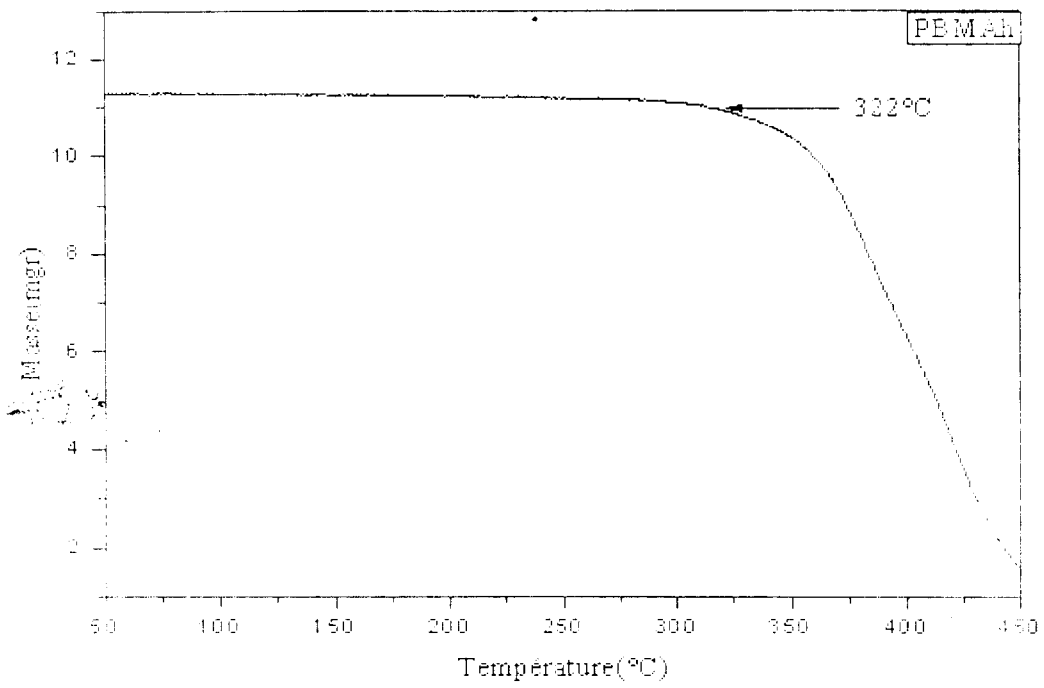


Figure 15: ATG du PBMAh.

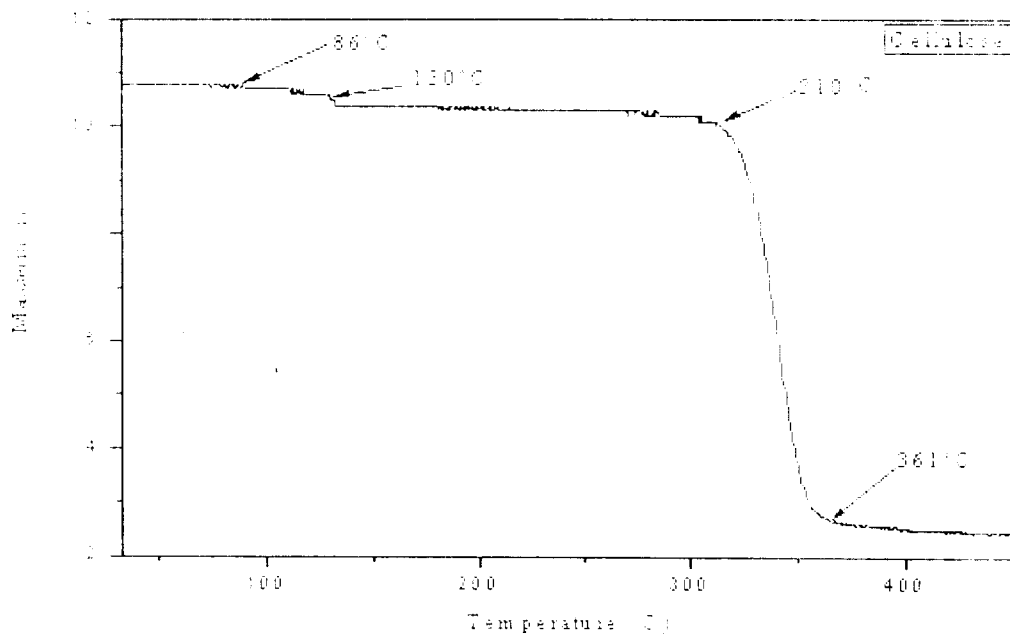


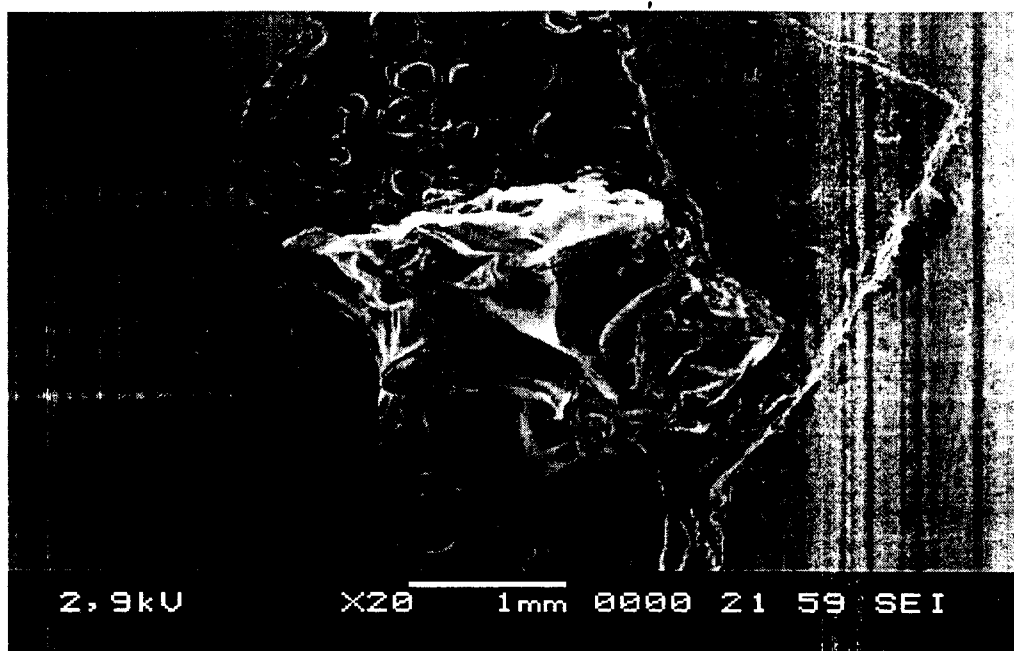
Figure 16: ATG du Cellulose.

I-4) Analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

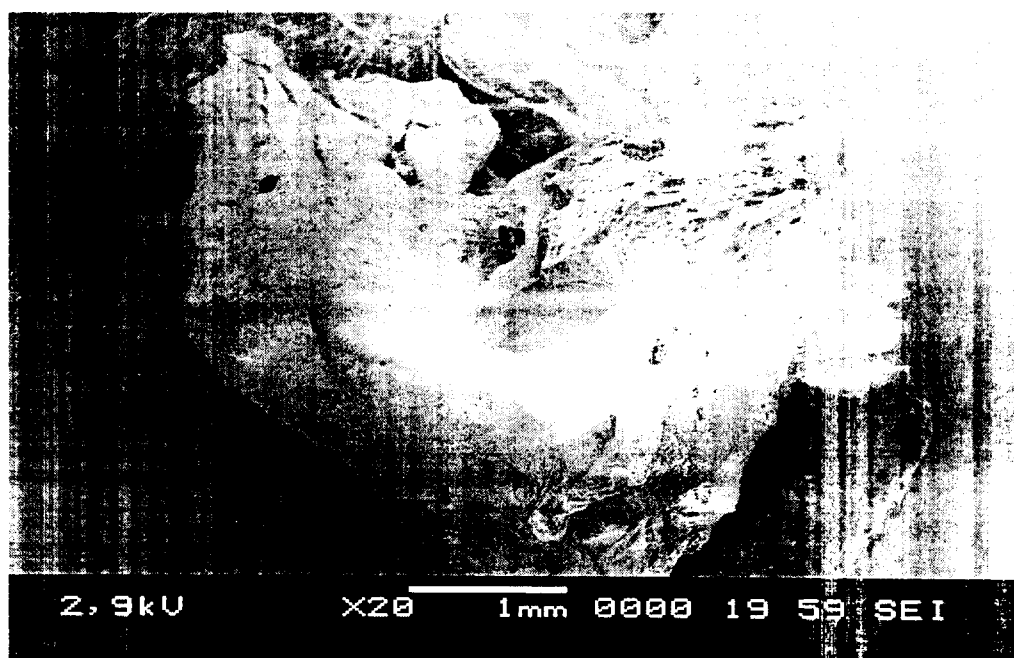
Des images de polymères ont été prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage « CEDAX » pour visualiser la forme des hydrogels et lyogels à l'état sec et l'état gonflé sans métallisation.

On note que les pores sont difficilement détectables lorsque le polymère est à l'état sec. Par contre, lorsque celui-ci est à l'état gonflé (absorbe l'eau), les faisceaux lumineux de l'appareil séchent sa surface extérieure et les pores sont facilement observables.

Dans le cas de lyogel (gonflé dans le pétrole brut), la surface extérieure est lisse car les faisceaux n'évaporent pas l'huile.

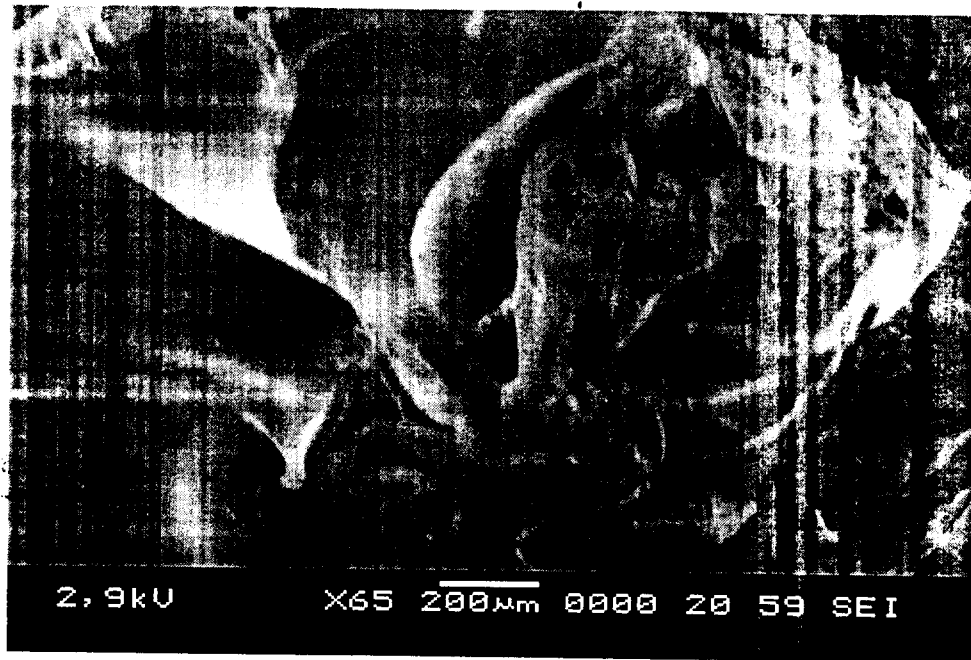


a)

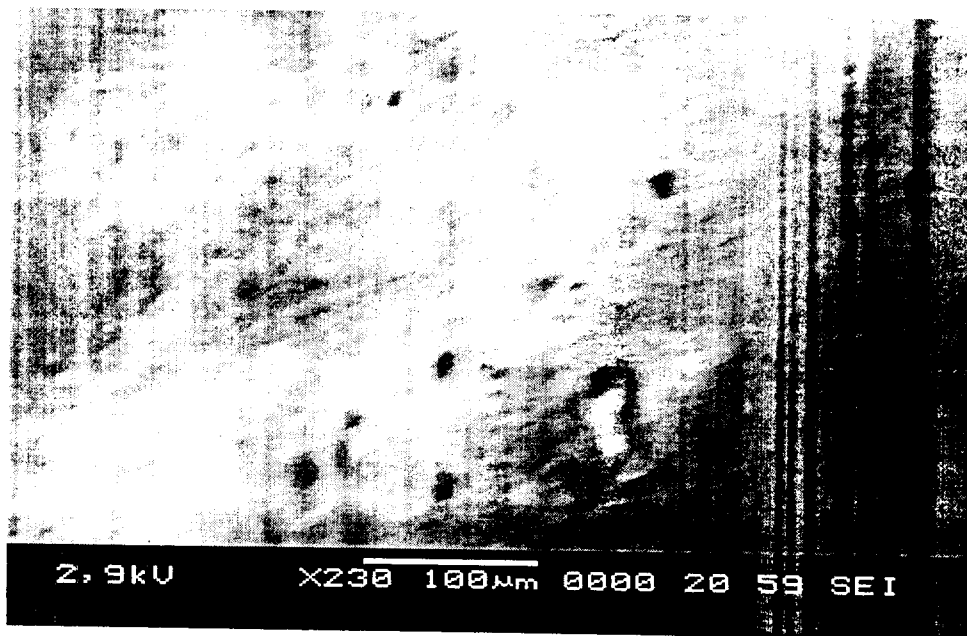


b)

Figure 17: l'eau absorbé par l'hydrogel polyacide acrylique :a) granule sec b) granule gonflée.

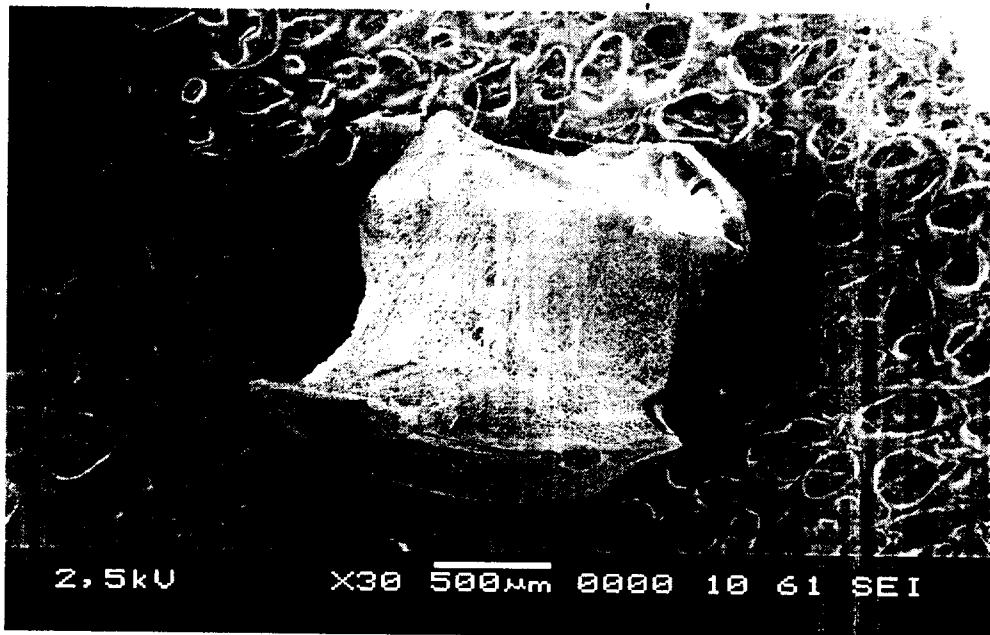


a)

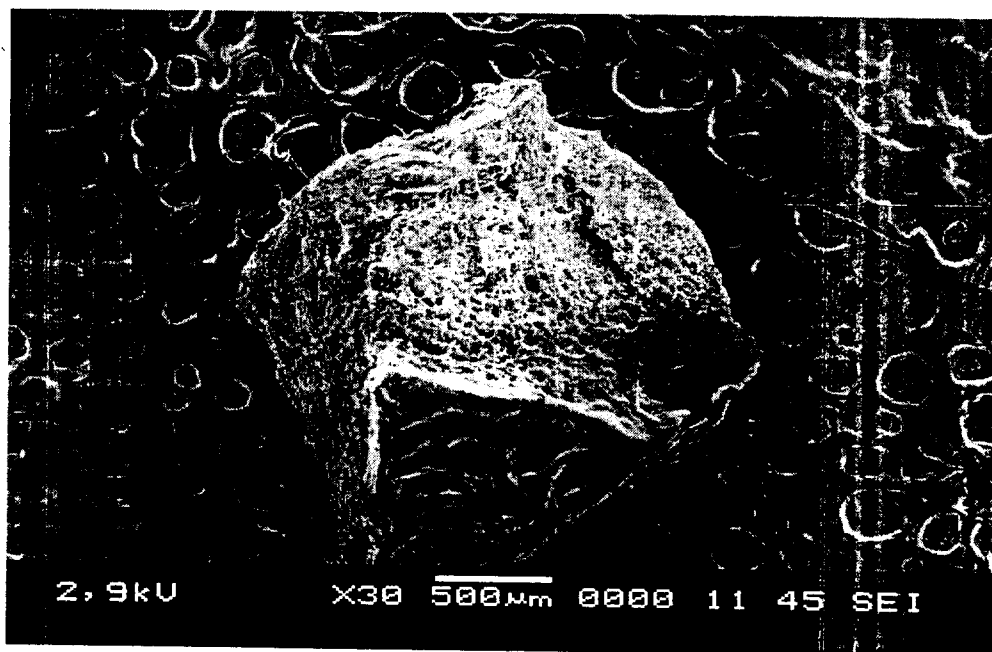


b)

Figure 18: surface extérieure de l'hydrogel polyacide acrylique a) à l'état sec b) à l'état humide.

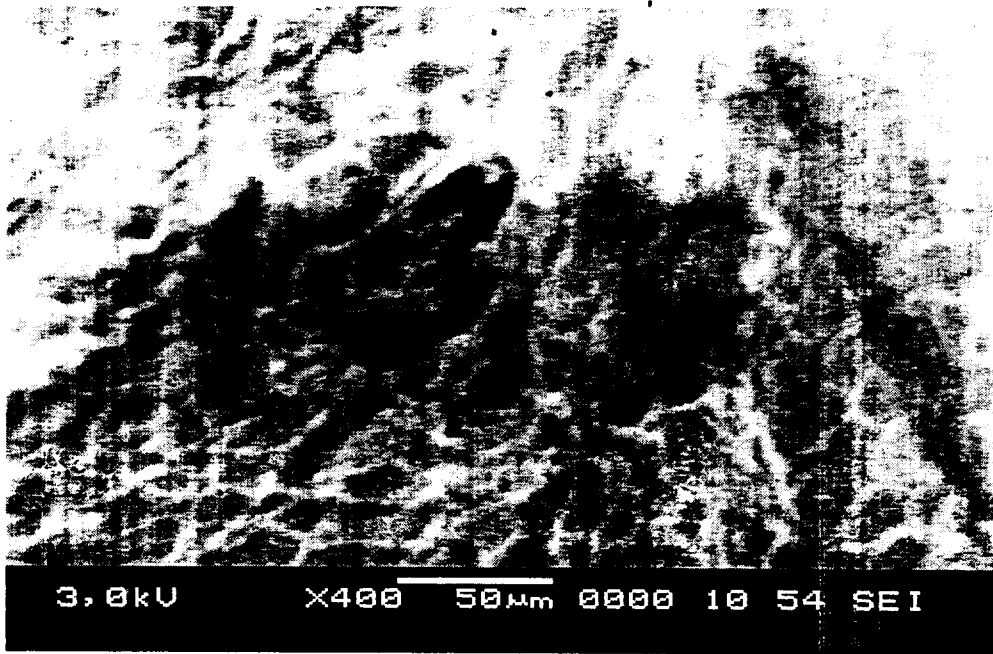


a)

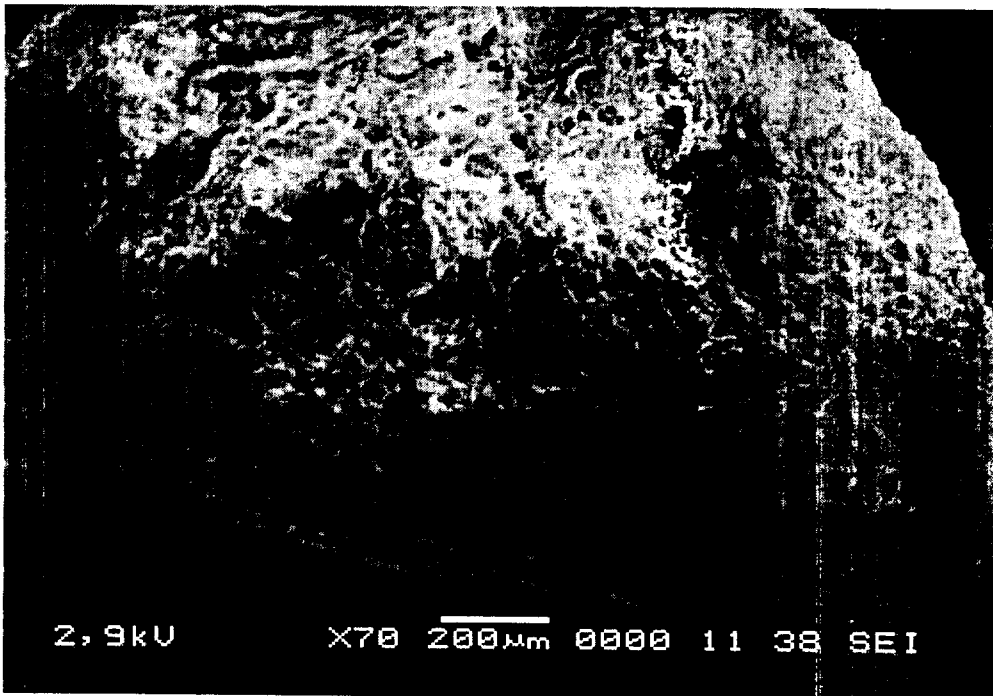


b)

Figure 19: l'eau absorbée par l'hydrogel polyacrylamide : a) granule sec b) granule gonflée.

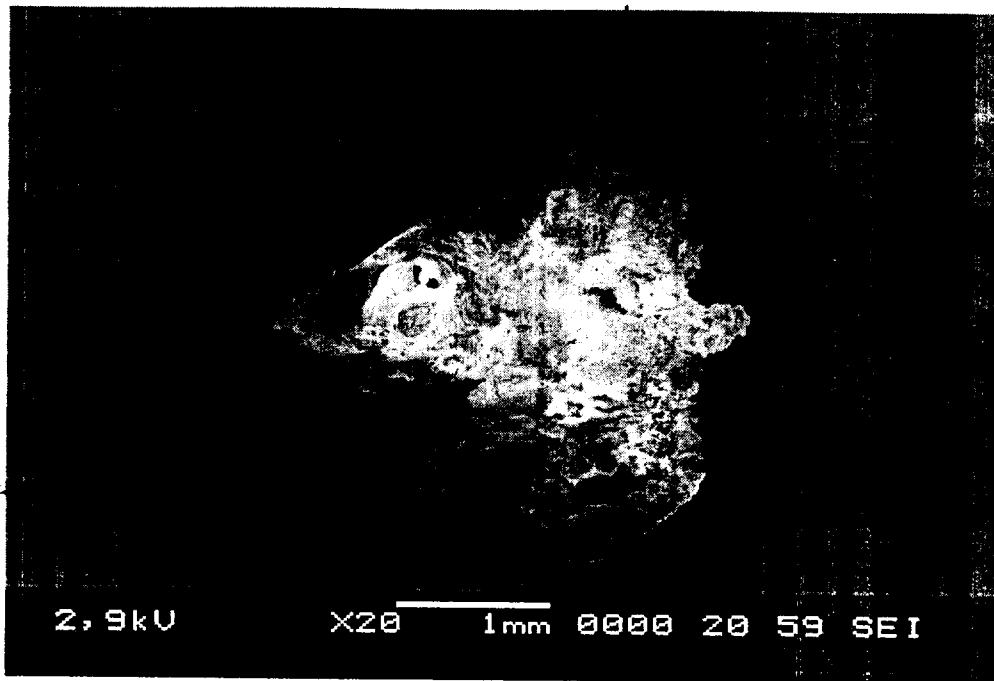


a)

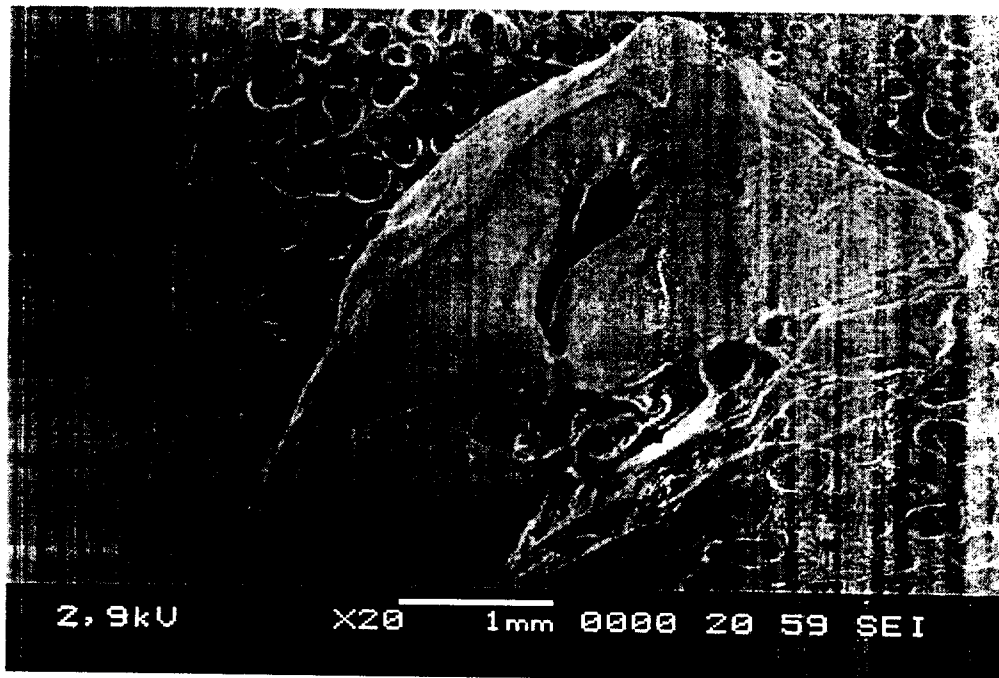


b)

Figure 20 : surface extérieure de l'hydrogel polyacrylamide : a) à l'état sec
b) à l'état humide.



a)



b)

Figure 21 : pétrole brute absorbé par lyogel poly butyle méthacrylate a) à l'état sec b) à l'état gonflé.

II) Les tests de gonflement [40,41]

1. L'étude du taux de gonflement dans l'eau et dans les solutions aqueuses de NaCl a été menée pour les hydrogels PAAc et PAAm.

- La figure 22 montre la variation de la teneur en eau en fonction de temps du polyacrylamide et du polyacide acrylique. Il est clair que le polyacide acrylique absorbe mieux que le polyacrylamide.

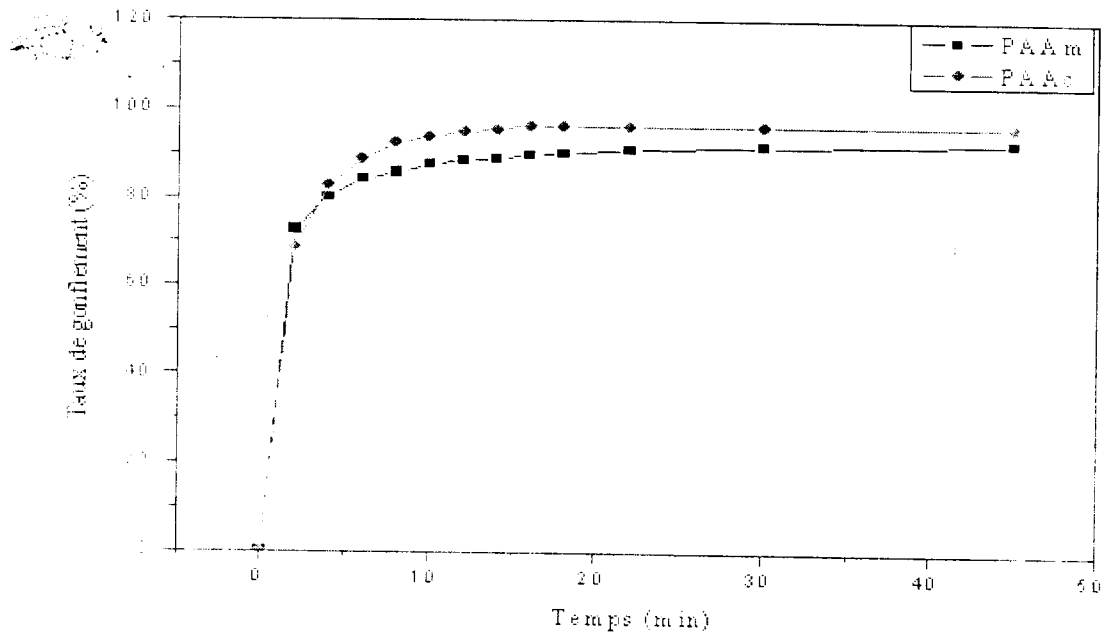


Figure 22: Taux de gonflement en fonction de temps.

- Nous constatons d'après le tracé du taux de gonflement à l'équilibre de l'hydrogel PAAc en fonction de la salinité, représenté par la figure 23, que ce premier dépend de la concentration du sel. Il varie de 98 % quand la solution est de 0% en NaCl et diminue jusqu'au 92% quand celle-ci est de 0,9 %.

Ce phénomène est dû à l'hydratation des groupements fonctionnels présent sur les chaînes polymériques de l'hydrogel.

La présence du sel dans le milieu gonflant fait diminuer l'hydratation et alors le taux d'absorption de l'hydrogel.

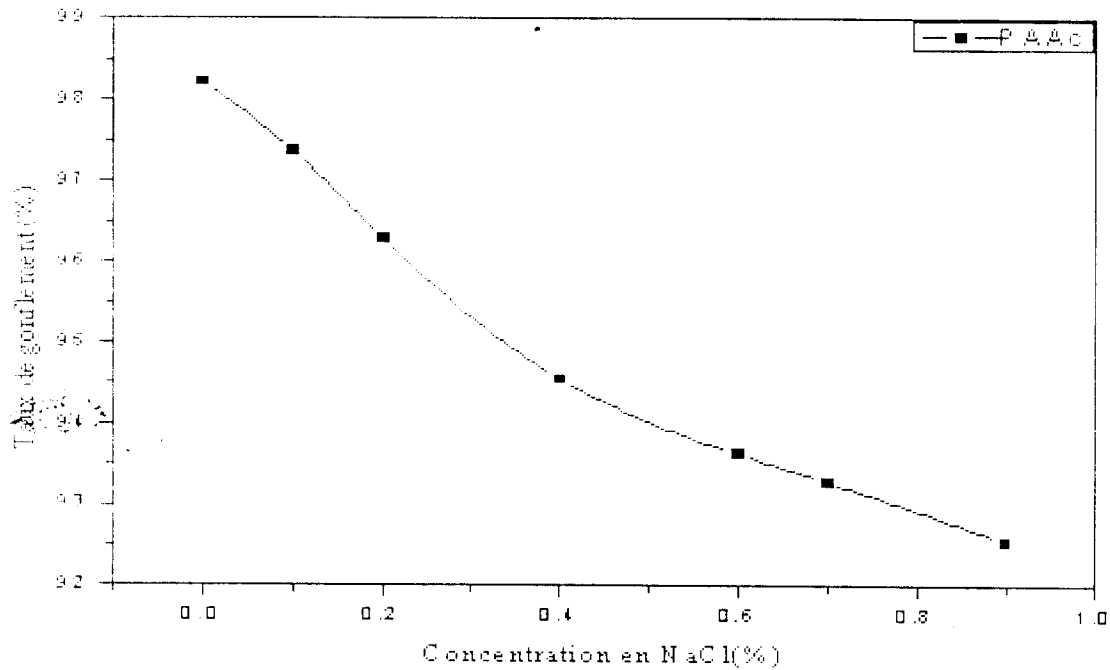


Figure 23: Taux de gonflement de PAAc en fonction de la salinité du milieu absorbant.

- Dans le cas de l'hydrogel à base de polyacrylamide, un autre phénomène est observé. Le taux de gonflement décroît en fonction de la concentration en NaCl jusqu'à ce qu'il atteigne un minimum (82%) à 0,5% en NaCl puis il croît.

Ce phénomène est dû à l'hydrolyse qu'elle subit la fonction amide (NH_2) de l'hydrogel. Cette fonction est remplacée par des sites acides [6] qui vont figer les chaînes polymériques. Cette réaction fait augmenter le taux d'absorption de l'hydrogel.

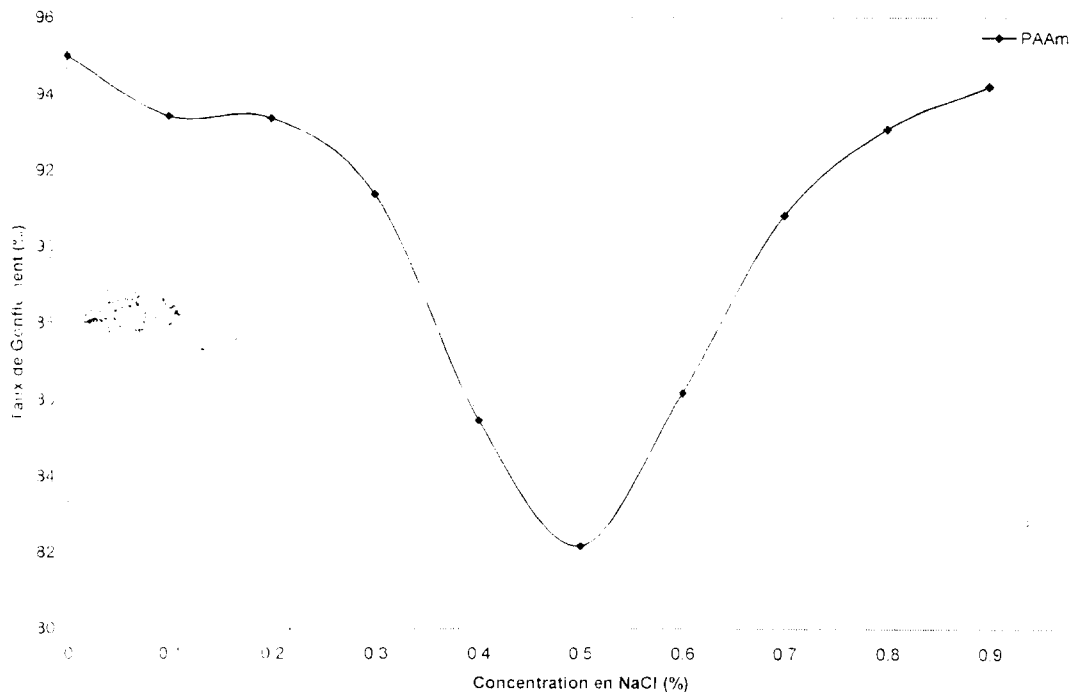


Figure 24: Taux de gonflement de PAAm en fonction de la salinité du milieu absorbant.

2. Le taux d'absorption à l'équilibre dans le pétrole brut est de 10,4% qui est un taux très faible pour un hydrogel poly(méthacrylate de butyle), alors qu'il est de 92% pour un hydrogel à base de la cellulose microcristalline

Conclusion

CONCLUSION

Dans le cadre de notre travail, nous avons synthétisé des hydrogels à base d'acide acrylique et à base d'acrylamide et d'autre part, des lyogels à base de méthacrylate de butyle et ester cellulosique de l'acide palmitique.

Les hydrogels et les lyogels obtenus ont été caractérisés par les techniques de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), par analyse enthalpique différentielle (DSC), par analyse thermogravimétrique (ATG) et par microscope électronique à balayage (MEB).

- **Par spectroscopie infrarouge (FTIR)**

On note l'absence de la bande autour de 1638 cm^{-1} de la liaison C=C, ce qui montre qu'il y a eu une réaction d'homopolymérisation.

- **Par analyse enthalpique différentielles (DSC)**

La DSC nous a permis de suivre le comportement des hydrogels en fonction de la température. En effet, ceux-ci passent de l'état cristallin à l'état caoutchouteux en présence d'eau.

- **Par analyse thermogravimétrique (ATG)**

Les lyogels ainsi que les hydrogels subissent une dégradation à partir de la température de 300°C .

- **Par microscope électronique à balayage (MEB)**

Cette analyse nous permis de visualiser les pores sur la surface de gels. Ces pores sont quasiment indétectables lorsque le polymère est sec. Par contre, lorsque celui-ci est à l'état gonflé (absorbe l'eau), les faisceaux lumineux de l'appareil séchent sa surface extérieure et les pores sont facilement observables.

- **Les tests de gonflement**

Les hydrogels :

Le taux de gonflement à l'équilibre dans l'eau est de 98%. alors qu'il est de 92% dans une solution aqueuse de NaCl de concentration 0,9%.

Les lyogels :

Dans le cas de poly(méthacrylate de butyle) le taux de gonflement est très faible (10,4%) et le pétrole piégé est irrécupérable. Par contre, dans le cas de l'ester cellulosique le taux d'absorption est de (92%) et le pétrole piégé est facilement récupérable.

Partie

Bibliographien

1. O. Wichterle et D. Lim, Nature (London), 185, 117 ; (1960).
2. E. Karadag et al., Materials and design 26, 265-270 (2005).
3. Polymer Material Encyclopaedia (CD-Rom); CRC Press, Inc; (1996).
4. Buchholz, F. L., Modern Superabsorbent Polymer Technology, Eds.: Wiley-VCH: New York, (1998).
5. Flory, P. J., Principle of polymer chemistry; Cornell University Press: Ithaca; NY, (1953).
6. A. Bouaziz, Synthesis of Polyacrylamide Based water soluble polymers, thèse de magistère I.A.P. Boumerdes (2000).
7. Dong, H., Synthesis of water soluble polymers via the UV Photo polymerization, partial fulfillment for the Ph.D condidacy. Appendix A (2003).
8. J. M. Dorlot, J. P. Bailon, J. Massounave, Des Matériaux, Ed. de l'école polytechnique de Montréal, Canada, (1985).
9. Byrn ME. Park K. Peppas NA., Adv Drug Deliver Rev: 54, 149-1961 (2002).
10. J. M. G. Gousie, polymers" chemistry and physics of modern materials" © J. M. G. Cowie (1973).
11. Shan et al; J. Appl. Polym. Sci. 90. 3945-3950 (2003).
12. Riaka; J.; Tanaka; T.; Macromolecules; 17, 2916-2921; (1982).
13. Kurenkov; V. F.; Myachenkov; V. A.; Acrylamide: Polymerization and Applications; Polym. Mat. Ency. (CD-Rom) ; CRC Press ; Inc. ; (1996)
14. Norsal, R.; Macromolecules; 18, 49-54; (1985).
15. J. Y. Cavaille, M. Garciaramier, G. Vigier, Polymères de la polymérisation aux propriétés, premier colloque franco-Mexican, Grenoble (1995).
16. S. Durmaz, O. Okay, Polymer 41, 5729-5735 (2000).
17. Michel Fontanille ; Yves Gnanou, Chimie et Physico-Chimie des polymères © Dunod Paris, (2002).
18. F. L. Bucholz, Trends Polym. Sci., 2, 277-281 ; (1994).
19. Mei-Yu Huang, Shu-Yun Heng, Makromol. Chem., Rapid Commun. 4, 17-19 (1983).
20. G. E. Mitchell, Macromolecules 35, 1336-1341 (2002).
21. G. Champetier, Chimie Macromoléculaire. Vol1, Hermann Paris (1972).
22. J. P. Mercier, E. Marichal, traité des matériaux-chimie des polymères, (1992).
23. Boypai, U. D. N. ; boypai, A. K. Macromolecules ; 18 ; 2113-2116 ; (1985).
24. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc., 66, 1954 (1944).

25. N. A. Peppas, hydrogels in Medicine and pharmacy, vol.1-3, CRC Press, In Boca Raton, FL (1994).
26. H. Bransted, J. Kopecel, Polyelectrolyte Gels: Properties, Preparation and Applications, R. K. Prud homme, eds., American Chemical Society, Washington D.C. (1992).
27. K. Hogari, F. Ashya, Superabsorbent Polymers :Science and Technology , F. L. Buchholz, N. A. Peppas eds., the American Chemical society, Washington D. C. (1994).
28. E. Vidovic et al., Croitica Chemica Acta 75(3)769-782 (2002).
29. Joly, Nicolas ; Synthèse et caractérisation de nouveaux films plastiques obtenus par acylation et réticulation de la cellulose, thèse de doctorat, université de Limoges, France, (2003).
30. Peter J. Hauser, C. Brent Smith, Mohamed M. Hashem, AUTEX Research Journal, Vol. 4, No2, © AUTEX (June 2004).
31. Christopher J. Biermann, Ramani Narayan; J. Polym. Sci. Part C: Polymer Letters, Vol. 25, 89-92 (1987).
32. Gary C. Lickfield, Charles Q. Yang, Investigation of flexible crosslinking systems for the retention of mechanical strength and abrasion resistance in durable press cotton fabrics, National Textile Center Research Briefs: (April 1999).
33. Sunil Kumar Bajpai, surinderpal Singh, Reactive& Functional Polymers 60 (2006) 431-440.
34. Z. Koudil, Synthèse des Polymères Hydrosolubles Application à la Trempe des Métaux, thèse de magistère USTHB Alger (2000).
35. Gupta, K. C. ; Verma, M. ;Behari, K. ; Macromolecules ;19 ;548-551 ; (1986).
36. S. B. Ross-Murphy, Polymer gels, Fundamentals and Biomedical Applications ; D. Derossi et al ; eds., Plenum Press, New York (1991).
37. Irzhak, V. I. Russ Chem. Rev. 69, 261 ;(2000).
38. Ross-Murphy, S. B. Polymer Networks: Principle of their formation, structure and properties; stepo, R.F.T. Ed.; Blackie Academic and Professional: New York (1998).
39. Polyacrylamide and Polyacrylic Acids, Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Vol. A21 VCH, Publishers, Inc. pp 143-156 (1992).
40. Acrylic Acid and Derivatives, Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry, Vol. A1 VCH, Publishers, Inc. pp 161-170 (1992).

41. Nusel Pekel, Nurettin Sahiner, Olgun Guven, Radiation Physics and Chemistry 59,485-491 (2000).
42. Nusel Pekel, Nurettin Sahiner, Olgun Guven, Polymer Bulletin 44, 593-600 (2000).
43. Danielle S. W. Benoit et al; Biomaterials 27 (2006) 6102-6110.