

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

Aichaoui Lina

Benarous Nour el houda

Juillet 2021

Thème

Elaboration de nouveau matériau par greffage d'un polymère sensible sur un polysaccharide, caractérisation et étude du comportement

M ^{me} SOUAG Rafika	Maitre de conférences A FS-UMBB	Présidente
M ^{me} SEDDIKI Nesrinne	Maitre de conférences A FS-UMBB	Promotrice
M ^{me} GUEMMOUR Hind	Maitre de conférences B FS-UMBB	Examinatrice
M ^{me} BOUTOUCHENT-GUERFI Nabila	Maitre de recherche CRTSE-Elharach	Co-promotrice

Remerciements

Nous tenons à remercier avant tous ALLAH le tout puissant d'avoir guidé nos pas vers les portes du savoir et nous avoir donné le courage et la volonté pour mener notre travail à terme.

*En guise de reconnaissance, nous exprimons nos remerciements les plus sincères à notre promotrice madame **SEDDIKI Nesrinne** pour son encadrement, ses conseils et son aide, tout au long de la réalisation de ce mémoire.*

*Nous exprimons nos remerciements à madame **SOUAG Rafika** de nous avoir honoré pour son acceptation la présidence de jury de ce travail.*

*Et aussi, madame **GUEMMOUR Hind** pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.*

*Je tiens également à remercier madame **BOUTOUCHENT-GUERFI Nabila** d'avoir nous accueilli et nous aider dans le centre de recherche CRTSE-Elharach.*

Finalement, nous remercions nos familles et à toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Je dédie ce mémoire à ...

A mes très chers parents

Affables, honorables, aimables : vous représentez pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi ;

Votre prière et votre bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études ;

Vous avez tout fait pour que vos enfants suivent le bon chemin dans leurs vie et leurs études ;

Je vous dédie ce travail en témoignage de votre profond amour ;

Mais Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte ;

Ce travail est le fruit de vos sacrifices ;

Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

A mes chers frères Housseem et Abd elraouf

Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite et de sérénité.

Je vous exprime à travers ce travail mes s

A mon très cher oncle Amine et sa famille

Vous avez toujours été présents pour les bons conseils. Votre affection et votre soutien m'ont été d'un grand secours au long de ma vie professionnelle et personnelle.

Veillez trouver dans ce modeste travail ma reconnaissance pour tous vos efforts.

A mon futur mari

Qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et tu as su m'apporter ton soutien moral tout au long de la dernière étape de cette thèse. Que Dieu le protège et offre la chance et le bonheur.

A mes grands-parents

A mes chère cousins et cousine, spécialement :

Rania, Maroua, Manel, Lamis, Manel et Safaa

A toutes mes amies particulièrement :

Imane et Zineb

*A ma chère amie et binôme **Houda** pour son soutien et ça collaboration à la réalisation de ce travail.*

*Ce travail est le fruit de notre promotrice madame **Seddiki**, que je remercié particulièrement pour son soutien, présence et générosité*

*A tous les membres de la famille **Aichaoui** et **Zerrouki**, petits et grands*

A tout les professeurs que se soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur

Tous ceux que j'aime dans le monde.

A.Lina

Dédicaces

*Rien n'aurait été plus beau d'offrir à mon
défaut
Père que le fruit de ce modeste labeur que je
tien à
Lieu dédier de fond de mon coeur,*

*Je le dédier aussi à ma mère qui m'a toujours,
Encouragé en lui exprimant ma gratitude et
ma
Reconnaissance que Dieu puisse m'aider à
l'honorer,
La servir et la combler
A tous mes soeur leur époux et leurs enfants,
A tous mes frère leur épouse et leurs enfants,
A mes deux chère soeur Saida et Zineb,
A mon binôme lina qui a tant donné pour
L'achèvement de ce travail
Je dédier ce travail,
B.Houda ,*

Table des matières

Remerciements
Dédicace
Table des matières
Résumé
Liste des figures
Liste des tableaux
Liste des abréviations
Introduction générale..... 1

Chapitre I : les polysaccharides

I-introduction.....3
II- les polysaccharides..... 3
II-1-Polysaccharides animaux 3
II-1-1-Glycogène..... 3
II-1-2-Héparine.....4
II-1-3-Kératane sulfate..... 4
II-2-Polysaccharides végétaux5
: Polysaccharides structuraux5
 a- La Cellulose5
 b- Hémicelluloses..... 5
 c- Les Pectines 6
II-2-2- Polysaccharide de réserve7
 a- Amidon..... 7
 b-Galactomannanes.....8
 c-Fructanes8
II-3- L'Agar Agar..... 9
II-3-1-Structure.....9
II-3-2-Propriétés 10
II-3-3-Origines 10
II-3-4-Applications..... 10
 a- En alimentation 11
 b- En cosmétique 11

c- En agriculture	11
d- En pharmacie.....	11
e- En dentisterie.....	11
f- En bactériologie	12
g- En biotechnologie	12
III- greffage	12
III-1-Introduction	12
III-2- Technique de greffage de polymères sur la surface.....	13
III-2-1- La physisorption	13
III-2-2-La chimisorption.....	13
III-4- Types de greffage.....	13
III-4-1-Greffage sur «Graftingonto »	14
III-4-2-Greffage à partir de ou «graftingfrom»	14
Référence chapitre I	16

Chapitre II : Les Hydrogels

I-introduction.....	19
II- définition et classification	20
II-1-Les hydrogels physiques	22
II-2-Les hydrogels chimiques.....	23
III- propriétés des hydrogels.....	23
III-1-Propriétés mécaniques	23
III-2-Propriétés de gonflement	24
IV- application des hydrogels.....	24
IV-1-Lentilles de contact	25
IV-2- Les Pansements.....	26
IV-3- Cosmétique.....	28
Référence chapitre II.....	29

Chapitre III : Partie expérimentale

I- introduction.....	30
II- techniques des caractérisations	30

Table des matières

II-1- Analyses en mode réflexion totale atténuée (ATR)	30
II-2-Analyse thermique gravimétrique (ATG).....	30
II-3- Angle de contact	31
II-4-Mesure du gonflement.....	31
III- méthode de synthèse.....	31
III-1-Produits et réactifs.....	31
III-2-Mode de synthèse	32
IV -RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	34
IV-1-Spectroscopie infrarouge en mode ATR	34
IV- 2-Analyse thermogravimétrique (ATG).....	35
VI -3- Ang le de co ntact	38
IV-4- Etude de gonflement	39
IV-4-1-Influence de l'initiateur Persulfate d'ammonium.....	39
Référ ence chapitre III.....	45
Conclusion générale	46

ملخص :

الهدف من عملنا هو تصنيع هيدروجيل ، من أجار أجار مطعمة بحمض الأكريليك بالطريقة التقليدية للبلمرة الجذرية التي تستخدم بيرسلفات الأمونيوم (APS) كبادئ، تم تأكيد التطعيم عن طريق تحليل الأشعة تحت الحمراء (ATR) مع ظهور نطاقات جديدة مميزة للمونومرات على أطيف العينات المطعمة ، والنتائج التي تم الحصول عليها مشجعة .
تمت دراسة قدرة امتصاص الهلاميات المائية المطعمة وتحليلها من خلال دراسة سلوك التورم في الأوساط المختلفة: الماء المتأين ، محلول ملحي 0.9% كلوريد الصوديوم (محلول ملحي) ، عند درجات حرارة مختلفة ودرجة حموضة مختلفة. تميزت هذه الهلاميات المائية بالتحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء في وضع ATR وزاوية التلامس ، وفي المجال عن طريق التحليل الحراري الوزني (TGA).

الكلمات المفتاحية: أجار أجار (AG) ، حمض الأكريليك (AAc) ، التطعيم ، التورم ، هيدروجيل مطعم ، بادئ، البلمرة

Abstract

The objective of this work is to develop hydrogels by grafting polyacrylic acid on a polysaccharide, this is Agar-Agar by radical polymerization, and the initiation was carried out by ammonium persulfate (APS). The grafting was confirmed by infrared spectroscopy in ATR mode, by study of thermal stability by thermogravimetric analysis (TGA). Subsequently the absorption capacity was monitored in different media: Deionized water, Saline solution (NaCl at 0.9%), pH medium and at different temperature.

Keywords

Agar-agar (AG), polysaccharide, Polyacrylic acid (PAA), grafting, swelling.

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail est d'élaborer des hydrogels par greffage de polyacide acrylique sur un polysaccharide c'est l'Agar-Agar par polymérisation radicalaire, l'initiation a été effectuée par le persulfate d'ammonium (APS). Le greffage a été confirmé par spectroscopie infrarouge en mode ATR, par étude de la stabilité thermique par analyse thermogravimétrique (ATG). Par la suite la capacité d'absorption a été suivie dans différents milieux : Eau d'ionisée, solution saline NaCl à 0.9% (sérum salé), milieu pH et à différente température.

Mots clés :

Agar-agar (AG), polysaccharide , Polyacide acrylique (PAAc), greffage, gonflement.

Liste des figures

Figure 1 : Structure du glycogène

Figure 2 : Structure d'héparine

Figure 3 : Structure du kératane sulfate

Figure 4: Analogie Structure de la cellulose

Figure 5 : Structure de pectine

Figure 6: Structure de l'amylose

Figure 7 : Structure de l'amylopectine

Figure 8 : Structure de galactomannane

Figure 9: Structure d'un fructane

Figure 10 : motifdisaccharidique de répétions chez les agars

Figure 11: Principe de la fonctionnalisation d'une surface par la technique «grafting to »

Figure 12: Principe de la fonctionnalisation d'une surface par la technique « graftingfrom

Figure 13: Schéma représentatif d'un hydrogel

Figure 14: Schéma illustrant les principales modes d'obtention des hydrogels physiques

Figure 15: Principales applications des hydrogels

Figure 16: Technique de coupe au tour

Figure 17: Photos de produits cosmétiques créés par Capsum. La formulation est isolée dans des capsules à membrane fine d'hydrogel d'alginate

Figure18 : Photos des hydrogels synthétisés

Figure19 : mécanisme de greffage de polyacide acrylique sur l'Agar-Agar

Figure 20 : Spectre ATR d'Agar-agar

Figure21 : Spectres ATR d'Agar -Agar et des hydrogels greffés (AAc-g-AG)

Figure 22 : Thermogramme TGA de l'Agar-Agar pure

Figure 23 : Thermogramme TGA de l'AG pure et les polysaccharides greffés (PAAc-g-AG)

Figure 24 : Photos de la gouttelette de l'eau sur les supports polymériques

Figure 25 : Influence de l'initiateur APS sur le gonflement dans l'eau d'ionisée à température ambiante.

Figure 26 : Influence de l'initiateur APS sur le gonflement dans NaCl (0.9%° à température ambiante

Figure 27 : Influence de l'initiateur APS sur le gonflement dans l'eau d'ionisée à 37°C

Figure 28 : Influence de l'initiateur APS sur le gonflement dans NaCl (0.9%) à 37°C

Figure 29 : Influence du pH sur le gonflement à température ambiante

Liste des tableaux

Tableau 1: Quelques applications des hydrogels et de feuilles d'hydrogel comme pansements.

Tableau 2 : Réactifs de synthèse

Tableau 3 : compositions des hydrogels greffés

Tableau 4: différentes angle de contact des polysaccharides greffés

Liste des abréviations

AAC: Acide acrylique

AG: Agar-agar

APS : Persulfate de potassium

ATR : Réflexion totale atténuée

ATG : Analyse thermogravimétrique

DG : Degré de greffage

DP : Degré de polymérisation

G% : Taux de greffage

IR : Infrarouge

PAAc : Acide polyacrylique

PAAc-g-AG : Acide polyacrylique greffé au l'agar-agar

SW : gonflement

Wh : la masse de polymère greffé

Wgg : la masse de polysaccharide

SW : gonflement

***Introduction
générale***

INTRODUCTION GENERALE :

L'utilisation de polymères naturels, ou biopolymères, comme matériaux n'est pas nouvelle. Par exemple, dans la nature, la cellulose a toujours été utilisée pour structurer les plantes, la chitine comme exosquelette des écrevisses et des crevettes, le collagène comme support mécanique dans les tissus conjonctifs et la soie dans les toiles d'araignées. À l'heure actuelle, ces types de matériaux font l'objet d'un grand intérêt en tant que matériaux pour des applications biomédicales en raison de leur biocompatibilité élevée et de leurs faibles coûts d'élimination. De plus, la polyvalence de leurs structures chimiques permet le développement de matériaux fonctionnalisés avancés qui peuvent répondre à une variété d'exigences. Dans le domaine biomédical, la dégradation des polymères naturels en métabolites physiologiques en fait d'excellents candidats pour un large éventail d'applications, telles que l'administration de médicaments ou la médecine régénérative. Parmi les biopolymères, les polysaccharides en particulier ont d'excellentes propriétés qui en font le groupe de polymères avec l'expérience la plus ancienne et la plus étendue en termes d'applications médicales, la non-toxicité (les résidus de monomère ne sont pas non plus dangereux pour la santé), solubilité dans l'eau ou capacité de gonflement élevée induite par de simples modifications chimiques et une grande variété de structures chimiques.

Les hydrogels sont une classe de polymères réticulés qui, en raison de leur nature hydrophile, peuvent absorber de grandes quantités d'eau. Ces matériaux offrent uniquement une stabilité physique, chimique et mécanique modérée à élevée dans leur état gonflé. La structure d'un hydrogel peut être conçue pour une application spécifique en sélectionnant les matériaux de départ et les techniques de traitement appropriés. Étant donné que la capacité de gonflement à l'équilibre d'un hydrogel est un équilibre entre les forces de gonflement et élastiques, des hydrogels avec différentes capacités de gonflement peuvent être conçus en modulant la contribution des forces individuelles. Certains hydrogels répondent aux changements de facteurs environnementaux en modifiant leur comportement de gonflement.

L'objectif de ce mémoire est d'élaborer un nouveau matériau hydrogel basé sur un polysaccharide c'est l'Agar-Agar et un polymère super absorbent le polyacide acrylique.

Nous présentons les résultats de cette étude comme suit :

- Le premier chapitre : une étude bibliographique sur les polysaccharides, en précisant le polysaccharide Agar-Agar, ses propriétés, les différentes techniques de greffage et les applications.
- Le deuxième chapitre : une étude bibliographique sur les hydrogels polymériques, classifications et les différentes applications.
- Le troisième chapitre : est consacré à la partie pratique où nous décrivons les techniques de caractérisations, le greffage de polyacide acrylique sur le polysaccharide Agar-Agar. La caractérisation structurale a été effectuée par infrarouge en mode ATR, la stabilité thermique a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG), l'hydrophilie a été mesurée par l'angle de contact. Le comportement en absorption a été suivi dans l'eau distillée, dans la solution saline, à différentes températures et différents milieux pH pour les hydrogels sensibles.

Une conclusion générale termine ce travail, elle résume les différents résultats obtenus et les perspectives projetées à partir de ces résultats.

Chapitre I :
Les polysaccharides

I-INTRODUCTION :

Les glucides ou saccharides sont les molécules biologiques les plus abondantes. Leur formule brute générale $(CH_2O)_n$ qui donne le nom d'hydrates de carbone ou carbohydrates. Les unités de base des glucides sont appelées monosaccharides ou oses.

Ce sont des polyhydroxyaldéhydes ou des polyhydroxycétones contenant entre 3 et 7 atomes de carbone. Les osides sont des polymères d'oses liés entre eux par des liaisons de type O glycosidique. Ces derniers sont classés en deux catégories en fonction de leur degré de polymérisation (dp). Les polysaccharides (polyholosides ou polysides ou glycanes) dont le dp est supérieur à 10[1].

Les structures des polysaccharides sont majoritairement constituées d'hexoses et/ou de pentoses liés les uns aux autres par des liaisons O-glycosidiques. Il est distingué les homopolysaccharides constitués d'un seul type d'oses et les hétéropolysaccharides constitués de plusieurs types d'oses [2]. Ces polymères peuvent être linéaires ou ramifiés, avec un poids moléculaire de dizaines de milliers voire de millions [3].

Les polysaccharides peuvent être obtenus à partir d'un certain nombre de sources, y compris les algues, les plantes, les bactéries, les champignons, les insectes, les crustacés et les animaux. Ils peuvent être ajustés structurellement grâce au génie génétique [4].

Les polysaccharides peuvent être classés sur la base de leur structure, leur solubilité, leurs sources, leurs rôles biologiques et leurs applications [1].

II- LES POLYSSACCHARIDES :

II-1-Polysaccharides animaux :

Les glycosaminoglycanes sont une famille de polysaccharides complexes, linéaires et non ramifiés sulfatés, négativement chargés et leurs poids moléculaire varie entre 10- 100 KDa[4]. Ils se constituent de la répétition d'unités disaccharidiques qui sont composées d'une hexosamine, D-glucosamine ou D-galactosamine et d'un acide uronique, acide Dglucuronique ou L-iduronique ou d'un galactose.

II-1-1-Glycogène :

C'est la forme de stockage du glucose chez les animaux et chez certains organismes unicellulaires comme les levures. Le glycogène s'accumule temporairement comme réserve énergétique dans les muscles squelettiques et dans le foie [5].

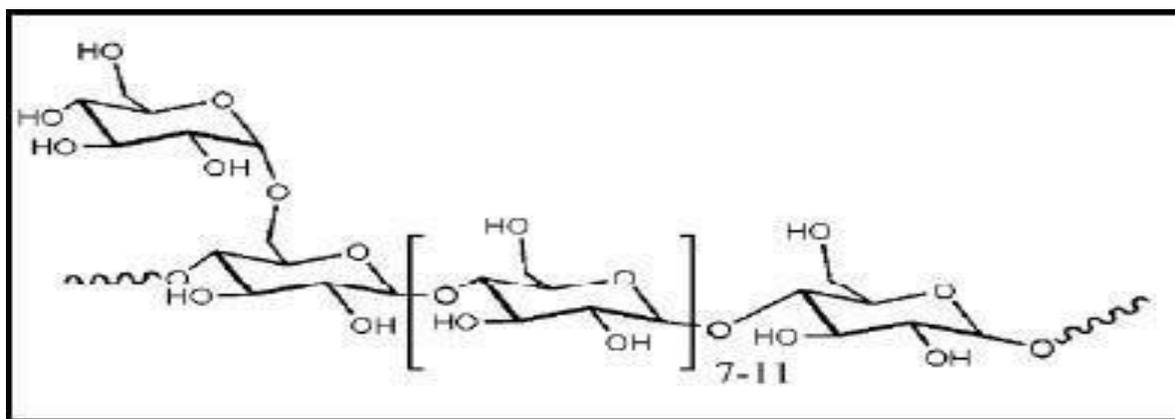


Figure 1 : Structure du glycogène

II-1-2-Héparine :

L'héparine est un polysaccharide linéaire hautement sulfaté contenant principalement une unité disaccharidique répétée (α -D-glucosamine en alternance avec de l'acide α -L-iduronique) [6]. Il est retrouvé dans des grains de sécrétion de cellules présentes à la surface vasculaire et abondante dans les poumons le foie et la peau.

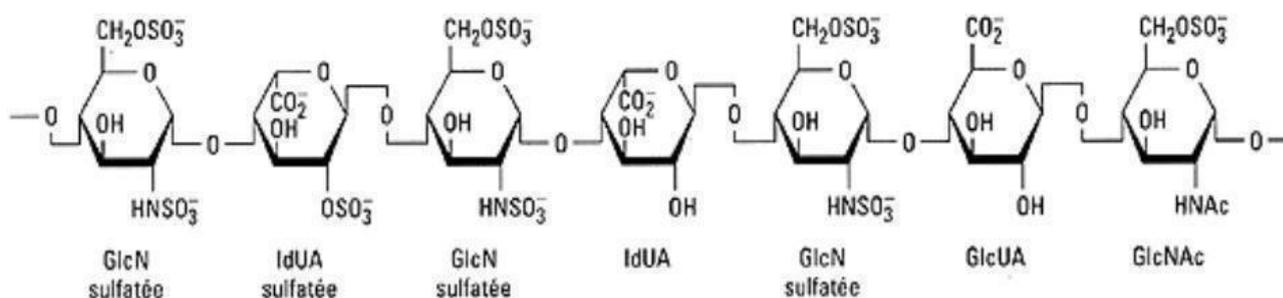


Figure 2 : Structure d'héparine

II-1-3-Kératane sulfate :

Le kératane sulfate est présent dans le cartilage, la cornée et les disques intervertébraux. Avec une protéine, il forme un protéoglycane, dont l'unité de base est la N-acétyllactosaminesulfatée sur la position 6 de la N-acetyl-glucosamine.

Le kératane sulfate est le seul type de glycosaminoglycanes qui ne porte pas un résidu acide tel que l'acide glucuronique ou de l'acide iduronique fréquemment observés dans le chondroïtine sulfate.

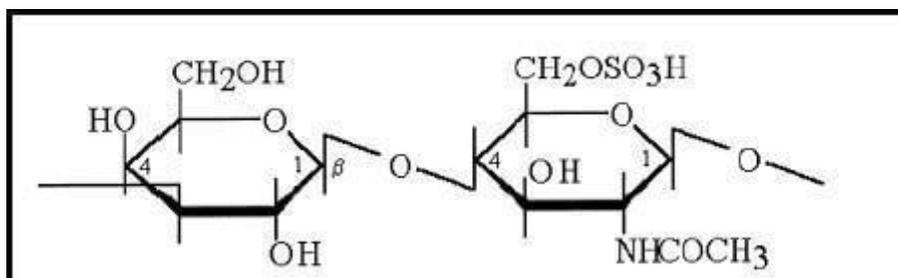


Figure 3 : Structure du kératane sulfate

II-2-Polysaccharides végétaux :

Les polysaccharides se trouvent principalement dans des plantes et des algues qui produisent plus de 90 % des polysaccharides totaux existant sur la terre. Sur la base de leur rôle biologique, ils peuvent être classés en polysaccharides structuraux, en polysaccharides de réserves d'énergie et en exsudats et mucilages.

: Polysaccharides structuraux :

On trouve, la cellulose, les h micultuloses et les pectines.

a- La Cellulose :

La cellulose est un polymère linéaire et très ordonné, avec un poids moléculaire élevé de 106Da ou plus. Elle contient de r sides de D-glucose unis par des liaisons β (1 \rightarrow 4) [7]. Elle est insoluble dans la plupart des solvants, sa structure cristalline en découlant des propriétés mécaniques de résistance, et un arrangement des chaînes de cellulose en fibrilles qui apporte également une grande flexibilité. L'ensemble de ces propriétés physico-chimiques et mécaniques, en plus de sa grande abondance et disponibilité, font de la cellulose l'un des polysaccharides le plus étudié.

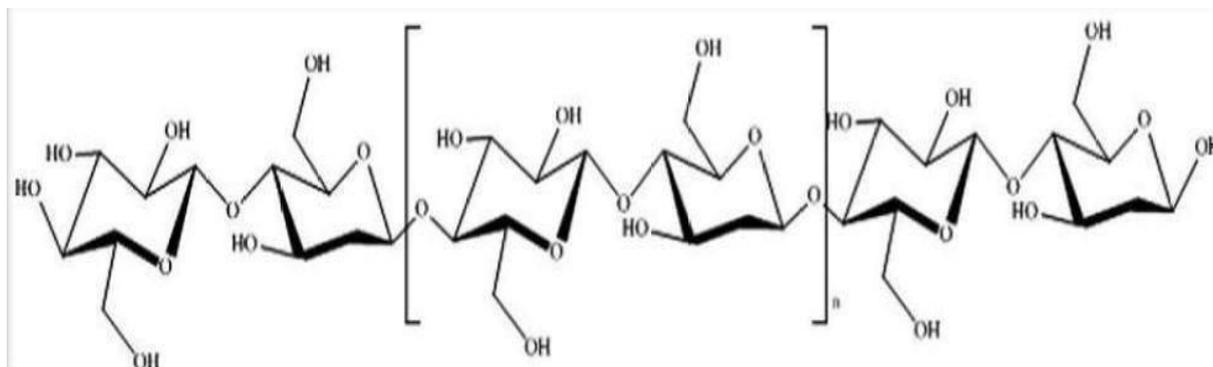


Figure 4 : Structure de la cellulose

b- Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont un groupe de polysaccharides hétérogènes qui sont formés par des voies biosynthétiques différentes de celles de la cellulose. Les hémicelluloses présentent un haut degré de variabilité en fonction des espèces végétales, du type de tissus et des stades de maturité [8]. Contrairement à la cellulose qui est un homopolysaccharide, les hémicelluloses sont des hétéropolysaccharides.

Les hémicelluloses fonctionnent comme matériel de soutien dans les parois cellulaires, ils sont facilement hydrolysés par les acides à leurs composants en monomères, composé de D-glucose, de D-mannose, de D-galactose, de D-xylose, L-arabinose et de petites quantités de L-rhamnose en plus de l'acide D- glucuronique, de l'acide 4-O-méthyl-D-glucuronique et de l'acide D-galacturonique. En raison de leurs structures amorphes, les hémicelluloses ont une réactivité plus élevée que celle de la cellulose.

c- Les Pectines :

Les pectines sont une famille de polysaccharides complexes et l'un des composants majeurs des parois cellulaires primaires et cellulaires moyennes des plantes supérieures. Elle est principalement composée de trois types, dont homogalacturonanes (HGA), rhamnogalacturonans I (RGI) et rhamnogalacturonans II (RGII) [9].

Le squelette HG est composé de résidus d'acide galacturonique et peut être estérifié, méthyle et / ou acétylé. Les résidus de rhamnose dans RG-I, peuvent être substitués par des chaînes latérales composées d'arabinose et de galactose [10].

Les pectines sont largement utilisées en tant qu'agent épaississant, texturant, émulsifiant, stabilisant et gélifiant dans les industries alimentaire, cosmétique et pharmaceutique. Ils ont diverses activités biologiques telles que la cicatrisation, la réduction de l'activité de la lipase, l'inhibition de la croissance des cellules cancéreuses humaines par la stimulation de l'apoptose et la diminution du taux de cholestérol [11].

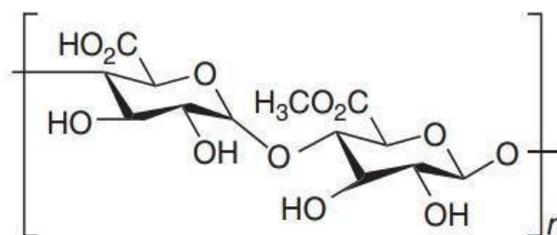


Figure 5 : Structure de pectine

II-2-2- Polysaccharide de réserve :

Il est noté l'amidon, les galactomannanes et les feuctanes.

α - Amidon :

L'amidon est un homopolymère de D-glucose. Les unités D-glucosyl sont liées majoritairement par des liaisons de type α (1 \rightarrow 4) (95 – 96 %) et dans une moindre mesure, par des liaisons de type α (1 \rightarrow 6) (4 – 5 %). L'amidon est composé de deux polymères de structure primaire différente, dont l'amylose molécule linéaire et l'amylopectine, molécule ramifiée [12].

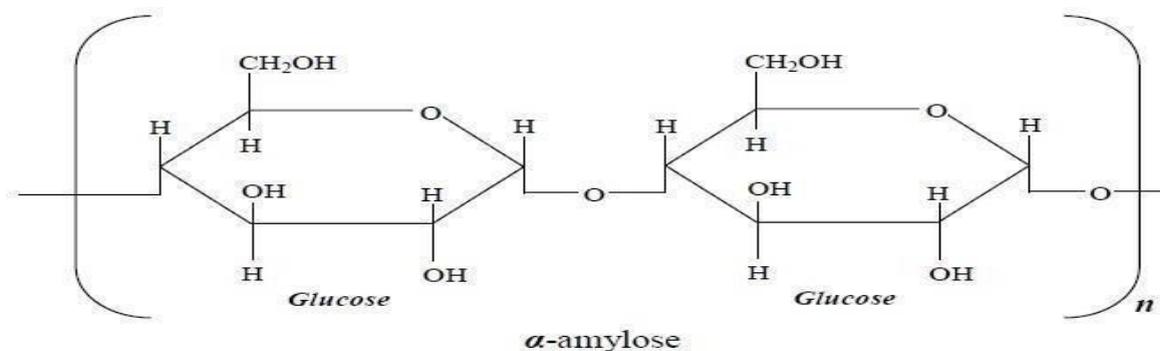


Figure 6 : Structure de l'amylose

L'amylopectine est une molécule fortement ramifiée de D-glucopyranosyl liés en α -(1 \rightarrow 4) et leurs branchements liés par α -(1 \rightarrow 6). L'amylopectine est l'une des plus grandes molécules présente dans la nature, d'un poids moléculaire de l'ordre de 1.107 à $1.109 \text{ g. mol}^{-1}$. L'amidon est un excellent matériel pour les utilisations industrielles en raison de ses propriétés non toxiques, renouvelables et biodégradables [13].

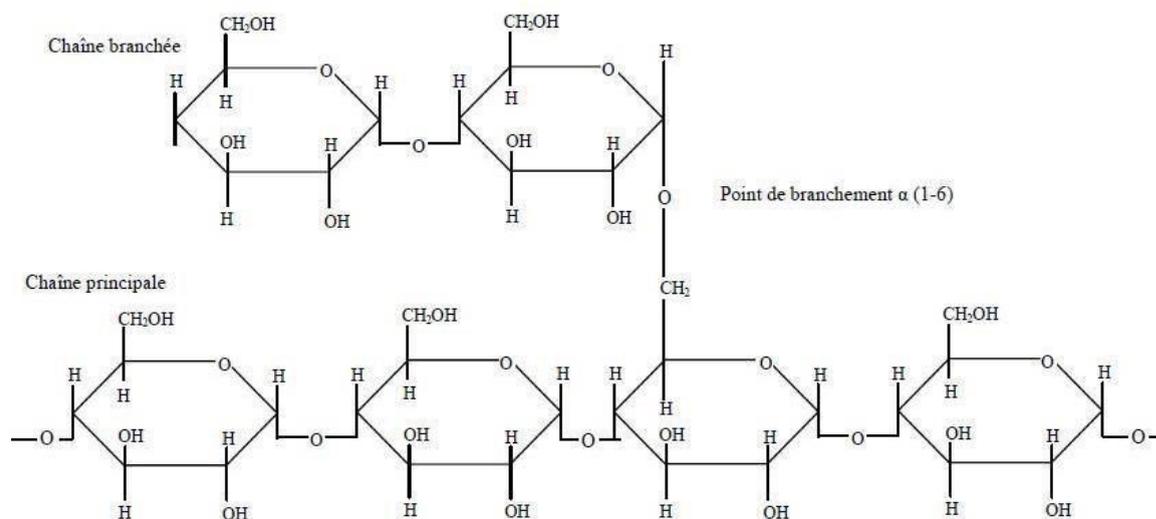


Figure 7 : Structure de l'amylopectine

b-Galactomannanes :

Les galactomannanes sont des hétéropolysaccharides, ils sont principalement composés de D-mannose comme chaînes principales avec D-galactose comme groupes latéraux. Les propriétés physiochimiques des galactomannanes sont influencées par le rapport entre le mannose et le galactose, il est composé d'une longue chaîne polymérique qui lui permet de former une structure en forme de film dans l'eau [14].

Les galactomannanes ne sont pas toxiques dans la nature, ce qui le rend admissible à la consommation humaine et à un usage intensif en application biomédicale [4-15] en raison de ses propriétés diverses telles que son poids moléculaire élevé, sa biocompatibilité, sa solubilité dans l'eau, son caractère non ionique et ses propriétés gélifiantes à des concentrations plus faible. Ces polymères sont largement utilisés dans les industries alimentaire, pharmaceutique, biomédicale, cosmétique, textile et papier [16-17].

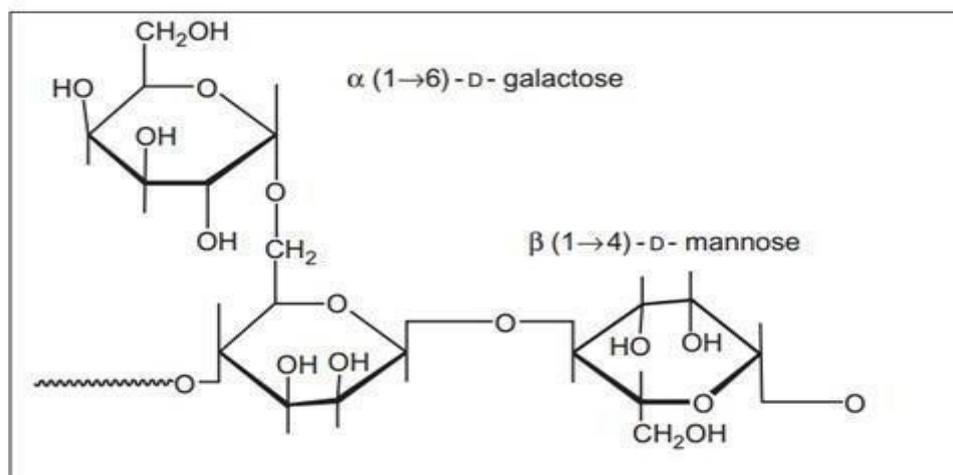


Figure 8 : Structure de galactomannane

c-Fructanes :

Les fructanes sont appelés aussi fructosanes, ils existent sous forme d'une large gamme d'oligo- et de polysaccharides chez de nombreuses espèces des bactéries, des champignons et des plantes [18]. Les fructanes sont des polymères de fructose liés au résidu fructosyle ou glucosyle d'une molécule de saccharose. Les résidus fructosyles sont liés entre eux par des liaisons O-glycosidiques en $\beta(2\rightarrow1)$ ou en $\beta(2\rightarrow6)$ [19]. Ils sont classés en différentes familles sur la base de leurs liaisons glycosidiques, consistant des unités D-fructofuranoses liées en $\beta(2\rightarrow1)$ telles que l'inuline des unités D-fructofuranoses liées en $\beta(2\rightarrow6)$, telles que les lévanes où des structures hautement ramifiées constituées à la fois des résidus D-fructofuranoses liées en $\beta(2\rightarrow1)$ et $\beta(2\rightarrow6)$ tels que les graminanes [18].

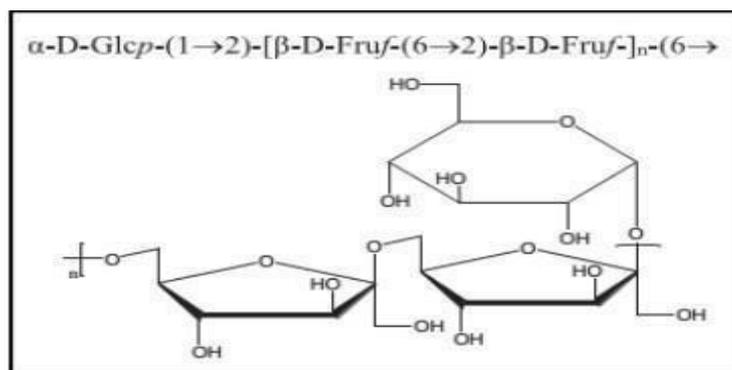


Figure 9 : Structure d'un fructane

II-3- L'Agar Agar :

L'Agar est un polysaccharide extrait des parois de certaines algues rouges, sa méthode d'extraction et de purification a été découverte par hasard pour la première fois au Japon en 1658 par *MINOYA Tarozaemon* [20], c'est qu'à la fin du 19^{ème} siècle que l'Agar est connu dans le monde occidental. Il a été découvert environ 200 ans avant que les deux autres phycocolloïdes, le carraghénane et l'alginate.

Le mot « Agar » est un terme malaisien et la double forme « Agar-Agar » est utilisé pour décrire la gelée, l'Agar en tant que milieu de culture bactérienne, fut utilisé pour la première fois par Dr.ROBERT KOCH en 1882, ce qui l'amena à isoler le bacille de la tuberculose

II-3-1-Structure :

L'Agar se compose de deux polymères du galactose : l'agarose neutre fortement gélifiant, et l'agaropectine chargé moins gélifiante. On considère actuellement que la structure répétitive de base de l'agarose $\beta\text{-D-galactose}$ et $3,6\text{-anhydro-}\alpha\text{-L-galactose}$ alternativement liés en $\beta\text{-(1}\rightarrow\text{4)}$ et $\alpha\text{-(1}\rightarrow\text{3)}$, peut varier de manière variable dans son degré de sulfatation, acétylation, méthylation, et pyruvation. Donc L'agar se compose d'unité de D et L- galactose associées en $(1\rightarrow\text{3})$.

Plus le taux d'esters sulfuriques ($-\text{O-SO}_3$) est bas, plus le taux de $3,6\text{-anhydrogalactose}$ est fort et plus l'agar sera gélifiant.

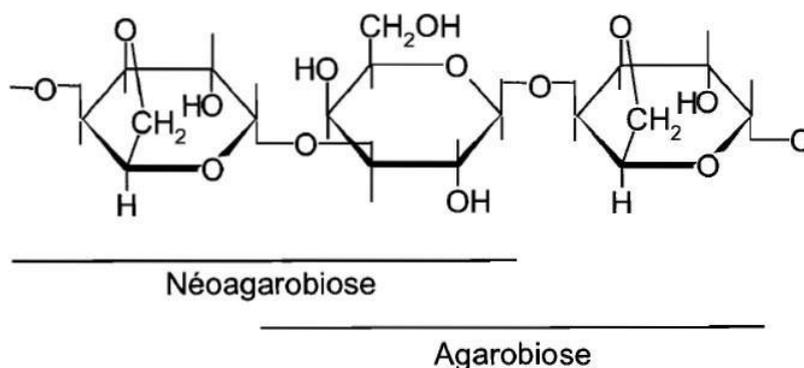


Figure 10 : motif disaccharidique de répétitions chez les agars

II-3-2-Propriétés :

L'agar est l'un des premiers phycocolloïdes qui fut utilisé dans l'industrie. Sa propriété la plus importante est de former des gels très résistants, même à faible concentration, et sans ajouter d'autres composants comme cela est nécessaire avec les carraghénanes (cations ou protéines) et les alginates (cations ou acides). La force de gel des Agars varie généralement entre 150 et 1200 g.cm².

Le phénomène d'hystérèse décalage entre la température de liquéfaction (85 à 90 °C) et celle de gélification (32 à 45 °C) est utilisé avantageusement en pharmacie et en laboratoire. Les températures de liquéfaction et de gélification peuvent être modifiées en substituant certains groupements, notamment méthoxyles. La viscosité d'une solution d'agar peut être également modifiée par chauffages successifs. Le gel d'Agar est translucide, inactif, sans goût et sans odeur et donc se prête facilement aux applications alimentaires et bactériologiques. Il supporte des températures supérieures à 100 °C ce qui permet de le stériliser. Enfin, il est stable dans une large gamme de pH biologiques [21].

II-3-3-Origines :

Les principales algues utilisées pour la production d'Agar appartiennent à trois ordres d'algues rouges : les Gigartinales, les Gdliidiales, les Cdrariales.

II-3-4-Applications :

a- En alimentation :

L'Agar était auparavant principalement utilisé comme épaississant des colorants des textiles. Il est maintenant remplacé par les alginates. L'agar est actuellement utilisé, environ à 90% dans les industries alimentaires (E406 dans la nomenclature européenne). La consommation directe d'agar naturel (Sous forme de filaments ou de pilules) est surtout importante en Asie.

Les caractéristiques de gélification de l'Agar, inégalées par aucun autre colloïde végétal ou animal, en font un produit de choix pour l'industrie alimentaire où il est utilisé comme :

- gélifiant : gelées, confitures, bonbons, desserts, viandes.
- stabilisant/épaississant : sauces, boissons, yaourts.
- liant : nappages et glaçages des desserts.
- agent de conservation : enrobage de charcuterie.

b- En cosmétique :

Grâce à son fort pouvoir gélifiant, cette poudre blanche peut entrer dans la composition de nombreux produits cosmétiques. En tant que texturant, l'Agar agar est en effet idéal pour concevoir et stabiliser la texture de crèmes, laits corporels, gels douche, shampoings ou encore le gel d'aloevera, en plus de donner une consistance plus ou moins crémeuse selon le dosage, il apporte une touche de fraîcheur rendant l'application plus agréable. Antioxydant, hydratant et participant activement au renouvellement des cellules, il peut notamment remplacer le gel d'aloevera au quotidien [21].

c-En agriculture :

L'Agar est utilisé pour conserver les semences et pour la culture cellulaire et tissulaire in-vitro de certaines variétés de plantes et de microorganismes.

d-En pharmacie :

Comme excipient, laxatif, muco-protecteur, émulsifiant (pommades, suppositoires, liquides chirurgicaux), liant (fabrication des comprimés) et comme coupe-faim dans les produits diététiques.

e-En dentisterie :

Sculpture et archéologie dans la fabrication d'empreintes et de moulages de haute précision.

f-En bactériologie :

L'agar est énormément utilisé en bactériologie (milieux de culture), ce marché représente environ 5% du marché mondial, mais est très lucratif car l'agar demandé est de haute qualité.

g-En biotechnologie :

L'utilisation de l'agarose en biotechnologie est actuellement en plein essor (2 % du marché mondial). Les découvertes sur la recombinaison de l'insuline, l'activateur du plasminogène tissulaire, les interférons, le cancer, le SIDA, etc., ont toute nécessité, à une étape ou à une autre, l'emploi de gels d'agarose.

Ce composé est utilisé pour :

- la préparation de gels d'électrophorèse (isolement de substances, génétique).
- les techniques de clonage, recombinaison, séquençage et amplification de l'ADN et de l'ARN.
- les techniques de transfert de gènes.
- la préparation de colonnes de chromatographie.
- en immunologie : travaux sur les complexes anticorps/antigènes.
- la culture de microorganismes.
- la préparation de capsules, ou billes, pour l'immobilisation de cellules ou d'enzymes en bioréacteurs.
- l'encapsulation de charbon actif ou de résines échangeuses d'ions pour désintoxiquer par hémoperfusion des patients présentant des cas d'overdose.

III- GREFFAGE

III-1-Introduction :

Le greffage des surfaces permet l'introduction de molécules spécifiques à la surface avec une haute densité et une localisation déterminée des chaînes greffées. D'autre part, les liaisons covalentes entre le polymère greffé et la surface assurent leur stabilité chimique à long terme contrairement aux revêtements de surfaces par liaisons physiques. Ce type de greffage de polymère sur une surface est très fréquemment appelé dans la littérature « la copolymérisation greffante ».

III-2- Technique de greffage de polymères sur la surface :

C'est la modification des surfaces polymères par l'introduction d'autres chaînes polymères de nature chimique différente, le greffage de ces chaînes ne peut se faire que si un point d'accroche existe, une fonction chimique préalablement créée par une modification chimique ou physique, un agent externe est utilisé pour créer les sites de radicaux libres sur ce polymère préformé, les sites actifs seront le point d'établissement d'une liaison covalente entre le substrat et le greffon.

La modification de surface des polymères peut se faire soit de façon non-covalente par physisorption ce qui implique des interactions faibles entre le polymère et la surface (électrostatiques, liaisons hydrogènes, van der Waals) [22], soit par chimisorption, ce qui implique la formation de liaisons covalentes entre le polymère et la surface [23].

III-2-1- La physisorption :

Le greffage par physisorption peut être problématique, c'est en effet un phénomène réversible car l'adhérence du film sur le substrat repose sur des interactions faibles, la déformation du film peut être causée par la désorption ou le déplacement des chaînes par le phénomène de démoulage ou par le phénomène de délamination [24].

III-2-2- La chimisorption :

A l'inverse du greffage par physisorption, la chimisorption est un processus par lequel une chaîne polymère est greffée de façon covalente sur un substrat, le film polymère ainsi greffé est robuste et plus résistant aux conditions chimiques et physiques environnementales, cette stratégie permet de modifier les propriétés de surface d'un substrat de façon stable. Le greffage des polymères sur des surfaces organiques et inorganiques peut se faire selon deux méthodes : le « grafting to » et le « grafting from ».

III-4- Types de greffage :

Il existe principalement deux types de greffage: méthode de couplage dite directe à l'aide d'un polymère existant, également nommée méthode « *Grafting onto* » et une seconde méthode nommée « *Grafting from* », qui consiste à amorcer la polymérisation d'un ou de monomère(s) à partir de la surface activée [25].

III-4-1-Greffage sur «Grafting onto » :

La technique « Grafting to » ou greffage sur consiste à attacher sur une surface une chaîne polymère fonctionnalisée par physisorption [26] ou par le greffage covalent d'une extrémité du polymère capable de réagir avec une fonction présente en surface [20]. Les chaînes greffées peuvent donc être élaborées par n'importe quelle méthode de polymérisation vivante ou contrôlée qui garantit une maîtrise de la fonctionnalité et de la composition chimique dans le cas de copolymères.

Ce type de greffage reste très limité à cause de difficultés d'obtention de polymères ayant des densités élevées. En effet, la répulsion stérique entre chaînes polymère ne permet pas d'avoir des surfaces avec des densités en polymère élevées [27].

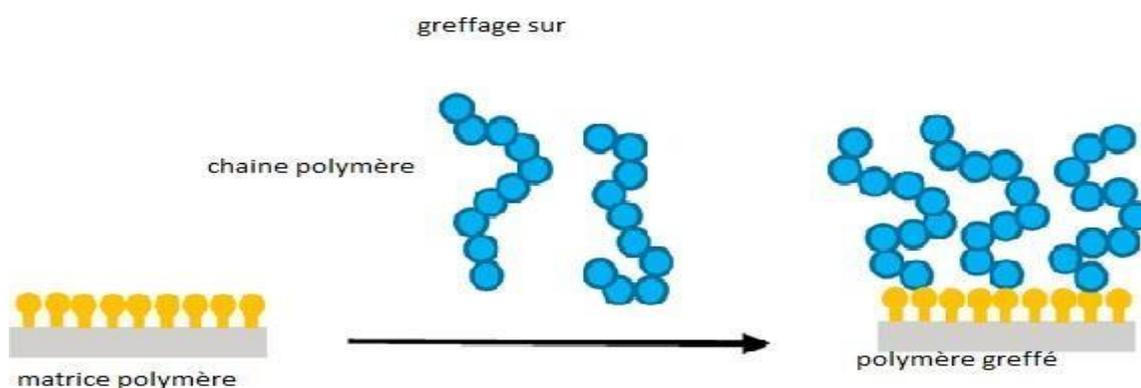


Figure 11: Principe de la fonctionnalisation d'une surface par la technique «grafting to »

III-4-2-Greffage à partir de ou «grafting from » :

La technique « grafting from » greffer un amorceur sur la surface puis déclenché la polymérisation à partir de celui-ci, en particulier sur les surfaces de polymère qui sont souvent inertes chimiquement, la densité des chaînes greffées par la méthode « grafting from » est plus élevée que par la technique « grafting to ». En effet, l'encombrement stérique est moins important lorsque la polymérisation se fait à partir de l'amorceur greffe car le monomère diffuse jusqu'à la surface [28].

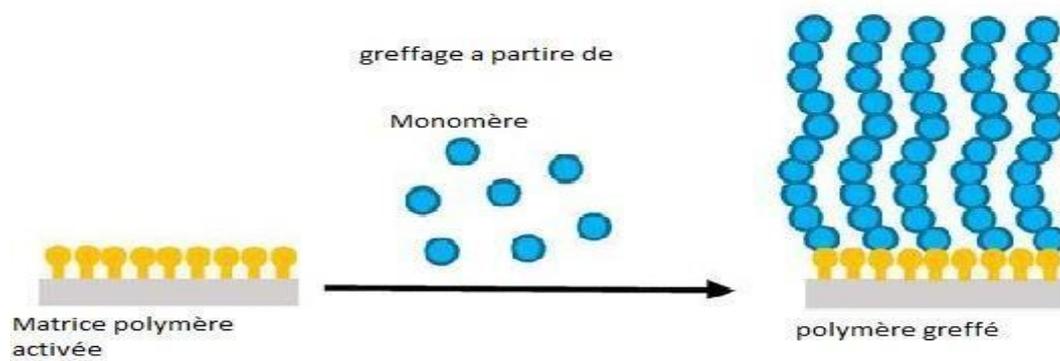


Figure 12: Principe de la fonctionnalisation d'une surface par la technique « grafting from »

Cette technique est la plus utilisée pour polymériser en surface de nombreux types de monomères. Mais ça n'empêche pas l'existence de quelques inconvénients comme la rupture de commercialisation des agents de transfert qui doivent être synthétisés en plusieurs étapes.

Références
chapitre I

REFERENCES CHAPITRE I:

- [1] CHOUANA .T Caractérisation structurale et activités biologiques des Polysaccharides d'Astragalus gombo bunge. Thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah d'Ouargla. p203(2017).
- [2] BENAOUN .F Caractérisation Structurale et Potentiel Biologique des Polysaccharides issus de Plantagonotata Lagasca (Plantaginaceae) et Urgineanoctiflora Batt. et Trab. (Liliaceae) Thèse de doctorat à l'Université Kasdi-Merbah Ouargla .p209 (2017).
- [3] YU .Y, SHEN .M, SONG.Q and XIE.J Biological activities and pharmaceutical applications of polysaccharide from natural resources: A review. Carbohydrate Polymers. p91(2018).
- [4] PRAJAPATI V. D, MAHERIYA P.M, JANI G.K and SOLANKI H.K, Carrageenan: A natural seaweed polysaccharide and its applications. Carbohydrate Polymers, p97(2014).
- [5] BLEICHER-BARDELETTI F, DUCLOS B, et VAMECQ J, Biochimie tout le cours en fibres hience. P.Aces- UE1 –CARES. Dunod. p30 (2014).
- [6] SOUZA R.O, MADEIRA S.J.C, CHAGAS F.D.S, PARREIRAS.L.A, SANTOS G.R.C, ASSREUY.A.M.S, MOUR A.O, et PEREIRA.M.G, Purified polysaccharides of Geoffroea spinosa barks have anticoagulant and antithrombotic activities devoid of hemorrhagic risks. Carbohydrate Polymers.p208 (2015).
- [7] FLOCH A.L, JOURDES.M and TEISSE DRE P.L, Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: Composition, interest, assays: A review. Carbohydrate (2015).
- [8] ADLER. S, VERDEIL. J, LARTAUD.M , FOCK-BASTIDE.I, JOËT.T, CONÉJÉRO.G NOIROT.M, Morphological and histological impacts of the laurina mutation on fructification and seed characteristics in Coffea Arabica. L. p585(2014).
- [9] MUNGURE.T.E, ROOHINEJAD.S, BEKHIT.A.E.D, GREINER.R and MALLIKARJUNAN.K, Potential application of pectin for the stabilization of nanoemulsions. Current Opinion in Food Science .p72(2018).
- [10] BROXTERMAN S. E and SCHOLS H. A., Characterisation of pectin-xylan complexes in tomato primary plant cell walls. Carbohydrate Polymers.p269 (2018).
- [11] MELIH.G and AKPINAR.O , Valorisation of fruit by-products: Production characterization of pectins from fruit peels, Food and Bioproducts Processing (2019).

- [12] KARA S, - Préparation des copolymères hydrosolubles à base d'amidon, Modification et contrôle des propriétés. Thèse de Magister, UNIVERSITE ABOUBAKR BELKAID – TLEMCEN. p133(2010).
- [13] LIU.J, WILLFO.S and XU.C, A review of bioactive plant polysaccharides: Biological activities, functionalization, and biomedical applications. *Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre*. p31(2015).
- [14] WANG.W, MCCONAGHY.A.M , TETLEY.L et UCHEGBU.I.F , Controls on polymer molecular weight may be used to control the size of palmitoyl glycol chitosan polymeric vesicles, *Langmuir*. p631 (2001).
- [15] SHAHBUDDIN.M, SHAHBUDDIN.D, BULLOCK .A .J, IBRAHIM .H, RIMMER.S Et MACNEIL.S ,High molecular weight plant heteropolysaccharides stimulate fibroblasts but inhibit keratinocytes, *Carbohydr. Res.*p90 (2013).
- [16] ALBUQUERQUE P.B.S , BARROS .W, SANTOS .G.R.C, CORREIA .M.T.S MOURÃO.P.A.S, TEIXEIRA.J.A et CARNEIRO-DA-CUNHA.M.G, Characterization and rheological study of the galactomannan extracted from seeds of *Cassia Grandis*, *Carbohydr. Polym.*p127(2014).
- [17] PINHEIRO.A.C, BOURBON.A.I, ROCHA.C, RIBEIRO.C, MAIA.J.M.GONALVES.M.P et VICENTE.A.A, Rheological characterization of carrageenan/galactomannan and xanthan/ galactomannan gels: Comparison of galactomannans from non-traditional sources with conventional galactomannans, *Carbohydr. Polym.*p392 (2011).
- [18] CHANDR.A, SHEKARA.P.M and VENKATESH.Y.P, Immunostimulatory properties of fructans derived from raw garlic (*Allium sativum*L.). *Bioactive, Carbohydrates and Dietary Fibre*.p65 (2016).
- [19] LOTHIER, Métabolisme des fructanes chez *Lolium perenne* L: Identification de deux gènes codant des fructane exohydrolases (FEHs) et étude de la régulation de l'activité FEH par les sucres solubles. Thèse de doctorat, Université de Caen.p204(2007).
- [20] Ostuni.E, Yan.L , Whitesides.G.M , The Interaction of Proteins and Cells with Self-Assembled Monolayers of Alkanethiolates on Gold and Silver.” *Colloid Surfaces B*. p3(1999).
- [21] Mémoire valorisation de la biomasse végétale par les produits naturels Sous la direction de François-Xavier Garneau et Guy J. Collin recherches pour le développement international. p168 (1993).

- [22] Zhao. B, Brittain.W.J, Polymer brushes: Surface-immobilized macromolecules. Progress PolymerScience. p677(2000).
- [23] Li JH; Tan, DS; Zhang, XQ; Tan, H; Ding, MM; Wan, CX; Fu, Q, Preparation and characterization of nonfouling polymer brushes on poly(ethylene terephthalate) filmsurfaces. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces.p343 (2010).
- [24] Eastwood.E ,Viswanathan .S, O'Brien .C. P, Kumar.D, Dadmun.M. D, Polymer. p46(2005).
- [25] Kato.K, Uchida. E, Kang.E-T, Uyamaa. Y, Ikada. Y, Polymer surface with graft chains.Progressin Polymer Science.p209 (2003).
- [26] Tsukruk, V, V. Assembly of supramolecular polymers in ultrathin films Progress Polymer Science. p247 (1997).
- [27] Ruhe. J, Knoll. N, Functional polymer brushes, Journal of Macromolecular Science, Part C. p91 (2002).
- [28] Radhakrishnan, B, Ranjan.R ,Brittain.W, Journal Surface initiated polymerizations from silica nanoparticles. Soft Matter. p386(2006).

Chapitre II :
Les Hydrogels

I-INTRODUCTION :

Le mot « hydrogel », selon Lee, Kwon et Park, remonte à un article publié en 1894. Quoiqu'il en soit, le matériau qui y était décrit n'était pas un hydrogel de composition organique, il s'agissait bien d'un gel colloïdal à base de sels inorganiques. Il est pourtant remarquable de remarquer à quel point l'histoire du terme lui-même est toujours longue [1]. Quoiqu'il en soit, le premier matériau de réseau réticulé qui est apparu dans la littérature et a été décrit par ses propriétés d'hydrogel typiques, une pour toute l'affinité élevée pour l'eau, était un hydrogel de polyhydroxyéthylméthacrylate (pHEMA) développé beaucoup plus tard en 1960 avec l'objectif ambitieux de les utiliser dans les applications en contact permanent avec les tissus humains, les hydrogels sont en effet les premiers matériaux développés pour des usages à l'intérieur du patient [2,3]. Depuis lors, le nombre d'études sur les hydrogels pour des applications biomédicales a commencé à augmenter, en particulier à partir des années 70 [1]. Les buts et les objectifs et le nombre de matériaux ont constamment changé et augmenté au fil des ans, comme suggéré par [4], l'histoire des hydrogels peut être divisée en trois blocs principaux. La première génération d'hydrogel qui comprend un large éventail de procédures de réticulation impliquant les modifications chimiques d'un monomère ou d'un polymère avec un initiateur. L'objectif général est de développer un matériau à gonflement élevé, de bonnes propriétés mécaniques et une logique relativement simple. Puis, à partir des années 70, un autre concept d'hydrogel a pris de l'importance : une deuxième génération de matériaux capables de répondre à des stimuli spécifiques, tels que des variations de température, de pH ou de concentration de molécules spécifiques en solution. Ces stimuli spécifiques peuvent être exploités pour déclencher des événements également spécifiques, par exemple la polymérisation du matériau, l'administration d'un médicament ou la formation de pores in situ [5]. Enfin, une troisième génération d'hydrogels se concentrant sur l'étude et le développement de matériaux stéréocomplexés (e.g. interaction PEG-PLA) [6] hydrogels réticulés par d'autres interactions physiques (e.g. cyclodextrines) [7,8]. Ces progrès dans la science de l'hydrogel conduisent rapidement à un intérêt croissant pour le développement des soi-disant «hydrogels intelligents», des matrices polymères avec un large spectre de propriétés accordables et de stimuli déclencheurs. Le sujet est théoriquement inépuisable et les applications possibles, l'ingénierie et les dispositifs médicaux qu'on peut en tirer sont au-dessus de toute imagination. Depuis les travaux pionniers de Wichterle et Lim en 1960 sur les hydrogels réticulés [3], et en raison de leur caractère hydrophile et de leur potentiel

biocompatible, les hydrogels intéressent beaucoup les scientifiques des biomatériaux depuis de nombreuses années [8-9]. Les travaux importants et influents de Lim et Sun en 1980 [10], ont démontré l'application réussie de microcapsules d'alginate de calcium pour l'encapsulation cellulaire. Plus tard dans les années 1980, Yannas et ses collègues [11], ont incorporé des polymères naturels tels que le collagène et le cartilage de requin dans des hydrogels à utiliser comme pansements artificiels contre les brûlures. Les hydrogels à base de polymères naturels et synthétiques ont continué d'être intéressants pour l'encapsulation de cellules [12] et, plus récemment, ces hydrogels sont devenus particulièrement attrayants pour le nouveau domaine de « l'ingénierie tissulaire » en tant que matrices pour réparer et régénérer une grande variété de tissus et organes [13].

II- DEFINITION ET CLASSIFICATION :

Un hydrogel est une matrice au sein de laquelle les chaînes polymères sont connectées (réticulation chimique ou physique) entre elles formant un réseau tridimensionnel (3D) capable de contenir une grande quantité d'eau (jusqu'à 90% de sa structure) (Figure 13). Le terme de réseau implique donc la présence de réticulation qui empêche la dissolution du matériau en solution aqueuse et assure les propriétés mécaniques. Les propriétés remarquables de gonflement sont dues à la grande affinité thermodynamique de ce type de matériau envers l'eau. La structure et les propriétés des hydrogels sont dépendants de différents paramètres parmi lesquels la concentration et la structure du polymère ou du monomère, les conditions et la nature de la réticulation, éventuellement les paramètres extrinsèques (salinité, pH, température,...). La grande variété des matrices (origine, structure, fonctionnalité, etc.) à partir desquels les hydrogels peuvent se former et les diverses modes d'obtention possibles ont donné naissance à plusieurs types d'hydrogels avec des propriétés chimiques et physiques différentes. De ce fait, de nombreuses classifications de ces matériaux sont apparues au cours des dernières années.

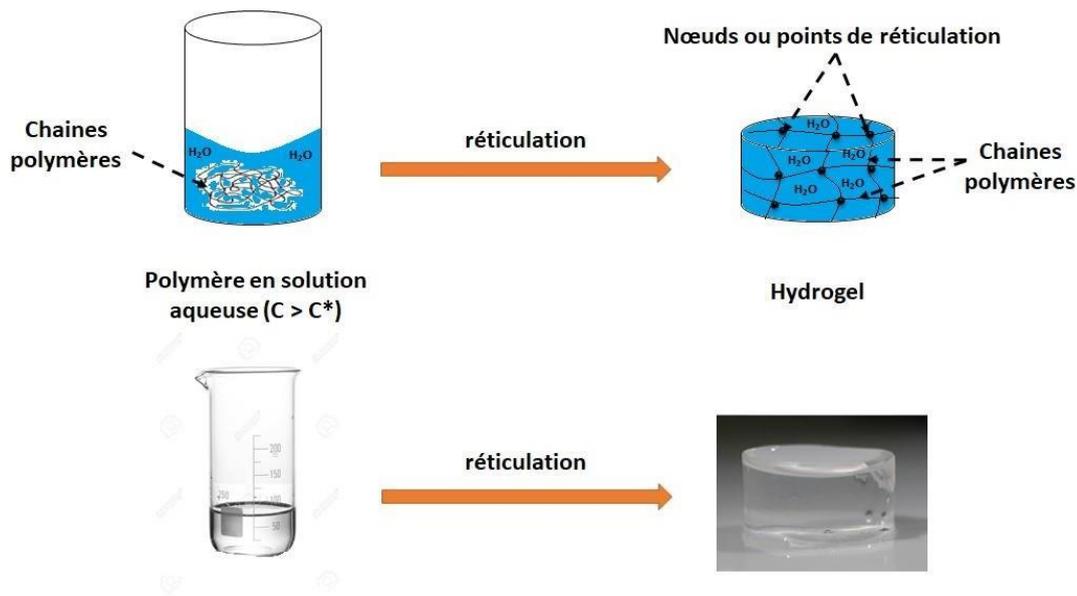


Figure 13 : Schéma représentatif d'un hydrogel

Les hydrogels peuvent être classés selon plusieurs critères. On peut par exemple établir deux groupes en fonction de leur origine naturelle ou synthétique. Les hydrogels naturels sont formés généralement à partir de polysaccharides (acide hyaluronique, alginate, pullulane, chitosane...) ou à partir de protéines (collagène, gélatine...), ils constituent les hydrogels les plus physiologiques car ce sont pour certains des constituants de la matrice extracellulaire (ECM) *in vivo*. L'inconvénient principal des hydrogels naturels est la possible variabilité des propriétés d'un lot à l'autre en raison de leur origine naturelle qui peut induire une variation de leur composition. La structure des hydrogels synthétiques tels que le PVA, le PEG ou le polyacrylamide est plus contrôlée et reproductible. L'hydrolyse ou la biodégradation de ces matériaux peuvent être également programmées sur des périodes variables et bien déterminées.

D'autres classifications des hydrogels existent et peuvent être basées sur :

- La composition en polymère où on trouve trois types : les hydrogels à base d'un homopolymère, à base d'un copolymère ou à base de deux ou plusieurs polymères interpénétrés (IPN).
- L'apparence physique ou la forme de l'hydrogel obtenu qui peut être un film, une matrice ou une microsphère.
- Le caractère polyélectrolyte ou neutre des chaînes polymères qui constituent le réseau : hydrogels neutres, ioniques (anionique ou cationique), ampholytes et zwitterioniques.

Cependant, la classification selon la nature ou le type de réticulation reste la plus utilisée avec deux groupes : les hydrogels physiques et les hydrogels chimiques.

II-1-Les hydrogels physiques :

Par opposition aux gels chimiques, les gels physiques présentent des connexion ou nœuds de réticulation non permanents. Le nombre et la "force" de ces derniers dépend directement des états thermodynamiques et mécaniques du gel, induisant donc une réversibilité de la gélification, les associations se cassent et se reforment continuellement [14].

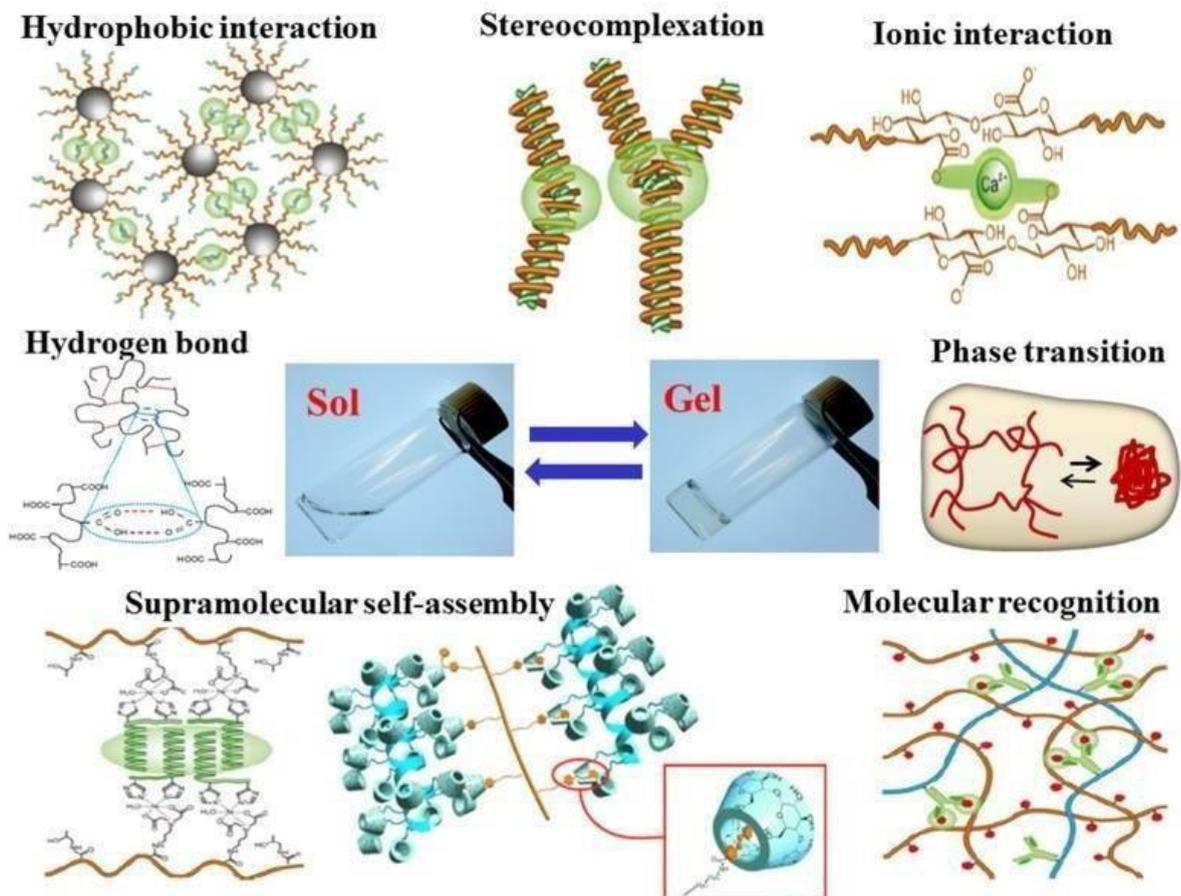


Figure 14: Schéma illustrant les principales modes d'obtention des hydrogels physiques

II-2-Les hydrogels chimiques :

Un hydrogel est dit chimique ou permanent quand les chaînes polymères sont connectées entre elles par des liaisons covalentes (de forte énergie). Le caractère permanent des nœuds de réticulation confère une grande stabilité au réseau qui dépend globalement moins des facteurs extérieurs (pH, température, déformation mécanique,...). Cette stabilité rend les matériaux formés insolubles dans n'importe quel solvant et leurs propriétés de gonflement dépendent de leur affinité envers l'eau. Une fois détruits, les points de réticulation sont non régénérables d'où le caractère irréversible de ce type d'hydrogel. La résistance mécanique des hydrogels chimiques est généralement plus élevée que leurs homologues physiques. Par contre, des défauts de réseau peuvent notamment apparaître en raison des extrémités des chaînes libres non réticulées, des enchevêtrements et des boucles de chaînes macromoléculaires qui ne contribuent pas à l'élasticité du réseau.

III- PROPRIETES DES HYDROGELS :

De nombreux résultats sur les propriétés des hydrogels ont été rapportés dans plusieurs travaux montrant des propriétés viscoélastiques, mécaniques et de gonflements uniques et très intéressants.

III-1-Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques d'un hydrogel peuvent varier et être modulées selon l'application souhaitée du matériau. Pour certaines applications (agroalimentaire ou cosmétique), les industriels cherchent plutôt des hydrogels très flexibles (mous) afin de les utiliser comme des épaississants tandis que pour des lentilles de contact, le matériau doit posséder de préférence une bonne rigidité. Sur des systèmes percolés, chimiques ou physiques à très long temps de relaxation, la mesure du module d'élasticité peut permettre de remonter aux dimensions structurelles du gel.

ont essayé de décrire la structure des hydrogels à partir de leurs propriétés élastiques, mais l'approche de *Peppas et al* est généralement utilisée pour analyser la structure d'un hydrogel.

Le module d'élasticité d'un hydrogel est proportionnel à la densité de réticulation et dépend aussi de la nature et de l'énergie des liaisons de réticulation du réseau 3D. Un réseau réticulé chimiquement possède un module élastique plus élevé que celui réticulé

physiquement (l'énergie d'une liaison covalente est supérieure à celle d'une liaison physique).

III-2-Propriétés de gonflement :

La propriété la plus importante d'un hydrogel est le gonflement, déterminé comme la quantité d'eau retenue dans le réseau 3D. Les propriétés de gonflement de l'hydrogel sont influencées par de nombreux facteurs tels que la densité de réticulation, la nature de l'agent réticulant, le caractère neutre ou chargé du polymère, la méthode de réticulation, les techniques de séchage et d'autres facteurs environnementaux comme le pH, la température et la force ionique. Le gonflement est inversement proportionnel à la densité de réticulation et par conséquent au module élastique. De ce fait les hydrogels à haute élasticité présentent généralement des faibles taux de gonflement et inversement. Par conséquent, les propriétés de gonflement peuvent nous donner une idée sur les propriétés mécaniques et ainsi sur la structure de l'hydrogel et également sur l'évolution de ces dernières en fonction du temps [16].

A l'équilibre, le taux de gonflement d'un hydrogel (Q_{eq}) peut être calculé selon l'équation suivante : $Q_{eq} = (m - m_0)/m_0$

Avec, m est la masse de l'hydrogel après le gonflement et m_0 la masse de l'hydrogel sec.

De nombreux travaux ont été menés afin de prédire le comportement de gonflement d'un hydrogel (propriétés mécaniques, mobilité des chaînes, diffusion de soluté). Mais à ce jour aucune théorie n'a encore été établie pour cette prédiction.

IV- APPLICATIONS DES HYDROGELS :

Les hydrogels connaissent une forte expansion en raison de leurs propriétés spécifiques et de leur valeur biomédicale. On les retrouve dans de nombreuses applications comme la cicatrisation des plaies, la séquestration cellulaire, la réparation du cartilage, support 3D pour la culture cellulaire, rétablissement après blessure, au niveau de la colonne vertébrale et du cœur et la réparation dermique après intervention chirurgicale. Ils sont aussi utilisés dans d'autres applications comme bio-impression 3D, matrices pour séquestration et libération de principes actifs comme les médicaments, les acides nucléiques, les protéines, les enzymes, les anticorps et les facteurs de croissance. Récemment, le développement des hydrogels a envahi même les échelles micro et nano métriques. Ces nouveaux développements attirent l'attention des industriels dans différents domaines en particulier

biomédical, pharmaceutique et cosmétique. La figure 15 englobe les principales applications des hydrogels [17].

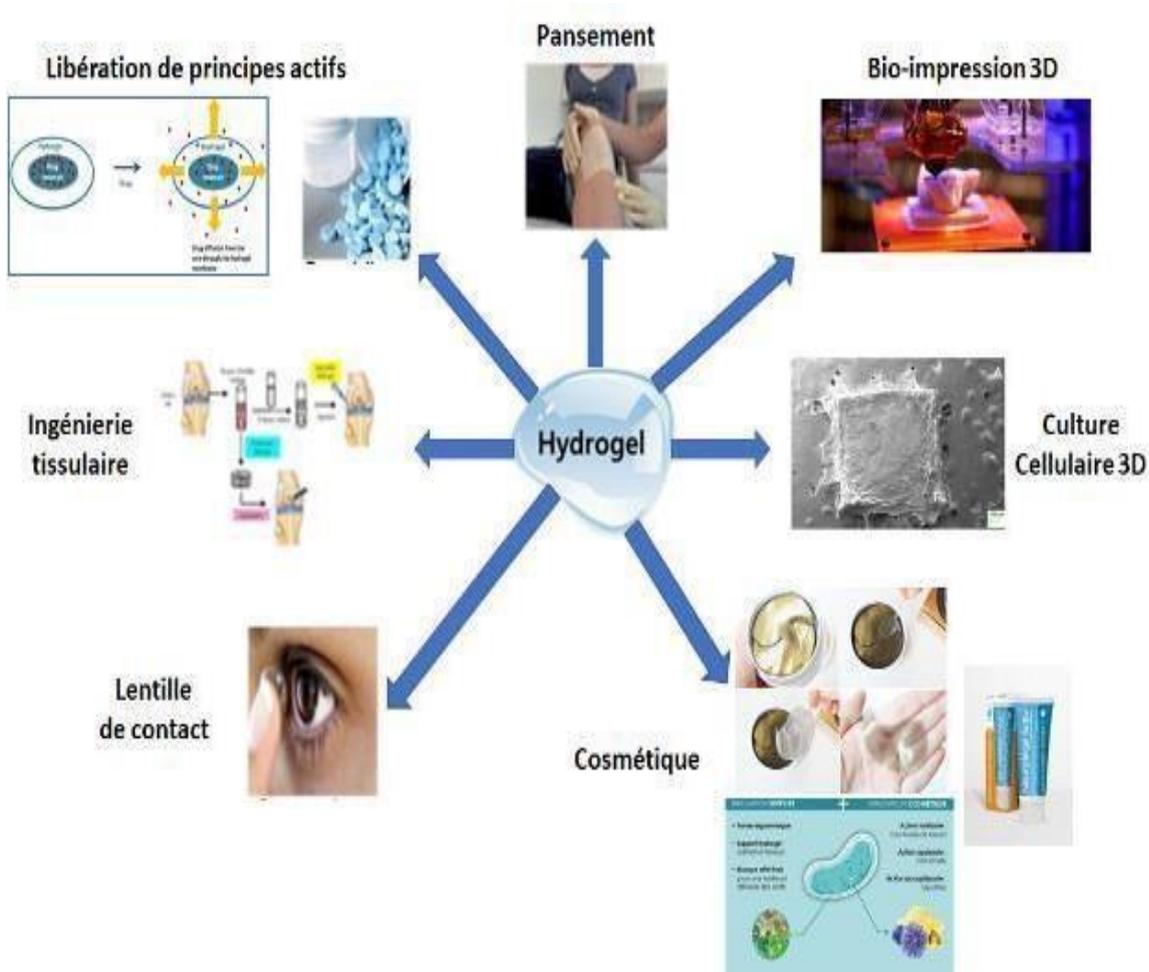


Figure 15: Principales applications des hydrogels

IV-1-Lentilles de contact :

Les lentilles de contact sont principalement classées comme « dures » ou « souples » en fonction de leur élasticité. Même si les lentilles dures durent plus longtemps, elles ont tendance à être mal acceptées par les porteurs et peuvent nécessiter une période d'adaptation plus longue. Les lentilles de contact rigides sont principalement à base de matériaux hydrophobes tels que le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) ou le poly (méthacrylate d'hexafluoroisopropyle) (HFIM), tandis que les lentilles souples sont à base d'hydrogels [18]. Les lentilles de contact souples peuvent être produites avec différentes techniques, telles que le moulage par centrifugation, le moulage par moulage et le découpage au tour.

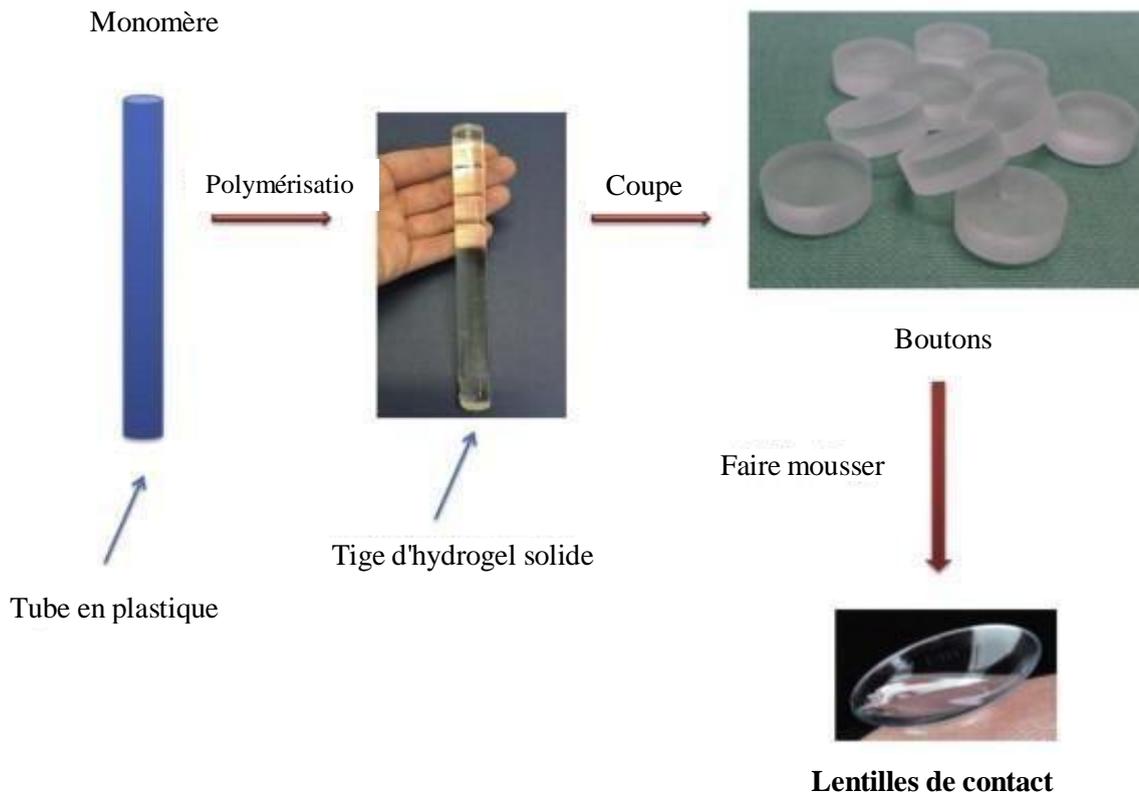


Figure 16 : Technique de coupe au tour.

IV-2- Les Pansements :

Les pansements avancés sont conçus pour maintenir un environnement humide sur le site d'application, permettant aux fluides de rester près de la plaie mais de ne pas se propager aux zones cutanées saines et non affectées [19]. La pertinence de l'environnement humide de la plaie en tant que facteur d'accélération du processus de cicatrisation a été observée pour la première fois par Winter en 1962, mais ce n'est que récemment qu'elle a reçu une attention plus sérieuse [20]. Les pansements conçus pour la cicatrisation humide sont représentés par des produits hydrogel et hydrocolloïde, mais seuls ces derniers peuvent absorber un exsudat ou un drainage léger à moyen. Les deux induisent un débridement autolytique, qui facilite l'élimination des tissus morts [21]. Les hydrocolloïdes sont généralement composés de carboxyméthylcellulose sodique, de gélatine, de pectine, d'élastomères et d'adhésifs. Les pansements Hydrofiber (ConvaTec) permettent de capturer l'humidité car ils forment une structure de gel gonflé et se conforment au site de la plaie en formant un "scellant". Hydrofiber peut se présenter sous la forme d'un pansement plat hydrophile et non tissé qui peut être converti en une feuille de gel souple en absorbant l'exsudat de la plaie [22].

Le tableau 1 représente quelques exemples sur les applications des hydrogels comme pansements.

Tableau1 : Quelques applications des hydrogels et de feuilles d'hydrogel comme pansements.

Produit	Principaux constituants	Caractéristiques principales
Granugel (ConvaTec)	Pectin, carboxymethylcellulose et propylene glycol	Un hydrogel transparent et visqueux pour la gestion des plaies partielles et totales, peut être utilisé comme agent de comblement pour les plaies sèches de la cavité afin de fournir un environnement de cicatrisation humide [23]
Intrasite Gel (Smith et neveu)	Modified carboxymethylcellulose (2.3%) et propylene glycol (20%)	Pansement hydrogel stérile amorphe à utiliser dans les plaies ouvertes peu profondes et profondes [24]
Purilon Gel (Coloplaste)	Sodium carboxymethylcellulose et plus de 90 % d'eau	Indiqué en association avec un pansement secondaire pour les plaies nécrotiques et squameuses et les brûlures du premier et du deuxième degré [25]
Aquaflo (Covidien)	Polyethylene glycol et propylene glycol	Il a une forme de disque qui maximise la couverture de la plaie et aide à remplir les cavités peu profondes. Gel translucide qui permet la visualisation de la plaie [26]
Woundtab (Première eau)	Sulphonated copolymer, carboxymethylcellulose, glycerol et eau	Le pansement contient un gel polymère superabsorbant capable d'absorber les bactéries et de les retenir dans sa structure. Décrit comme un patch « démarreur » pour les plaies chroniques, il peut également être utilisé comme absorbant secondaire [27]

IV-3- Cosmétique :

Les hydrogels prennent aussi une grande place dans le domaine cosmétique. Leurs caractéristiques permettent de piéger les principes actifs des cosmétiques et de les libérer grâce à un stimulus choisi lors de la fabrication de l'hydrogel, des variations de températures sont recommandées dans ces cas-là, de plus, le principe actif du cosmétique est protégé de l'environnement extérieur qui pourrait l'abimer. Nous pouvons donc dire que l'utilisation des hydrogels dans le secteur cosmétique est équivalente à l'utilisation des hydrogels dans la libération des médicaments, les propriétés mécaniques des hydrogels confèrent une grande résistance aux produits : le stockage du cosmétique peut durer plusieurs années sans qu'il ait perdu ses qualités, le contenant peut aussi être soumis à de nombreux chocs. De plus on peut modifier la structure interne de l'hydrogel afin d'en modifier la texture ou la forme : rendre le cosmétique plus ou moins mou, formé d'une membrane ou de billes ...

Les produits cosmétiques sont des molécules plutôt instables dans l'air, sensibles à la chaleur, à l'oxygène mais aussi aux rayons lumineux. Ainsi la conservation de ces produits est très complexe et beaucoup de chercheurs ont entamé des expériences afin de trouver un moyen de protection et de conservation stable pour ces molécules actives. Par exemple, des japonais ont mis au point un système de relargage sensible aux modifications du pH : le principe actif est piégé dans des particules d'hydrogels, durant sa conservation dans le récipient, le pH est maintenu en dessous du pKa de l'hydrogel, le produit est contraint dans le réseau. Par contre lorsque le cosmétique est appliqué sur une peau, le pH est supérieur au pKa, l'hydrogel se met à gonfler et libère donc le cosmétique qui est absorbée par la peau.



Figure 17 : Photos de produits cosmétiques créés par Capsum. La formulation est isolée dans des capsules à membrane fine d'hydrogel d'alginate

Références
chapitre II

REFERENCES CHAPITRE II:

- [1] Wei Yang Seow, Charlotte A.E. Hauser Short to ultrashort peptide hydrogels for biomedical uses. *Materials Today* 17: 381-388. (2014).
- [2]. Lee SC, Kwon IK, Park K Hydrogels for delivery of bioactive agents: a historical perspective. *Adv Drug Deliv Rev* 65: 17-20. (2013).
- [3] Kopecek J (2007) Hydrogel biomaterials: a smart future? *Biomaterials* 28: 5185-5192.
- [4] Wichterle O, Lim D Hydrophilic Gels for Biological Use. *Nature* 185: 117-118. (1960).
- [5] Buwalda SJ, Boere KW, Dijkstra PJ, Feijen J, Vermonden T1, et al. Hydrogels in a historical perspective: from simple networks to smart materials. *J Control Release* 190: 254-273. (2014).
- [6] m-Tov O, Neufeld L, Seliktar D, Bianco-Peled H A novel design of injectable porous hydrogels with in situ pore formation. *Acta Biomater* 10: 4236-4246.(2014).
- [7] Chung HJ, Lee Y, Park TG Thermo-sensitive and biodegradable hydrogels based on stereocomplexed Pluronic multi-block copolymers for controlled protein delivery. *J Control Release* 127: 22-30. (2008).
- [8] Kirakci K, Acha V, Holub J, Kubã P, Lang K (2014) Luminescent hydrogel particles prepared by self-assembly of β -cyclodextrin polymer and octahedral molybdenum cluster complexes. *Inorg Chem* 53: 13012-13018.
- [9] Park K, Shalaby WSW, Park H . Biodegradable Hydrogels for Drug Delivery. Technomic. (1993).
- [10] RS. Harland, RK. Prud'homme Polyelectrolyte Gels: Properties, Preparation and Application. American Chemical Society. (1992).
- [11] Lim F, Sun AM Microencapsulated islets as bioartificial endocrine pancreas. *Science* 210: 908-910. (1980).
- [12] Yannas IV, Lee E, Orgill DP, Skrabut EM, Murphy GF Synthesis and characterization of a model extracellular matrix that induces partial regeneration of adult mammalian skin. *Proc Natl Acad Sci U S A* 86: 933-937. (1989).
- [13] Sefton MV, May MH, Lahooti S, Babensee JE Making microencapsulation work: conformal coating, immobilization gels and in vivo performance. *J Control Release* 65: 173-186. (2000).

- [14] Thèse de doctorat, Université A.B.B.Tlemcen, option physique, Mr Salah HAMRI, Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques, (2013).
- [15] Odian G. 4th ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc.(2004).
- [16] Patel and Mequanint, (2011)
- [17] THÈSE de doctorat l'Université de Rouen Normandie Spécialité CHIMIE Ahdi HADRICH, Nouveaux hydrogels à base de polysaccharide obtenus par voie biomimétique ou par photoréticulation
- [18] A.W. Loyd, R.G.A. Faragher, S.P. Denyer Biomaterials, 22 ,pp. 769-785(2002).
- [19] T.S. Stashak Clin Tech Equine Pract, pp. 148-163(2004).
- [20] E. Osti, F. Osti Ann Burns Fire Disasters, pp. 137-141(2004).
- [21] T.D. Turner Pharm J, 222 pp. 421-424 (1979).
- [22] Burnshield Emergency Burncare website. <www.burnshield.com> [accessed November(2014)].
- [23] ConvaTec website. <www.convatec.co.uk> [accessed July (2013)].
- [24] Smith & Nephew website. <www.smith-nephew.com> [accessed July (2013)].
- [25] Coloplast website. <www.coloplast.co.uk> [accessed July(2013)].
- [26] Covidien website. <www.covidien.com> [accessed July (2013)].
- [27] First Water website. <www.first-water.com> [accessed July (2014)].

Chapitre III :
Partie expérimentale

PARTIE EXPERIMENTALE

I- INTRODUCTION :

Dans la procédure expérimentale nous avons procédé à la synthèse des hydrogels de type (polysaccharide/polymère) par greffage d'acide polyacrylique sur l'Agar-Agar.

Les polymères ont été caractérisés par analyse structurale Infrarouge en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR), la stabilité thermique par Analyse thermogravimétrique (ATG) et l'hydrophilie par mesure de l'angle de contact. Ensuite nous avons testé la capacité d'absorption de ces polymères hydrogels par étude de d'absorption, nous avons donc suivi la cinétique de gonflement dans différents milieux : Eau d'ionisée, solution saline NaCl à 0.9% (sérum salé), à différente température et à différent pH

II- TECHNIQUES DE CARACTERISATIONS

II-1- Analyses en mode réflexion totale atténuée (ATR) :

La réflectance Totale Atténuée (ATR) est une technique en spectroscopie infrarouge, ou plus précisément spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), permettant de déterminer les liaisons chimiques d'un échantillon. Elle est basée sur le principe optique de la réflectance, phénomène optique bien connu. Cette méthode ne nécessite que très peu de préparation de l'échantillon, et permet d'analyser aussi bien les liquides que les solides.

Le principe de l'ATR consiste à mettre en contact un cristal (ZnSe, Ge ou Si) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR circule dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, le faisceau subit une réflexion totale au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal [1]

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à réflexion totale atténuée NICOLET is10-thermoscientific au niveau du laboratoire de traitement et mise en forme des polymères de l'université de Boumerdes. Les spectres des échantillons ont été enregistrés à température ambiante, dans l'intervalle de longueur d'onde de 4000 à 600 cm^{-1} .

II-2-Analyse thermique gravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps ou de la température lorsque la mesure est soumise à une programmation en température et dans une atmosphère contrôlée. Ainsi, la thermogravimétrie permet d'obtenir rapidement et avec une grande précision des informations sur la stabilité thermique et la composition de nombreux matériaux à partir de faibles quantités d'échantillon. Elle est aussi utilisée pour étudier la cinétique de processus de décomposition de plusieurs produits.

L'ATG a été effectuée sur un dispositif SETARAM LabsysTM TG-DTA 12 du CRND/Draria de 25°C à 600°C. Un échantillon d'environ 10mg est placé dans une nacelle en platine, sous argon, la rampe de température est de 20°C/min,

II-3- Angle de contact :

On appelle angle de contact, l'angle que forme la goutte d'eau avec la surface sur laquelle elle est déposée. Ses valeurs varient de 0 à 180°, en fonction de la nature de la surface (super hydrophile, hydrophile, hydrophobe, super hydrophobe) avec laquelle elle est en contact. Le concept de mouillabilité se définit comme étant la capacité d'un liquide à s'étendre sur une surface solide [2].

II-4-Mesure du gonflement :

L'absorption : c'est la mesurassions de la quantité de liquide qui reste associée au matériau après un temps d'imprégnation et un temps d'égouttage.

Nous avons mesuré la capacité d'absorption en fonction de plusieurs paramètres, le milieu (eau déionisé et une solution physiologique), en fonction de la température (T° ambiante et à 37°C) et à différent milieu pH (4, 7, 9 et 10), hydrogel sensible au pH.

$$SW = (W_a - W_s) / W_s \text{ (g/g)} \dots\dots\dots (1)$$

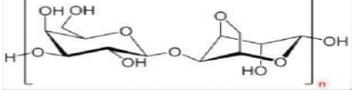
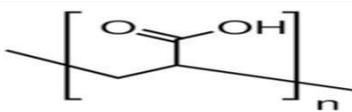
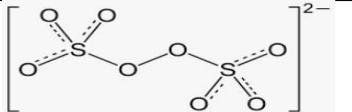
Où : W_s et W_a représentent le poids de l'échantillon sec et après absorption respectivement.

III- METHODE DE SYNTHESE :

III-1-Produits et réactifs :

Tous les réactifs utilisés dans la synthèse sont présenté dans le tableau 1

Tableau 2 : Réactifs de synthèse

Réactifs	Formules	Structures	Abréviations
Agar-Agar	$(C_{12}H_{18}O_9)_n$		AG
Acide polyacrylique	$(-CH_2-CHCOOR-)_n$		PAAc
Ammonium persulfate	$(NH_4)_2S_2O_8$		APS

III-2-Mode de synthèse :

Les polymères greffés de (PAAc-g-AG) sont synthétisés par voie radicalaire, la réaction est initiée par le Persulfate d'ammonium (APS).

- Tout d'abord on fait dissoudre l'Agar-Agar (AG) dans l'eau distillée à température de 60°C, ensuite on introduit l'initiateur l'APS pour activer le polysaccharide, on fait varier la quantité d'initiateur de 0.003 à 0.009g. Après nous avons additionné l'acide à la solution, le greffage est effectué dans des tubes en verre de 10 mm de diamètre intérieur, à température ambiante pendant 24 heures.
- Après greffage les produits obtenus sont retirés des tubes puis lavés avec l'eau distillée.
- Par la suite nous avons procédé à la purification des polysaccharides greffés par extraction des homopolymères polyacide acrylique (PAAc). L'extraction est effectuée dans l'eau distillée pendant 2 heures, puis dans le méthanol pendant 2 heures. Les gels extraits sont coupés puis séchés sous vide à 40°C.

Le taux de greffage (G%) est calculé par la formule :

$$G\% = \frac{W_h - W_{gg}}{W_{gg}} \cdot 100 \dots \dots \dots (2)$$

Ou :

W_h : la masse de polymère greffé et W_{gg} la masse de polysaccharide



Figure 18 : Photos des hydrogels synthétisés

Le tableau ci-dessous résume les paramètres de synthèse des polymères

Tableau 3: compositions des hydrogels greffés

	$m_{AG}(g)$	VAAc(ml)	APS(g)	Taux de greffage (%)
AAc1-g-AG	1	10	0.003	109
AAc2-g-AG	1	10	0.005	234.32
AAc3-g-AG	1	10	0.007	577
AAc4-g-AG	1	10	0.009	104
AAc5-g-AG	1	5	0.007	207.6
AAc6-g-AG	1	15	0.007	215

Le mécanisme de synthèse proposé :

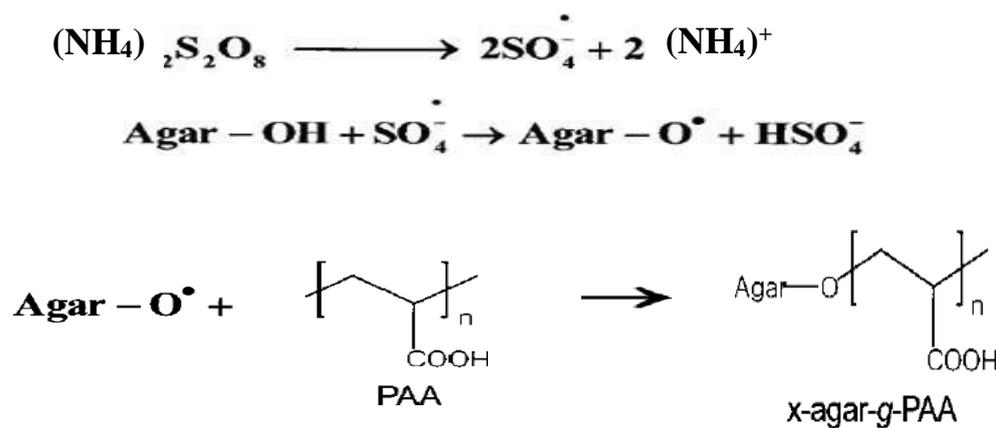


Figure19 : mécanisme de greffage de polyacide acrylique sur l'Agar-Agar

IV -RESULTATS ET DISCUSSIONS :

IV-1-Spectroscopie infrarouge en mode ATR :

Dans cette étude, les spectres infra-rouge ont été obtenus dans le domaine 4000-400 cm^{-1} par un spectromètre à transformée de Fourier type PERKIN-Elmer. Les spectres enregistrés sont représentés sur les figures 20 et 21 :

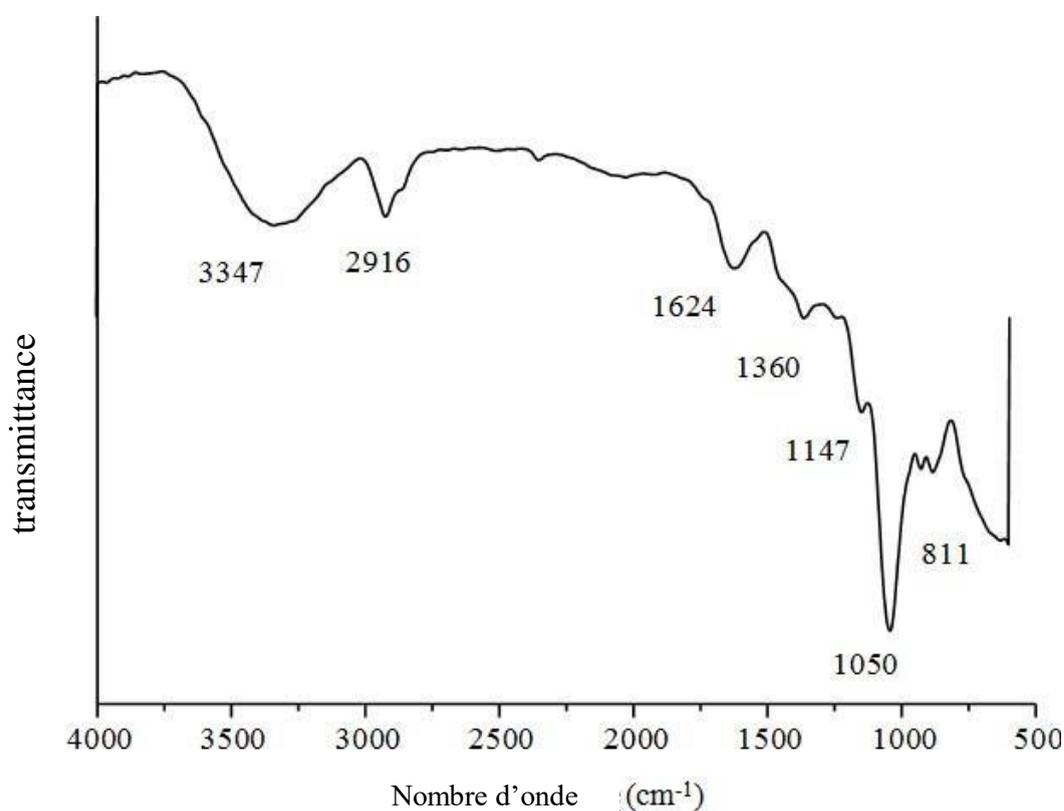


Figure20 : Spectre ATR d'Agar-agar

Les pics d'absorption caractéristiques de l'Agar- Agar ont été observés à 3347,2916, 1624, 1147,1054 et 810 cm^{-1} (Figure 20) [3].

- La bande d'absorption à 3347 cm^{-1} correspond à la liaison O-H
- Le pic d'absorption à 2916 cm^{-1} correspond à la vibration de valence des liaisons C-H

- Les pics d'absorption à 1054 cm^{-1} et 810 cm^{-1} représentent des liaisons glycosidiques (-C-O-C).

Le spectre des hydrogels greffés (AAc-g-AG) (Figure 21) montre la présence des bandes d'absorption typiques du PAAc ($3500, 2986, 1730, 1408, 1190\text{ cm}^{-1}$) [4-5].

- La bande d'absorption à 2916 cm^{-1} correspond à la vibration de valence des liaisons C-H.
- A 1730 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation des liaisons de groupe carboxylique ($-\text{COO}^-$), à 1190 cm^{-1} correspond à l'étirement C-O couplé à O-H dans le plan-flexion de groupement carboxylique de poly(acide acrylique), ce qui confirme le greffage de PAAc sur AG [6].

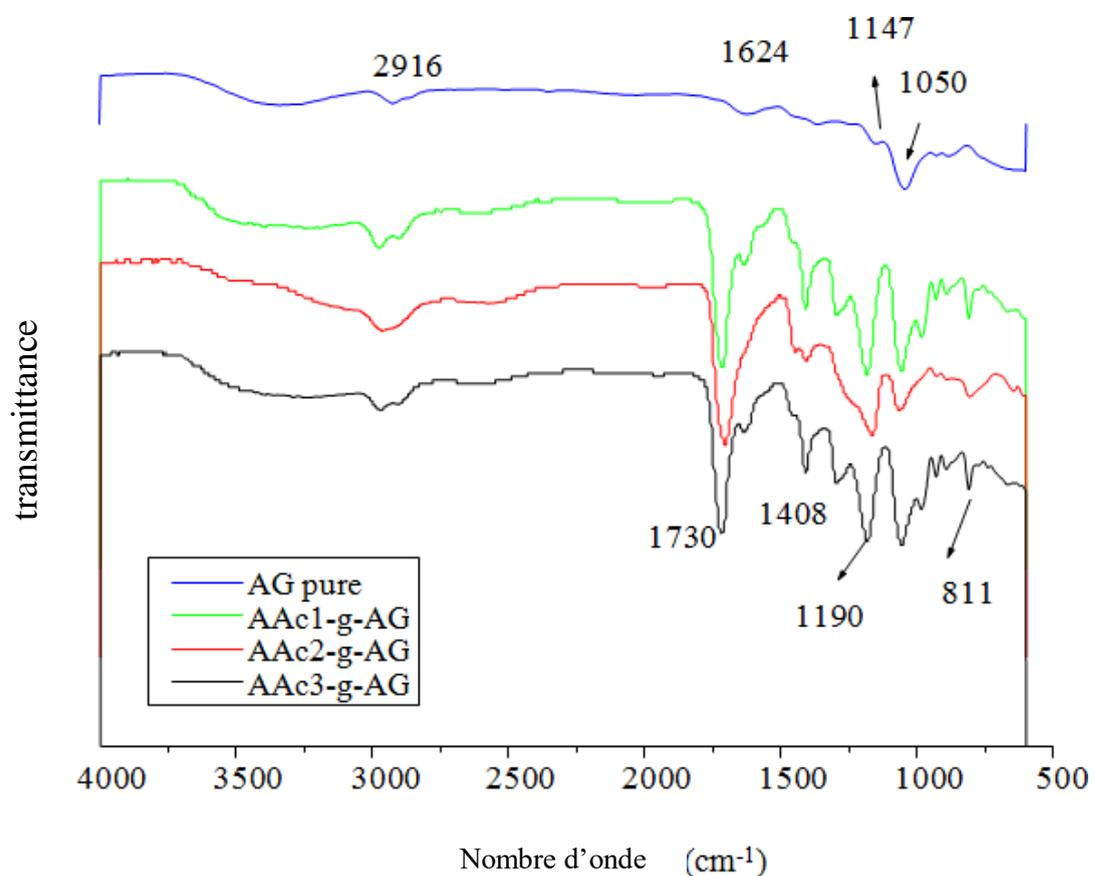


Figure 21: Spectres ATR d'Agar-Agar et des hydrogels greffés (AAc-g-AG)

IV- 2-Analyse thermogravimétrique (ATG) :

La méthode consiste à déterminer en fonction de la température les quantités des constituants volatils dégagés pendant la dégradation thermique de l'échantillon. La stabilité thermique est la capacité d'un matériau de maintenir ses propriétés physiques quand il est exposé à des températures élevées. Les spectres d'ATG entre 25°C et 600°C pour l'Agar-Agar pure et ses composites avec les polyacide acrylique (Figures 22, 23).

Pour tous les échantillons de l'AG, les courbes montrent deux départs d'eau marqués, le premier à basse température correspond à l'eau hygroscopique (eau adsorbée dans la structure poreuse), le deuxième à 400°C correspond à la dépolymérisation avec élimination de l'eau et de CO₂ [7-8].

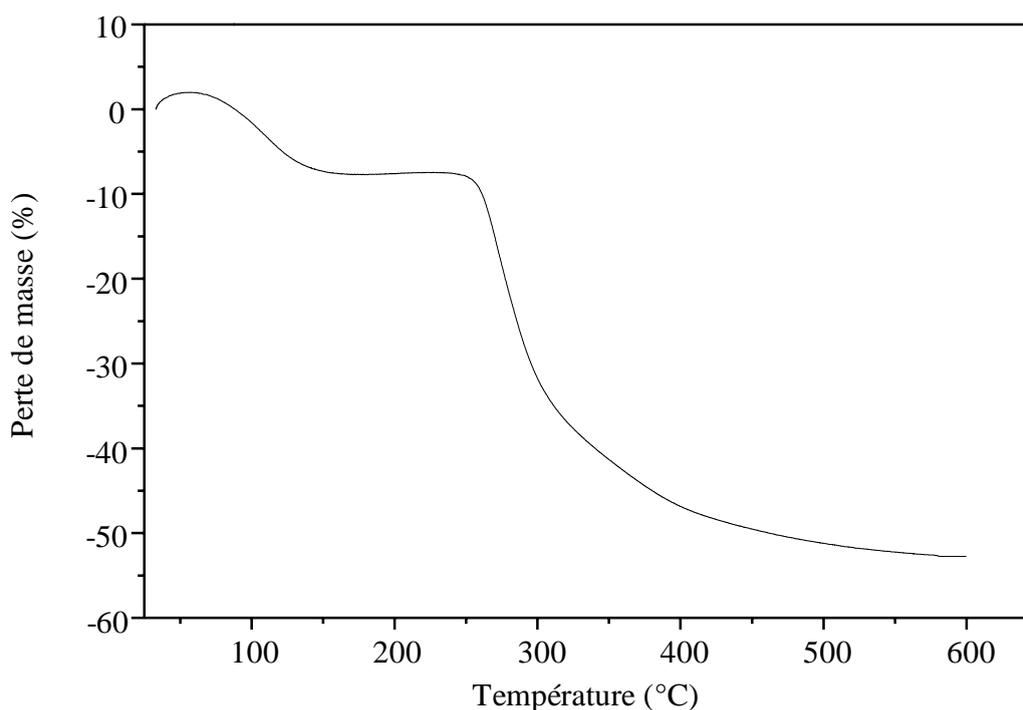


Figure22: Thermogramme ATG de l'Agar-Agar pure

Pour tous les échantillons, les courbes de l'ATG on observe :

Dans l'intervalle de 30 °C à 200 °C pour les échantillons (PAAc1-g-AG) et pour (PAAc3-g-AG) correspond à l'eau adsorbée physiquement, une 5% à 3% respectivement. Pour l'échantillon de l'Agar-Agar pure une dégradation entre 130 °C à 290 °C, et entre 200°C et 300°C pour les supports greffés (PAAc1-g-AG) et (PAAc3-g-AG), cette dégradation est

attribuée d'abord à la perte de l'eau liée et ensuite à la dégradation du polymère (perte de CHOH) [9], une perte de 30% environ.

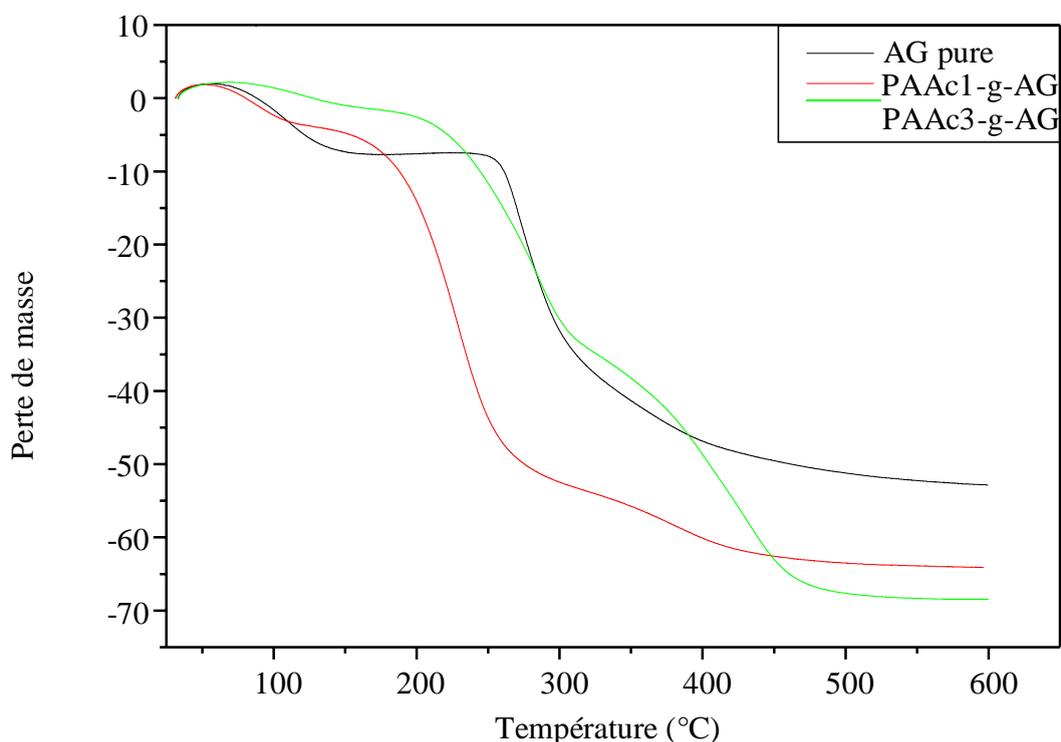


Figure23 : Thermogramme ATG de l'AG pure et les polysaccharides greffés (PAAc-g-AG)

Pour tous les échantillons dans le domaine de 290°C à 420 °C une dégradation de polysaccharide est observé (perte de CH₂OH) [10]. En plus nous remarquons entre 450 °C et 600 °C, cette zone de perte de masse c'est une zone

Supplémentaire par rapport à l'Agar-Agar pure est due aux groupements (COOH⁻) de la chaîne polyacide acrylique, la présence de PAAc à fait augmenter la stabilité thermique par rapport au polysaccharide pure [11]

La meilleure stabilité thermique correspond au meilleur taux de greffage pour les échantillons (PAAc3-g-AG), qui confirme les résultats obtenus.

VI- 3-Angle de contact :

Les angles de contact statiques avec l'eau pure ont été mesurés sur les échantillons des hydrogels avec un tensiomètre optique en utilisant la méthode de la goutte sessile. Des petites gouttes d'eau pure ($\geq 1 \mu\text{l}$) ont été déposées sur les surfaces et les angles de contact statiques, sont mesurés lorsque l'angle ne varie plus (après quelques secondes) [12].

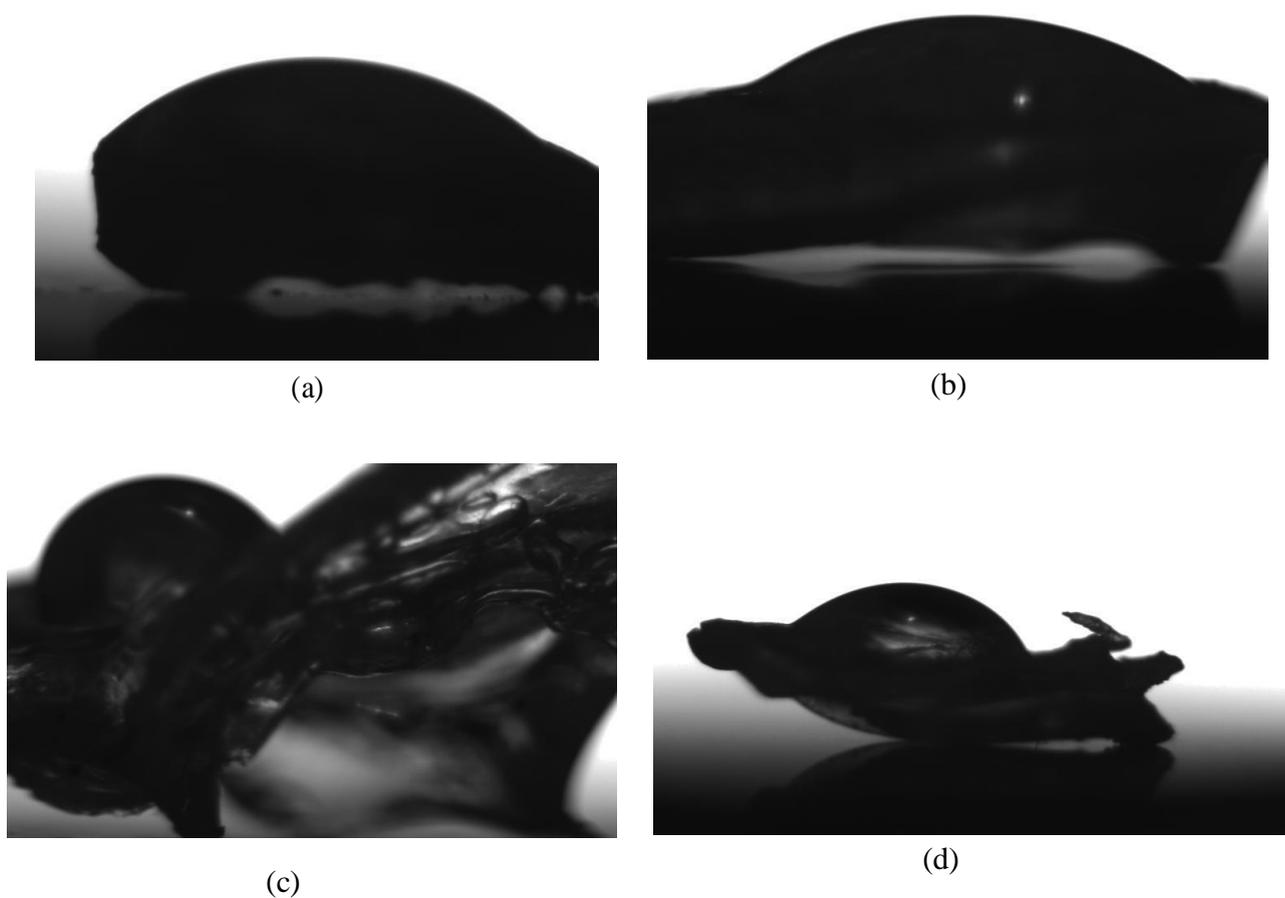


Figure 24 : Photos de la gouttelette de l'eau sur les supports polymériques ;(a) : PAAc1-g-AG ; (b) : PAAc2-g-AG ; (c) : PAAc3-g-AG ; (d) : PAAc4-g-AG

Le tableau 4 résume les résultats obtenus pour les différents échantillons

Tableau 4 : différents angle de contact des polysaccharides greffés

	L'angle de contact (°)
AAc1-g-AG	32.5
AAc2-g-AG	41.8
AAc3-g-AG	86.2
AAc4-g-AG	64.7

D'après le tableau 3, tous les angles de contact de nos supports est inférieur à 90°.

Selon les normes, tout angle de contact est inférieur à 90°, la surface sur laquelle repose la goutte d'eau est dite hydrophile, ce qui confirme l'hydrophilité de nos hydrogels [12].

IV-4- Etude de gonflement :

Le gonflement des (AAc-g-AG) a été étudié par absorption dans l'eau déionisée, dans une solution saline de NaCl à 0.9%, à différentes températures (25°C et 37°C) et dans différent milieu pH dans le but de connaitre la sensibilité de polymères au milieu externes

IV-4-1-Influence de l'initiateur Persulfate d'ammonium :

La Figure 25 montre le gonflement des polysaccharides greffés (PAAc-g-AG) dans l'eau D'ionisée à température ambiante et à différents taux d'initiateurs.

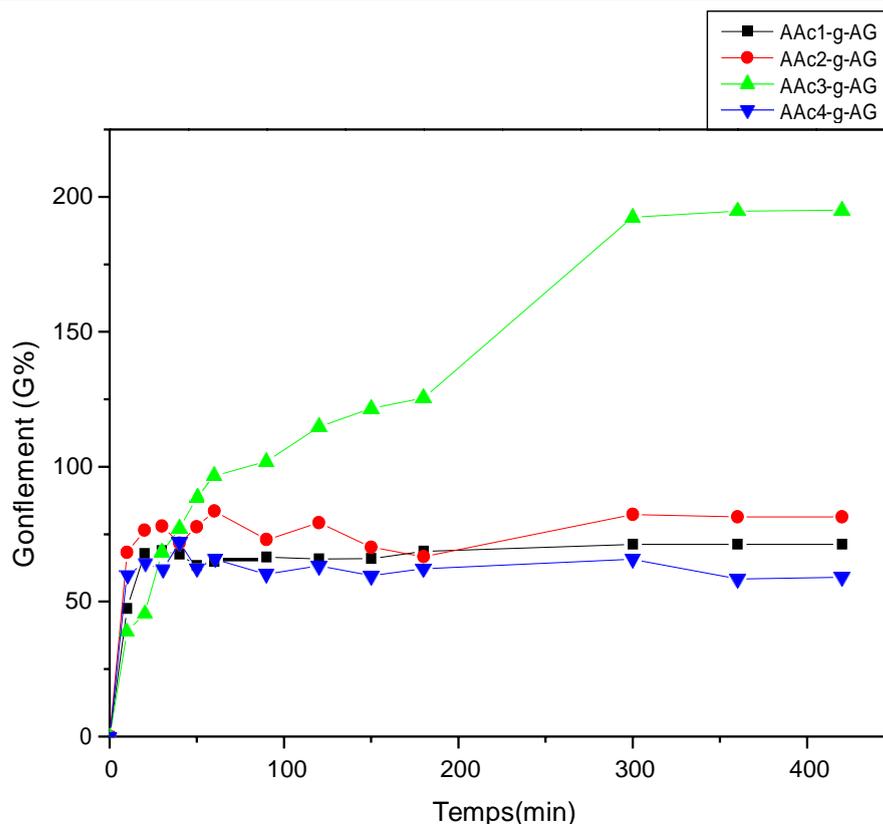


Figure25 : Influence de l'initiateur APS sur le gonflement dans l'eau d'ionisée à 25°C

Nous remarquons que le gonflement augmente en fonction de temps pour tous les polymères et la meilleure absorption est observée pour les échantillons à 0.007g de l'APS.

Pour les échantillons (AAc1-g-AG) et (AAc2-g-AG), le gonflement est faible lorsque la quantité d'initiateur est moins importante, donc le polysaccharide est moins activé, ce qui explique un faible taux de greffage. La meilleure absorption correspond au meilleur taux de greffage pour les échantillons (AAc3-g-AG).

Le taux de greffage diminue pour les échantillons (AAc4-g-AG) à 0.009g d'APS, par conséquent diminution de degré de gonflement ceci peut expliquer par la création d'une quantité élevé des radicaux libres qui par la suite interconnecte ce qui limite le taux de greffage et l'absorption.

Donc la meilleure absorption est observée pour les échantillons à 10ml d'acide acrylique et 0.007g d'APS.

L'extension observée de l'équilibre d'absorption de l'eau avec l'augmentation du taux de greffage attribuée au fait qu'à mesure que les greffons (les chaînes de PAAc plus hydrophile) augmente, le nombre des groupements hydrophiles le long des chaînes macromoléculaires augmente également dans la phase gel [13].

En présence de sels d'électrolytes, les hydrogels ne gonflent pas de manière substantielle à cause de la pression osmotique, également les hydrogels gonflés se rétractent nettement en présence de sels. Cette rétraction résulte de la perte de l'équilibre hydrophile-hydrophobe des réseaux en présence de sels électrolytes. Ainsi, les hydrogels pré gonflés se réduisent rapidement et regagnent leur forme et poids originaux par rétraction quand ils sont au contact de solutions salines [14].

Le même comportement est observé dans la solution saline mais à moindre échelle que dans l'eau déionisée. Ce phénomène résulte de l'effet du contre-ion Na^+ autour du polymère, qui induit un effondrement de son réseau interne donc l'augmentation de la force ionique exerce une réduction de la capacité d'absorption d'eau [15].

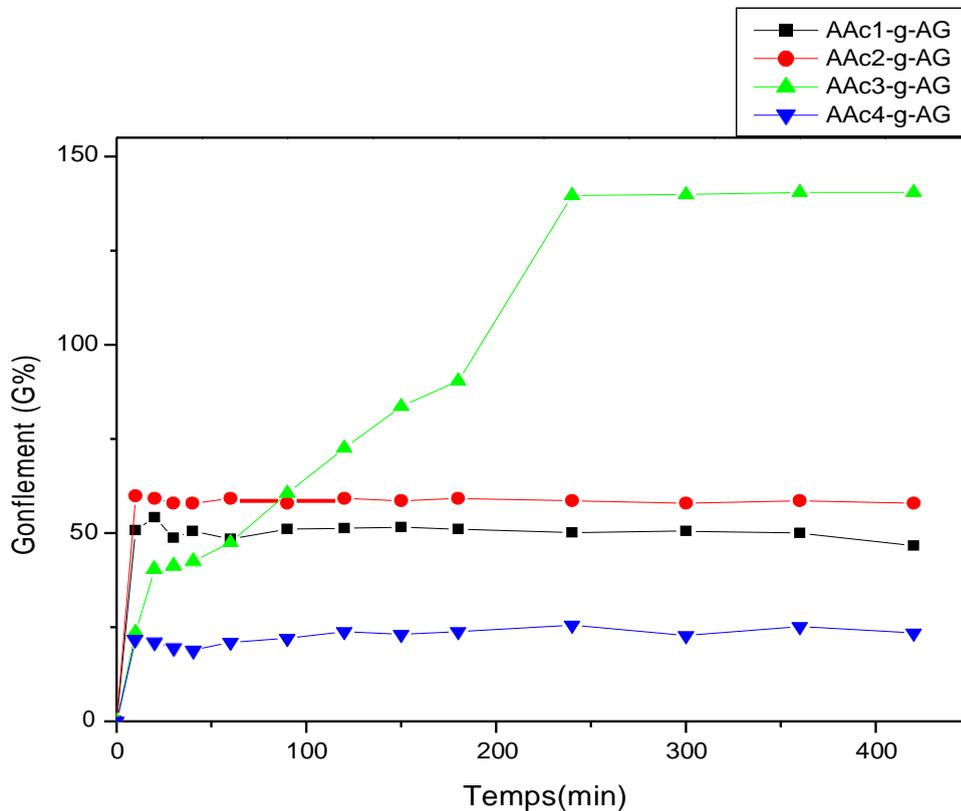


Figure 26 : Influence de l'initiateur APS sur le gonflement dans NaCl (0.9%) à 25°C

Dans le but d'exploiter nos supports dans des applications biomédicales et pharmaceutique, nous avons suivi l'absorption en fonction de la température de corps (37°C).

Les figures 27 et 28 montrent le gonflement des différents échantillons dans l'eau déionisée et dans le sérum salé (solution physiologique) à 37°C.

Nous observons le même comportement qu'à la température ambiante, le gonflement augmente en fonction de temps et en fonction de taux de greffage. La meilleure absorption est observée pour les polysaccharides à 10ml d'AAc et 0.007g d'APS. Nous remarquons aussi que le taux de gonflement égal à 260% à 37°C tandis qu'à 25°C arrive à 190%. Le même comportement est observé dans la solution saline NaCl à 0.9%.

On peut expliquer l'augmentation de l'absorption en fonction de la température à l'augmentation des zones amorphes et la diminution de la cristallinité avec l'augmentation de polyacide acrylique [16].

Dans la solution saline, la diminution de l'absorption est due à la baisse de la répulsion électrostatique qui diminue avec l'augmentation de la force ionique, ceci conduit à une limitation de l'absorption.

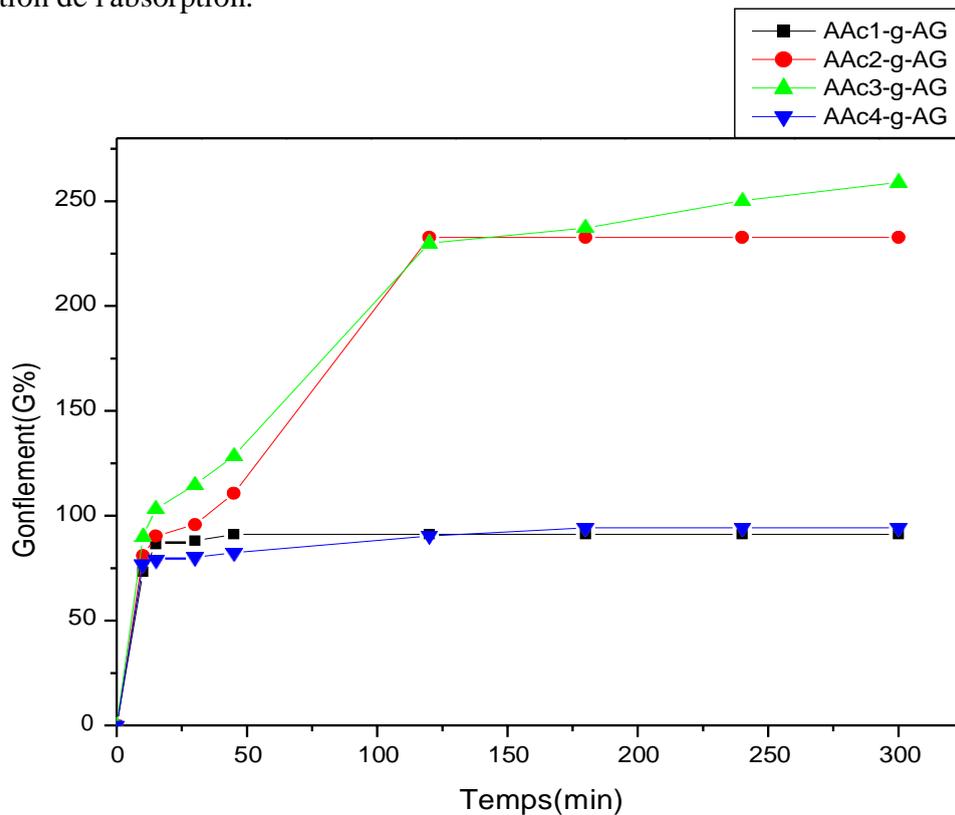


Figure 27 : influence de l'initiateur APS sur le gonflement dans l'eau déionisée à 37°C

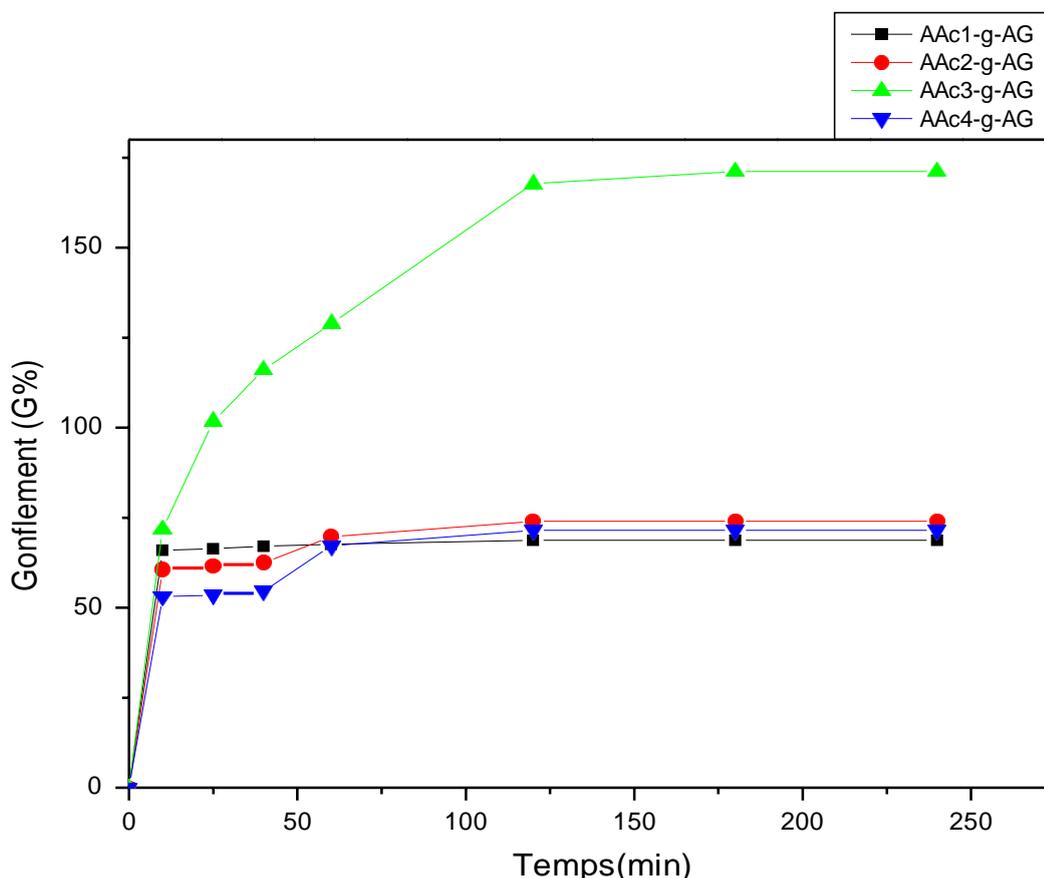


Figure 28 : Influence de l'initiateur APS sur le gonflement dans NaCl (0.9%) à 37°C

La présence des groupements carboxylates ($-\text{COO}^-$) qui sont évidemment sensible au pH, au sein de polyacide acrylique, nous a suscité d'étudier l'absorption en fonction de pH.

La figure 29 présente le gonflement de nos hydrogels en fonction du pH.

Pour tous les échantillons nous constatons un plus faible gonflement à pH acide. A $\text{pH} > 5$ le gonflement s'accroît brusquement puis reste constant dans un domaine basique.

Ce comportement est expliqué par la présence des groupes $-\text{COOH}$ qui s'ionisent à pH basique pour former les sels carboxylates. Ceux-ci conduit au développement de la répulsion électrostatique (répulsion électrostatique entre les charges négative) et à l'augmentation du gonflement. Le meilleur degré de gonflement est observé pour les polysaccharides à meilleur taux de greffage et en milieu basique $\text{pH}=10$ (390%) supérieure à 4 fois par rapport au milieu neutre, ce qui confirme la sensibilité des polysaccharides greffés [17].

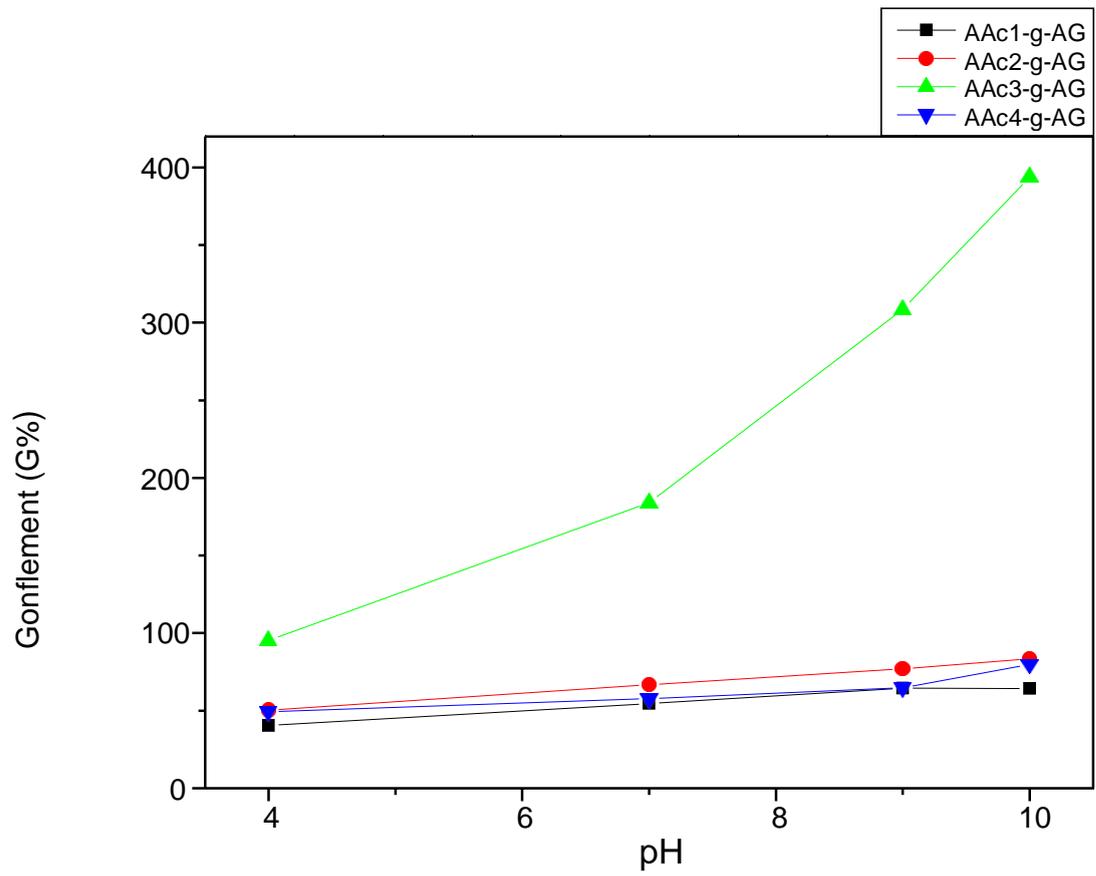


Figure 29 : Influence du pH sur le gonflement à température ambiante

Références
chapitre III

REFERENCES CHAPITRE III :

- [1] Louison MAECHLER. Dépôts de films organosiliciés réalisés par Décharge a Barrière Diélectrique homogène à la Pression Atmosphérique, Applications aux films multicouches, thèse de Doctorant, Université de Toulouse. p48 (2010).
- [2] American Society for Metals, Handbook (18): Friction, Lubrication and Wear, ASM International (1992).
- [3] freile-pelegrin.Y, Madera-Santana.T, Robledo.D, Veleva.L, Quintana.Pand J.A.
- [4] Seddiki Nesrinne, Aliouche Djamel, Synthesis, characterization and rheological behavior of pH sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels, Arabian Journal of Chemistry 10, P539–547. (2017).
- [5] Silva R D, Ganzarolli de oliveira M, Polymer, 48, P4114–4122 (2007) ; Xu X D, Zhang X G, Cheng S X, Zhuo R X , Kennedy J F, Carbohydrate Polymers, 68, P 416–423 (2007).
- [6] Thèse de doctorat , École Doctorale Normande de Chimie ,Spécialité Spécialité : Chimie Macromoléculaire, M. Jérôme Lafarge, Greffage De Copolymères Antibactériens Sur Des Surfaces Pvc Par Chimie Click (2012).
- [7] Cyras VP, Tolosa Zenklusen MC, Vazquez A (2006) Relationship between structure and properties of modified potato starch biodegradable films. J Appl Polym Sci 101(6):4313–4319,] (2006).
- [8] Dumitriu S Polysaccharides: structural diversity and functional versatility, 2nd edn. CRC Press, Boca Raton. (2004).
- [9] Keller L, Synthèse de nanocomposites à matrice polymère et charges lamellaires par photopolymérisation, thèse chimie, université de haute-alsace. (2004).
- [10] G. Sen et al / International Journal of Biological Macromolecules 47,164. (2010).
- [11] Soliman AAA, El-Shinnawy NA, Mobarak F ,Thermal behaviour of starch and oxidized starch. Thermochim Acta 296(1–2):149–153]. (1997).
- [12] Thèse de doctorat l'Université Claude Bernard Lyon 1, Spécialité Biomécanique, Na Wang ; Greffage de polymères biomimétiques sur implants articulaires en polyéthylène: contrôle du comportement tribologique (2013).
- [13] Nesrinne SEDDIKI, Djamel ALIOUCHE, and Imene BOUDHENE. Preparation of nanocomposite hydrogels with nanoclay: characterization, swelling properties and dye adsorption behavior, Revue Roumaine de Chimie, 65(2), P115-216 (2020).

- [14] [Kim S.J, Park S.J, Kim S.I, Properties of smart hydrogels composed of polyacrylic].
- [15] Diana Soto, Jose´ Urdaneta Kelly Pernia ;OriettaLeo´n ; Alexandra Mun˜oz-Bonilla, Marta Fern´andez-Garci, J Polym Environ, Itaconic Acid Grafted Starch Hydrogels as Metal Remover:Capacity, Selectivity and Adsorption Kinetics. **(2016)**.
- [16] Afolabi TA Synthesis and physicochemical properties of carboxymethylatedbambara groundnut (Voandzeia subterranean) starch. Int J Food SciTechnol 47(3):P (445–451). **(2012)**.
- [17] Swelling, mechanical and thermal properties of microwave – synthesized intelligent soft materials , res. ass. mscerceg t. 1, ass. Prof. dr.ristići. 1, prof. Dr. cakić s.2, ass. res. prof. dr. hadnađev m.3, prof. dr. budinski-simendić j,international scientific journal "materials science.non-equilibrium phase transformations. **(2018)**.

*Conclusion
générale*

CONCLUSION GENERALE :

L'objectif principal de ce travail c'est l'élaboration de nouveaux hydrogels par polymérisation radicalaire pour des applications dans les domaines cosmétiques biomédicaux et/ou médicaux.

Nous avons élaboré des matériaux hydrogels basé sur un polysaccharide c'est l'Agar-Agar et un polymère super absorbent le polyacide acrylique par la méthode de greffage.

Afin de confirmer le greffage de polymère sur le polysaccharide, nous avons caractérisé nos hydrogels par spectroscopie infrarouge en mode ATR, la stabilité thermique a été confirmée par analyse thermogravimétrique (ATG), l'hydrophilie par mesure de l'angle de contact. La capacité d'absorption a été suivie dans différents milieux (eau déionisée, NaCl à 0.9% et milieu pH) et à différentes températures.

Les conclusions suivantes peuvent être formulées :

- Nous avons pu optimiser la quantité d'initiateur APS et la quantité d'acide acrylique, pour avoir le meilleur taux de greffage.
- Le meilleur taux de greffage est observé pour une concentration de 0.007g d'APS et pour une quantité d'acide acrylique de 10 ml avec $G = 577\%$.
- L'augmentation de la quantité d'APS fait décroître le taux de greffage, grâce à l'augmentation des macroradicaux favorisant ainsi les réactions de transfert de chaîne.
- Les spectres ATR confirment le greffage de polyacide acrylique par l'apparition de nouvelles bandes caractéristiques de l'acide acrylique.
- L'analyse thermogravimétrique ATG, nous a permis de confirmer nos résultats de greffage, la meilleure stabilité a été observée pour le meilleur taux de greffage.
- Nous pouvons dire que l'ajout de l'acide acrylique augmente la stabilité thermique.
- Pour le test de l'hydrophilie, tous les angles de contact sont inférieurs à 90° , ce qui confirme que les hydrogels sont hydrophiles.
- Pour l'étude de l'absorption, le gonflement le plus important correspond au taux de greffage le plus élevé.
- L'étude de l'absorption dans l'eau déionisée à température ambiante arrive à $SW = 190\%$, tandis qu'à température de 37°C est de $SW = 260\%$.
- le gonflement dans la solution physiologique (sérum salé (NaCl (0.9%))) est moins important que dans l'eau déionisée à cause de l'augmentation de la force ionique.

- Dans les milieux pH, l'absorption la plus importante est observé pour les polysaccharides à meilleur taux de greffage et en milieu basique pH=10 (SW=390%) supérieure à 4 fois par rapport au milieu neutre, la présence des ions carboxylates qui s'ionisent au milieu alcalin ($-\text{COO}^-$) augmente la répulsion électrostatique qui accroître l'absorption, ceci confirme la sensibilité des polysaccharides greffés au milieu pH.

En perspectives

- Effectuer la fluorescence X pour déterminer la composition exacte des polysaccharides greffés, de faire la microscopie à balayage pour confirmer les morphologies.
- D'élaborer ces hydrogels par d'autres techniques d'initiation par exemple irradiation, pour éliminer l'initiateur chimique.
- Application comme matrice à libération contrôlée des médicaments.
- intérêt dans le domaine des matériaux polymères doués d'une fonction mémoire