

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

Mlle. CHAIBI Fadhila

Mlle. CHEIKH Chahrazed

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des Polymères

Sujet :

*Synthèse et étude du phénomène de gonflement
d'un polymère. Application à la rétention de l'eau*

Soutenu le : 28/06/2017

Devant le jury :

Melle C.BENHAOUA	MCB	Président	UNIV .Tiaret
Melle L.BENNABI	MAA	Examinateur	UNIV .Tiaret
Mr S.BASSAID	MCA	Encadreur	UNIV .Tiaret

On dédie ce travail

A

Nos parents

A

Nos sœurs

A

Tous ceux qui nous sont chers

*« La théorie, c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne. La pratique, c'est quand
tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi. »*

Albert Einstein

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de la graduation de chimie de l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret .Nous tenons en premier lieu à remercier Monsieur le Dr Salah Bassaïd, les mots ne suffiraient pas pour lui exprimer notre gratitude pour avoir encadré notre travail. Nous n'oublierons pas ses qualités tant scientifiques qu'humaines, ses compétences et ses conseils qu'ils nous donnent au cours de ces 3 trois mois nous ont été une aide précieuse.

Nous adressons nos vifs et sincères remerciements à M^{lle} L. Bennabi pour accepter d'examiner ce travail et de participer au jury.

Nous exprimons nos sincères remerciements à M^{lle} Ch. Benhoua pour nous avoir fait l'honneur de consacrer son temps précieux à lecture de ce manuscrit, et pour avoir acceptée de présider le jury de ce mémoire.

Nous tenons à remercier chaleureusement, tous nos enseignants de l'année théorique qui nous ont aidé et contribué au bon déroulement de nos travaux. Aussi, nous remercions tous nos collègues du laboratoire qui nous ont assuré le bon moral et pour les échanges d'informations sans oublier les fous rires et les discussions de gaieté pendant les travaux expérimentaux.

Nous savons que nous oublions des gens. Mais un fait est certain. Bien que nous demeurions le principal artisan de ce manuscrit, nous ne pouvons pas ignorer que sa réalisation n'aurait jamais été possible sans la contribution de nombreuses personnes. Nous les remercions tous et nous souhaitons que la lecture qui s'offre à leur curiosité leur procure la satisfaction qu'ils espéraient.

Sommaire

Liste des abréviations et symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE	01
------------------------------------	----

CHAPITRE 1

I.1. INTRODUCTION	03
I.2. HISTORIQUE	03
I.3. DEFINITION	04
I.4. LES TYPES DE POLYMERES	04
I.4.1 Selon leur architecture.....	04
I.4.2 Selon leurs propriétés.....	05
I.4.3 - Selon le nombre de monomères.....	05
I.4.4 Selon l'ordre moléculaire	06
I.4.5 Selon leur origine	08
I.5 LES GRANDEURS DES POLYMRES.....	07
I.5.1 Masse moléculaires des polymères.....	07
I.5.2 La polydispersité.....	08
I.6 METHODES DE SYNTHESE DES POLYMERES.....	09
I.6.1 Polymérisation par étapes.....	10
I.6.2 Polymérisation en chaine	10
I.7 LES POLYELECTROLYTES	12
I.7.1 Généralités	12
I.7.2 Propriétés thermodynamiques.....	14
I.7.3 Les applications des polyélectrolytes.....	15
I.8 LES POLYMERES ABSORBANTS « LES HYDROGELS».....	15
I.8.1 Considérations générales sur les hydrogels.....	15
I.8.2 Définition	16

I.2.1 Les hydrogels physiques	17
I.2.2 Les hydrogels chimiques	18
I.8.3 Gonflement des hydrogels.....	19
I.8.4 Structure de l'eau dans les hydrogels	19
I.8.5 Les hydrogels stimulables ou « intelligents »	20
I.8.6. Influence de la taille des hydrogels	22
I.8.7 La physique des hydrogels	22
I.8.8 Les hydrogels polyélectrolytes et non polyélectrolytes	23
I.8.9 Méthodes de synthèse des hydrogels	24
I.8.10 Les différents types d'hydrogels.....	25
I.8.11 La chimie des hydrogels	27
I.8.12 Les applications des hydrogels.....	35

CHAPITRE 2

II.1 SYNTHÈSE DU POLY(ACRYLAMIDE-CO-ACIDEACRYLIQUE) RETICULE	41
II.1.1 Produits de départ utilisés.....	41
II.1.2 Mode opératoire.....	42
II.1.3 Test de solubilité.....	44
II.2 CARACTERISATION DES MATERIAUX COPOLYMERES.....	44
II.2.1 Mesures de viscosité.....	44
II.2.1.1 Appareillage utilisé.....	45
II.2.2 Etude par spectroscopie infra- rouge à transformée de Fourier (IRTF)	46
II.2.2.1 Principe de la méthode	46
II.2.2.2 Préparation de pastille du matériau copolymère P(AAm-co-AA)	47
II.2.3 Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)	48
II.2.4 Mesures de ph des solutions... ..	48
II.2.4 Etude du gonflement des matériaux copolymères	48

CHAPITRE 3

III.1 PREPARATION DES MATERIAUX COPOLYMERES.....	49
III.1.1 Mécanisme réactionnel.....	49
III.2 CARACTERISATIONS	50

III.2.1 Estimation de la masse moléculaire viscosimétrique.....	50
III.2.1 Etude par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF)	50
III.2.1 Estimation de la masse moléculaire viscosimétrique.....	51
III.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)	52
III.2 RESULTATS DE L'ETUDE DU GONFLEMENT.....	53
III.2.1 Effet de la quantité de l'acide acrylique ajoutée sur le gonflement	53
III.2.2 Paramètres influençant le taux de gonflement	55
III.2.2.1 Effet de la quantité du P(AAm-co-AA)	55
III.2.2.2 Influence de la température	56
III.2.2.3 Effet du pH.....	57
III.2.2.4 Effet de la présence de cation métallique sur le taux de gonflement du gel.....	58
III.2.2.5 Effet de la valence métallique	63

CHAPITRE 4

IV.1 Introduction.....	66
IV.2 Objectif.....	66
IV.3 Effet de la quantité et de la position du materiau Copolymere sur la rétention d'eau par les deux sols.....	67
IV.3.1 Partie experimentale.....	67
IV.3.2 Resultats et discussion	68
IV.4. Etude de l'effet du materiau copolymere sur quelques propriétés du sol	71
IV.4.1. Partie experimentale	71
IV.4.1.1 Mesure de la capacite de retention et de filtration de l'eau d'un sol	71
IV.4.1.2 Mesure de la capacite d'infiltration de l'eau dans le sol	72
IV.4.1.3 Mesure de la quantite d'air dans un sol.....	73
IV.4.2. Resultats et discussion.....	74
IV.4.2.1. Mesure de la capacite de retention et de filtration de l'eau d'un sol	74
IV.4.2.2. Mesure de la capacite d'infiltration de l'eau dans le sol	74
CONCLUSION GENERALE.....	77
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	79

Abréviation et symbole

AA	Acide Acrylique
AAM	Acrylamide
APS	Persulfate d'ammonium
AIBN	Asobis isobutyronitrile
BBT	Bleu de bromothymol
BIS	NN-méthylène-bisacrylamides
DRX	Diffraction des rayons X
EDMA	Ethylene dimethacrylate
EMHQ	Ether Monométhylique d'Hydro Quinone
HEMA	2-hydroxyethyl methacrylate
HCl	Acide Chlorhydrique
IPN	Réseaux interpénétrant le polymère
IUPAC	Union internationale de chimie pure et appliquée
KBr	Bromure de potassium
MHS	Mark-Houwink-Sakurada
NaCl	Chlorure de sodium
NaCMC	Carboxyméthyl cellulose de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
PAAM	Polyacrylamide
P(AAM-co-AA) Poly(acrylamide-co-acide acrylique)	
PEMFC	Pile à combustible à membrane d'échange de protons
PEO	Poly(éthylène)
PET	Polyéthylène téréphtalate
PNIPA	Poly(N-isopropylacrylamide)
PDEAAM	Poly (N,N-diéthylacrylamide)
PPO	Oxyde de poly(propylène)

SAP	Polymère superabsorbant
SDS-PAGE	Électrophorèse sur gel de polyacrylamide en présence de dodécylsulfate de sodium
TEMED	N,N,N',N'- tétraméthylènediamine UV Ultraviolette
a	Intensité
C	Concentration
D	Démontion
DP _n	Degré de polymérisation
I	Initiateur
IP	Indice de polydispersité
G _t	Taux de gonflement
K, a	Constantes de Mark- Houwink
K _d	Constante de vitesse de dissociation homolytique de l'initiateur
K _p	Constante de vitesse de propagation
K _{tc}	Constante de vitesse de terminaison par combinaison.
K _{td}	Constante de vitesse de terminaison par dismutation
m ₀	Masse de l'hydrogel sec
m ₁	La masse de l'échantillon sec.
m ₂	La masse de l'échantillon saturé en eau
m _i	Masse moléculaire des molécule
m _t	Masse de l'hydrogel gonflé dans le solvant
M	Monomère
\overline{Mn}	Masse molaire moyenne en nombre
M _i	Masse molaire
M_v	Masse moléculaire viscosi métrique
\overline{mw}	Masse moléculaire moyenne en poids
\overline{Mw}	Masse molaire moyenne en poids
N _o	Le nombre d'Avogadro

N_i	Le nombre de moles des molécules
p	Le degré d'avancement de la réaction
$R\cdot$	Radical libre
T	Température
t	Temps
t_0	Temps d'écoulement du solvant
T_{H_2O}	Temps de rétention
V_u	Volume d'air contenu dans le sol
V_e	Volume d'eau ajoutée
V_f	Volume finale sur l'éprouvette
V_s	Volume du sol
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque
η_r	Viscosité relative
$\eta_{\text{réd}}$	Viscosité réduite
ν	Fréquence
λ_{Cu}	Longue d'onde de rayonnement d'une anticathode de cuivre
Θ (rad)	Téta (angle de bragg)

Liste des figures

Figure I.1 : Type du polymère selon leur architecture	4
Figure I.2 : Type du polymère selon le nombre de monomères	5
Figure I.3 : Schéma d'une structure semi-cristalline d'un polymère	6
Figure I.4 : Schéma de la structure d'un polymère amorphe	7
Figure I.5 : Courbe de répartition en nombre d'un échantillon macromoléculaire et positions relatives des différentes moyennes	8
Figure I-6 : Structure d'un polyélectrolyte et d'un polyampholyte	14
Figure I.7 : Classification des hydrogels	17
Figure I.8 : Schéma de formation et de structure d'un gel physique	18
Figure I.9 : Schéma de structure d'un gel chimique réticulé	18
Figure I.10 : Schéma représente le gonflement et le dégonflement d'un hydrogel	19
Figure I.11 : Schéma représente la structure de l'eau dans les hydrogels	20
Figure I-12 : Classification des hydrogels « intelligents »	20
Figure I.13 : Schéma a 2D illustrant le maillage d'un hydrogel qui gonfle sous l'action d'un stimulus	22
Figure I.14 : Expansion de la chaîne sous l'effet des forces répulsives	23
Figure I-15 : Les différents types d'agents réticulant utilisés dans la copolymérisation ...	29
Figure I.16 : Agent réticulant traitant de la surface du gel	29
Figure I-17 : Structure semi-développée d'acrylamide	30
Figure I-18 : Structure semi-développée d'acide acrylique	31
Figure I-19 : Production du gutaraldéhyde	33
Figure I-20 : Polymérisation du gulataraldéhyde	34
Figure I-21 : Structure de glutaraldéhyde	34
Figure I-22 : Structure semi développée de TEMED	34
Figure I-23 : Structure semi-développée de persulfate d'ammonium	35
Figure I-24 : Trous de plantation <i>zai</i> pour la culture de sorgho, technique typique du Sahel.....	38
Figure I-25 : Dignes de contour et bandes de captage	38
Figure II.1 : Le montage expérimental de la synthèse des copolymère	43
Figure II.2 : La forme du copolymère $P(AAm-co-AA)-4$ (50%-50%) obtenu (A) avant l'ajoute de l'éthanol, (B) après l'ajoute de l'éthanol, (C) après le séchage.....	43
Figure II.3 : (a) : Photo de l'appareil ; (b) Photo du capillaire utilisé type Ubbelohde	45
Figure II.4 : Principe de la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier	47

Figure II.5 : Spectrophotomètre Infra Rouge à Transformée de Fourier FTIR-8400S (SHIMADZU)	47
Figure III.1 : Le spectre FTIR du copolymère réticulé de l'acrylamide et de l'acide acrylique	50
Figure III.2 : Variation de la viscosité réduite du P(AAm-co-AA) en fonction de sa concentration en solution aqueuse à T = 25°C.....	52
Figure III.3 : Spectre DRX du matériau copolymère P(AAm-co-AA)	52
Figure III-4 : Rapport de gonflement au temps pour différentes compositions d'acide acrylique	53
Figure 111-5 : Images photographiques d'hydrogels gonflés du P(AAm-co-AA) (A):AAm 90%/AA- 10% (B): AAm-70%/AA- 30% (C): AAm-50%/ AA- 50%	54
Figure III-6 : Effet de la quantité du <i>P(AAm-50-co-50-AA)</i> sure le taux de gonflement dans l'eau distillée en fonction du temps du contact	55
Figure III-7 : Effet de la température sure le gonflement du copolymère du <i>P(AAm-50-co-AA-50)</i>) dans l'eau distillée en fonction du temps du contact	56
FigureIII-8 : Images photographiques d'hydrogels gonflés de <i>P(AAm-50-co-50-AA)</i> à différents température ; (A) - T = 65 °C, (B) - T = 45 °C , (C) - T = 25 °C	56
Figure III-9 : Effet du pH sure le gonflement du copolymère <i>P(AAm-50-co—AA-50)</i> en fonction du temps du contact	57
Figure III-10 : Taux de gonflement maximal en fonction du pH après un temps de contact de 360 min du copoymère <i>P(AAm-50-co-AA-50)</i>	58
Figure III-11 : Effet de la concentration des ions Cu^{2+} sur le taux de gonflement du <i>P(AAm-50-co- AA-50)</i> en fonction du temps de contact	58
Figure III-12 : Taux de gonflement maximal en fonction de la concentration des ions Cu^{2+} après un temps de contact de 360 min	59
Figure III-13 : Images photographiques du matériau copolymère gonflé <i>P(AAm-50-co-AA-50)</i> en présence de différentes concentrations des ions Cu^{2+} ; (A). 10 ppm, (B). 50 ppm , (C). 100ppm, (D). 500 ppm	59
Figure III-14 : Effet de la concentration des ions Zn^{2+} sur le taux de gonflement du <i>P(AAm-50-co-AA-50)</i> en fonction du temps de contact	60
Figure III-15 : Taux de gonflement maximal en fonction de la concentration des ions Zn^{2+} après un temps de contact de 360 min	60
Figure III-16 : Images photographiques de matériau copolymère gonflé P(AAm-50-co-AA-50) en présence de différentes concentrations des ions Zn^{2+} ; (A). 10 ppm, (B). 50	

ppm, (C). 100 ppm, (D). 500 ppm	61
Figure III-17 : Effet de la concentration des ions Fe^{3+} sur le taux de gonflement du <i>P(AAm-50-co-AA-50)</i> en fonction du temps de contact	62
Figure III-18 : Taux de gonflement maximal en fonction de la concentration des ions Fe^{3+} après un temps de contact de 360 min	62
Figure III-19 : Images photographiques du matériau copolymère gonflé <i>P(AAm-50-co-AA-50)</i> en présence de différentes concentrations des ions Fe^{3+} ; (A). 10 ppm, (B). 50 ppm, (C). 100ppm, (D). 500 ppm	63
Figure III-20 : Variation du taux de gonflement maximal en fonction des concentrations après un temps de contact de 360 min	64
Figure IV.1 : Formes des deux sols étudiés : (a) sol blanc ; (b) sol rouge	67
Figure IV.2 : Etude de la rétention de l'eau par les sols seuls et en présence du matériau copolymère. (a) sol blanc ; (b) sol rouge	68
Figure IV.3 : Taux de rétention d'eau du système matériau copolymère – sol blanc en fonction des pourcentages du matériau copolymère et de sa position vis-à-vis du sol	69
Figure IV.4 : Taux de rétention d'eau du système matériau copolymère – sol rouge en fonction des pourcentages du matériau copolymère et de sa position vis-à-vis du sol	70
Figure IV.5 : Le protocole expérimental de mesure de la capacité de rétention et de filtration de l'eau du sol seul.....	72
Figure IV.6 : Le protocole expérimental de mesure de la capacité de rétention et de filtration de l'eau du sol mélangé avec 1% du matériau copolymère	72
Figure IV.7 : mesure de la capacité d'infiltration de l'eau dans le sol seul et dans le sol mélangé avec le matériau copolymère (1%). (a) sol tassé ; (b) sol mi- tassé ; (c) sol non tassé	73
Figure IV.8 : mesure de la quantité d'air contenu dans le sol. (a) : sol blanc ; (b) : sol rouge	73

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Comparaison entre une polymérisation en chaîne et une polymérisation par étapes	9
Tableau II.1 : Les caractéristiques des Produits de départ utilisés dans la synthèse des copolymères	41
Tableau II.2 : Composition et formulation des matériaux hydrogels P(AAm-co-AA)	43
Tableau II.3 : Les résultats du test de solubilité dans quelques solvants	44
Tableau II.4 : Les concentrations des différentes solutions diluées	46
Tableau III.1 : Bandes d'absorptions caractéristiques obtenues à partir du spectre FTIR du P(AAm-co-AA)	50
Tableau III.2 : Variation des viscosités (η_r et $\eta_{red,s}$) du P(AAm-co-AA) en fonction des concentrations	51
Tableau III-3 : Capacité maximale de taux de gonflement du P(AAm-co-AA) en variant la quantité d'acide acrylique	54
Tableau III.4 : Le taux de gonflement maximal du matériau copolymère <i>P(AAm-50- co-AA-50)</i> pour les trois quantités étudiées	55
Tableau III.5 : Taux de gonflement maximal des trois cations métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+}	63
Tableau IV.1 : Les différentes quantités du matériau copolymère utilisé	67
Tableau IV.2 : Taux de rétention maximal d'eau obtenu pour le sol blanc pour différentes quantités du matériau copolymère et pour deux positions (au-dessous et en mélange)	68
Tableau IV.3 : Taux de rétention maximal d'eau obtenu pour le sol rouge pour différentes quantités du matériau copolymère et pour deux positions (au-dessous et en mélange)	69
Tableau IV.4 : Volumes et pourcentages de rétention d'eau par les sols seuls et les mélanges sols avec 1% en copolymère	74
Tableau IV.5 : Durée d'infiltration dans les sols seuls et dans les sols mélangés avec le matériau copolymère (1%)	75
Tableau IV.6 : Volume et pourcentage d'air contenu dans les sols	75
Tableau IV.7 : Récapitulatif des propriétés des sols blanc et rouge en présence de 1% du matériau copolymère	76

INTROCUCTION GENERALE

Les hydrogels sont des réseaux de polymères réticulés capables d'absorber et de conserver d'importantes quantités d'eau. Leurs structures sont hétérogènes dans différents ordres de micro-morphologie [1]. De nombreuses méthodes sont disponibles pour préparer des matériaux hydrogels. Ces polymères sont principalement fabriqués à partir de monomères hydrosolubles par des réactions de polymérisation radicalaire à l'aide d'un agent de réticulation approprié. Les monomères hydrosolubles les plus populaires comprennent l'acide acrylique, l'acrylamide et leurs dérivés. Ces monomères peuvent être utilisés pour synthétiser des homopolymères et des copolymères réticulés consistant en différents co-monomères par une solution aqueuse ou d'autres procédés de polymérisation. Ces monomères peuvent également être greffés sur d'autres matériaux tels que la fibre de polyéthylène téréphtalate (PET) et certaines macromolécules naturelles pour obtenir des matériaux hydrogels.

De tels hydrogels peuvent être utilisés dans le largage contrôlé des médicaments [2, 3], dans les biomatériaux [4], en tant que capteurs [5]. En plus de ces applications dans divers domaines, ces hydrogels présentent un intérêt particulier dans le domaine de l'agriculture. Ces matériaux sont utilisés comme agents de réduction de la consommation d'eau en réduisant le nombre d'irrigation [6]. Ils protègent également les plantes contre la déshydratation [7] et stabilisent les engrais dans le sol en empêchant la matière active de s'échapper vers les eaux souterraines, ce qui permet une amélioration de la croissance des plantes [8].

Au cours de ces dernières années, et surtout depuis la chute du prix du pétrole, de nombreux pays, en particulier l'Algérie, se sont orientés vers le développement de l'agriculture comme alternative à l'économie pétrolière. Dans ce contexte, l'Algérie a adopté une politique de développement de l'agriculture saharienne. D'ailleurs, quelques wilayas du sud algérien, comme la wilaya d'El-oued ou la wilaya de Biskra, ont montré des résultats très satisfaisants dans quelques filières de la production agricole. A ce titre, un centre international de recherche agricole, Kopia Algérie, a été inauguré le 4 décembre 2011 à Alger, au niveau de l'Institut national de recherche agronomique d'Algérie (Inraa). Ce centre a pour mission de réaliser trois projets : augmentation de la productivité des blés et orges, installation d'une serre multi-chapelle dotée d'énergie solaire et destinée à la recherche et au développement des cultures hors sol dites hydroponiques, et la mise en place d'une unité pilote de démonstration pour la production industrielle de semences maraîchères. Mais le problème major auquel sont confrontées ces régions est la non-disponibilité de l'eau. Cette dernière est un facteur essentiel,

qui limite la production agricole. En effet, pendant la saison sèche il y a une pénurie d'eau alors qu'en saison pluvieuse, ces régions ne peuvent pas profiter des ressources d'eau en raison du manque de compétences managériales. Une solution appropriée à ce problème est d'utiliser des produits (polymères) qui peuvent conserver l'eau et de la libérer de façon contrôlée.

Les hydrogels de polyacrylamide (PAAm) et leurs dérivés sont le sujet de nombreuses études [9, 10], lesquels ont démontré leur capacité d'absorption de l'eau et de biocompatibilité avec les fluides corporels physiologiques. L'application des hydrogels de PAAm dans le domaine de l'agrochimie a été étudiée [11].

L'objectif de ce travail concerne, dans une première partie, à la synthèse d'un copolymère à base d'acrylamide et d'acide acrylique et aux différentes analyses par les techniques de caractérisation (RX, IR, Viscosité). La deuxième partie portera sur l'étude du comportement de gonflement du copolymère synthétisé dans un milieu aqueux et la détermination des facteurs influençant son gonflement (pH, température, présences des cations,...etc.) et une application portant sur l'étude de la rétention de l'eau dans des sols en présence de ces copolymères.

En plus de cette **introduction générale**, ce mémoire de master est organisé en **4 chapitres** et une **conclusion générale**.

- Le **chapitre 1** est consacré à une étude bibliographique portant sur les polymères et les hydrogels. Il passe en revue certains travaux qui ont marqué des tournants majeurs dans l'utilisation de ces matériaux polymères dans différents domaines.
- Le **chapitre 2** décrit la partie expérimentale concernant les produits de départ utilisés et leur provenance, la méthode de synthèse des copolymères. Il décrit également les techniques expérimentales choisies dans cette investigation en montrant les appareillages utilisés.
- Le **chapitre 3** fait le bilan des résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques utilisées et les discussions de ces résultats à la lumière des connaissances existantes.
- Dans le **chapitre 4**, nous terminerons notre étude par une application sur l'étude de la rétention de l'eau dans deux sols du sud algérien (la région de Ghardaïa) en présence d'un matériau copolymère.

CHAPITRE I

{ Etude bibliographique }

I.1. INTRODUCTION

Avec la découverte des hydrocarbures, les polymères sont devenus des matériaux utilisés couramment dans l'industrie moderne. Ce secteur des matériaux à base de polymères connaît durant ces dernières décennies un développement intensif. La littérature sur ce sujet est immense et très riche. Les peintures ou les matériaux plastiques sont des polymères ayant des propriétés certes très différentes, mais qui sont toutes dues à la structure des chaînes macromoléculaires très longues.

La chimie des polymères consiste à l'étude des propriétés à l'échelle moléculaire qui dépendent fortement de leur nature chimique. Tandis que la physique des polymères suppose décrire ces propriétés par un nombre restreint de paramètres à partir desquels elle s'efforce d'obtenir des résultats plus généraux: solubilité, configuration, élasticité, viscosité, etc.

Les macromolécules sont le centre de grands intérêts scientifiques, économiques, industriels et autres. Elles présentent une grande variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques,...

La macromolécule la plus simple est une séquence d'un nombre élevé de groupes chimiques liés entre eux dans une chaîne par des liaisons covalentes. Dans les chaînes macromoléculaires où tous les monomères sont identiques, la macromolécule est appelée homopolymère. Les chaînes composées de monomères différents sont appelées copolymères.

I.2. HISTORIQUE

Bien que l'homme ait depuis longtemps utilisé des polymères naturels, comme les fibres textiles par exemple, il faut attendre 1830 [12] pour que la science s'y intéresse. Au départ, on a transformé chimiquement des polymères naturels pour générer des polymères artificiels. La vulcanisation du caoutchouc en 1844 [12] par Goodyear et la production de nitrocellulose pour remplacer la soie en est les deux grands exemples.

Le terme polymère est pour la première fois utilisé en 1866 par Berthelot lors d'une de ses observations, il désigne ainsi probablement le premier polymère synthétique reconnu, le polystyrène. Ce n'est cependant qu'au cours de la décennie suivante que la théorie macromoléculaire a définitivement remplacé la théorie micellaire à laquelle elle était opposée.

I.3. DEFINITION

Le mot polymère est dérivé du mot grec signifiant «plusieurs parties», «poly» qui veut dire plusieurs et le terme «mère» qui signifie partie. Chimiquement parlant, un polymère est une matière organique de haut poids moléculaire constituant une grosse molécule avec des motifs répétitifs liés entre eux par des liaisons chimiques covalentes. Ainsi cette grosse molécule est appelée macromolécule [13-15].

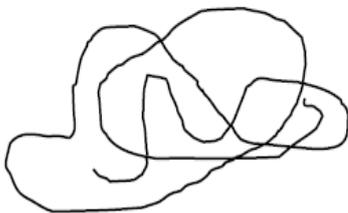
I.4. LES TYPES DE POLYMERES

Plusieurs classifications des composés macromoléculaires peuvent être proposées selon qu'on choisit l'origine, le type d'architecture, la structure chimique des motifs, le comportement thermique ou le type de charge, comme base de la classification.

I.4.1. Selon leur architecture:

La figure I.1 donne les différents types de polymères.

Polymère linéaire



Polymère ramifié



Polymère réticulé



Polymère en étoile

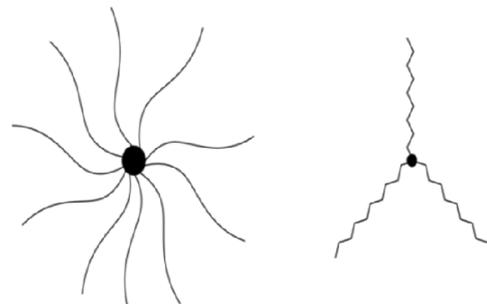


Figure I.1 : Type du polymère selon leur architecture

I.4.2. Selon leurs propriétés

- **Polymères thermoplastiques:**

Passant de l'état rigide à l'état malléable par une élévation de température; polymères linéaires ou ramifiés; fusible et soluble (recyclable).

- **Élastomères:**

Polymères linéaires faiblement réticulés (3D), ayant des interactions intermoléculaires extrêmement faibles; très grande déformabilité.

- **Polymères thermodurcissables:**

Réseaux 3D fortement réticulés; cuisson; infusible et insoluble (non recyclable); propriétés mécaniques généralement supérieures.

I.4.3. Selon le nombre de monomères

- **Homopolymères :** un seul monomère utilisé

- **Copolymères :** deux ou plusieurs monomères utilisés

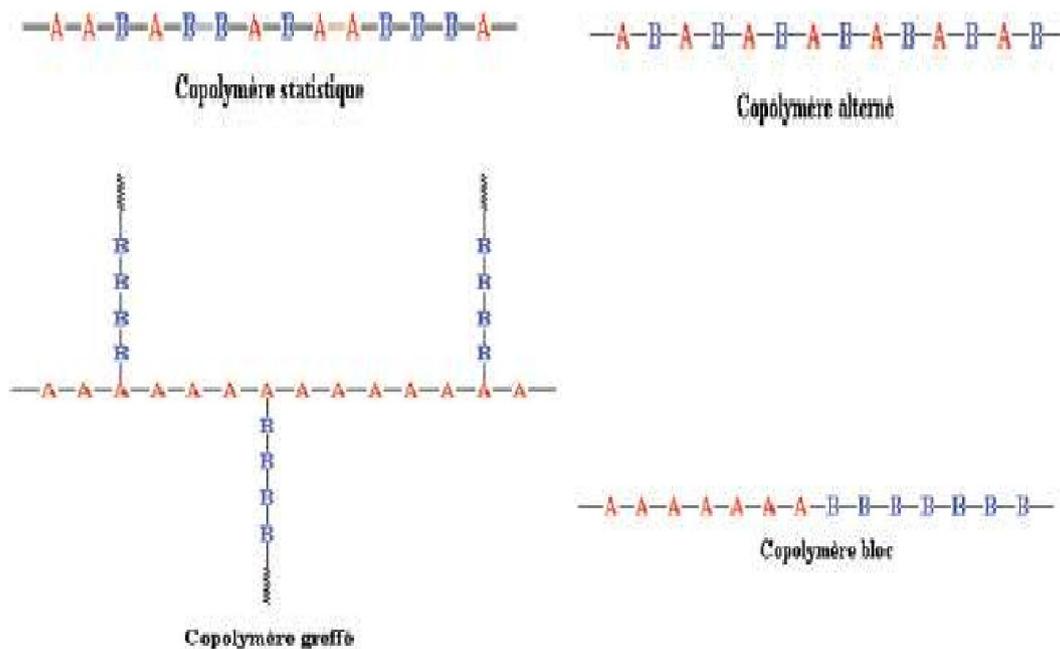


Figure I.2 : Type du polymère selon le nombre de monomères

I.4.4. Selon l'ordre moléculaire

- Polymères cristallins:

La structure cristalline peut être considérée comme le résultat de la répétition périodique dans l'espace d'une maille élémentaire ce qui génère des zones ordonnées. Ces zones ordonnées sont constituées par des chaînes alignées parallèlement les unes aux autres (**Figure I.3**). L'organisation des zones ordonnées dans un polymère semi-cristallin est observée différemment en fonction des différentes échelles [16].

- Le réseau cristallin qui est consisté de mailles élémentaires dont les paramètres de maille sont de l'ordre de l'angström. Une maille élémentaire étant un ensemble des segments de chaîne qui s'organisent régulièrement.
- Les lamelles cristallines qui sont des ensembles de chaînes repliées dont l'épaisseur est de l'ordre de la dizaine de nanomètres.
- Les sphérolites sont des agrégats de lamelles sous forme de sphères dont la taille est de l'ordre du micromètre (de 10 à 100 microns).

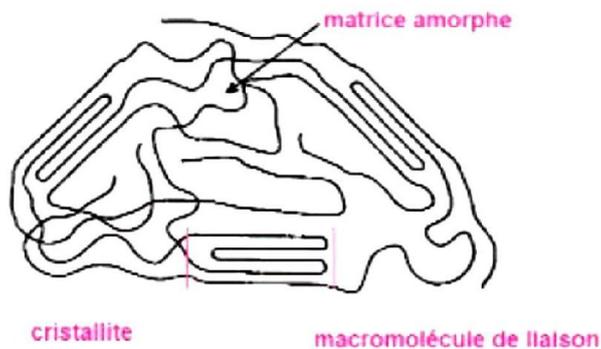


Figure I.3: Schéma d'une structure semi-cristalline d'un polymère [16].

- Polymères amorphes:

Lorsque l'arrangement régulier des chaînes macromoléculaires n'est pas atteint, on obtient une structure amorphe. Autrement dit, une phase amorphe est une phase où il y a l'absence d'ordre à longues distances. Une vue schématique de la structure d'un polymère amorphe est représentée sur **la figure I.4**, comparée souvent à un plat de spaghettis cuits [16].

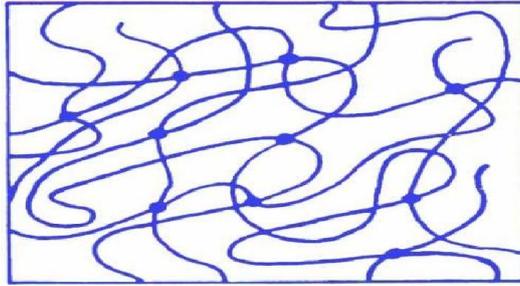


Figure I.4: Schéma de la structure d'un polymère amorphe [16].

I.4.5. Selon leur origine:

- **Polymères naturels** : sont issus des règnes végétaux à l'animal, leur importance est considérable. On peut cependant mentionner, dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...), le caoutchouc naturel, etc.
- **Polymères artificiels** : ces polymères sont obtenus par modification chimique d'un polymère naturel d'origine :
 - végétale : la cellulose est extraite, entre autres, du bois et du coton puis transformée en esters de cellulose, éthers de cellulose, ...etc.
 - animale : la caséine du lait mélangée au formaldéhyde donne la Galalithe.
- **Polymères synthétiques** : totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères: polystyrène, polyisoprène synthétique,....etc.

I.5. LES GRANDEURS DES POLYMRES

I.5.1. Masse moléculaires des polymères :

La masse moléculaire d'un polymère n'est pas unique. Un polymère est constitué de molécules de différentes tailles caractérisées par une distribution des masses moléculaires. Quel que soit la technique de caractérisation, on ne peut déterminer qu'une valeur moyenne de la masse moléculaire d'un polymère.

Masse moléculaire moyenne en nombre :

$$\overline{m}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (I.1)$$

Masse moléculaire moyenne en poids :

$$\overline{m}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} m_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} m_i N_i} \quad (I.2)$$

Où N_i est le nombre des molécules ayant une masse m_i

Masse molaire moyenne en nombre :

$$\bar{M}_n = m_n N_o = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (I. 3)$$

Masse molaire moyenne en poids :

$$\bar{M}_w = m_w N_o = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} \quad (I. 4)$$

Où N_o est le nombre d'Avogadro, N_i le nombre de moles des molécules ayant une masse molaire M_i

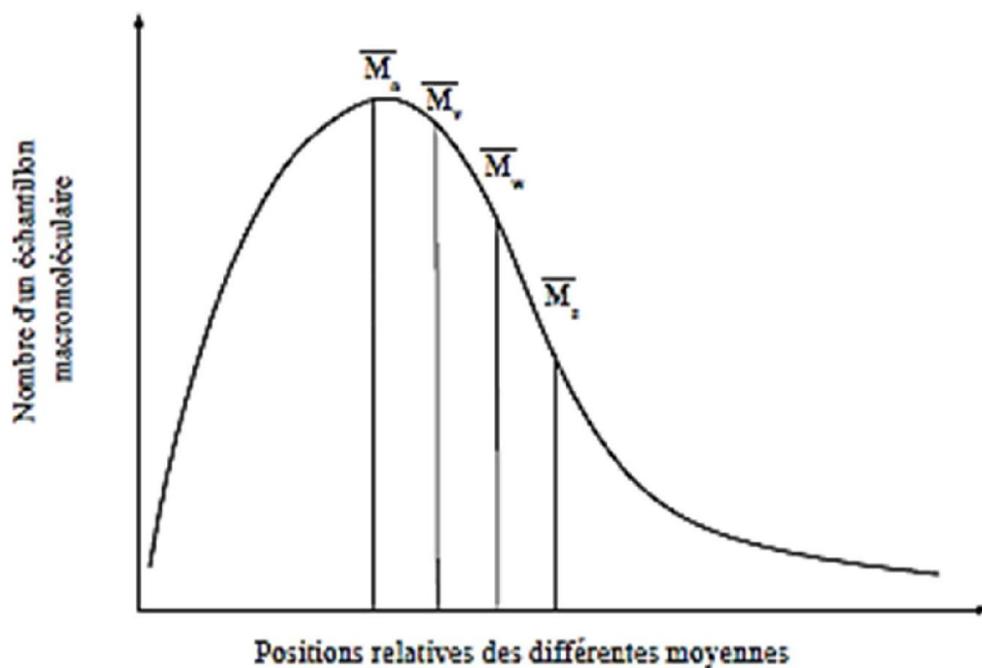


Figure I.5 : Courbe de répartition en nombre d'un échantillon macromoléculaire et positions relatives des différentes moyennes [17].

I.5.2. La polydispersité :

IP est un paramètre qui mesure la largeur de la distribution des masses moléculaires d'un échantillon polymère. On définit l'indice de polydispersité comme suit:

$$IP = \bar{M}_w / \bar{M}_n \quad (I.5)$$

I.6. METHODES DE SYNTHESE DES POLYMERES

Les polymères sont synthétisés en reliant des molécules de monomère entre elles par des liaisons chimiques covalentes: ce sont les réactions de polymérisation. Il existe essentiellement deux classes de réactions de polymérisation qui se différencient par leur cinétique réactionnelle:

- **La polymérisation par étapes** ("stepgrowth" polymerization) ou polycondensation, dans laquelle des espèces réactives comportant des groupes fonctionnels réagissent entre elles de manière aléatoire. Bien que représentant moins de 10% en poids de la production mondiale des matières plastiques, les polycondensats fournissent un ensemble de molécules dotées de propriétés nouvelles et à grande valeur ajoutée: matériaux à haute résistance thermique ou chimique, fibres à haute ténacité, mousses rigides à porosité contrôlée,...etc. La plupart des polymères techniques ou "nobles" comme les polyesters, polyamides, polyuréthanes, polycarbonates, polyimides et polysiloxanes, les polymères de spécialité (polymères "cristaux liquides", polysulfones) et la plupart des thermodurcissables (époxydes, phénol-formaldéhyde) sont produits par polycondensation.
- **La polymérisation en chaîne** ou polyaddition, dans laquelle les unités monomères sont additionnées une à une à un centre actif. Plus de 90% en poids de la production mondiale des matières plastiques, qui est de $180 \cdot 10^6$ tonnes/an, sont synthétisés par cette méthode. La majorité des polymères vinyliques, comme les polyoléfines (polyéthylène, polypropylène, polybutadiène), le polystyrène, le poly(méthyle méthacrylate), le poly(chlorure de vinyle), le poly(acétate de vinyle) et le polyacrylonitrile, sont produits par polymérisation en chaîne. **Le tableau I.1** donne la comparaison entre ces deux méthodes de polymérisation.

Tableau I.1 : Comparaison entre une polymérisation en chaîne et une polymérisation par étapes.

Polymérisation en chaîne	Polymérisation par étapes
Les monomères s'ajoutent un à la fois à un nombre limite de centres actifs.	La réaction a lieu entre deux n-mères prises au hasard
La concentration en monomère diminue exponentiellement avec le temps de réaction.	Le monomère disparaît très vite dès le départ (1% pour $p = 0.90$, 0.01% pour $p = 0.99$, p étant le degré d'avancement de la réaction ou taux de groupes fonctionnels qui ont réagis).

De très grandes molécules sont formées dès le début de la réaction, le poids moléculaire ne change que très peu en cours de réaction.	le degré de polymérisation augmente Continuellement avec le temps de réaction
Des temps de réaction longs augmentent le rendement sans changer le degré de polymérisation	Un temps de réaction long est nécessaire pour obtenir de hauts polymères.
Une polymérisation radicalaire nécessite en général un agent amorceur qui engendre un petit nombre d'espèces très réactives: les radicaux libres, qui se propagent ensuite rapidement par une réaction en chaîne.	Une polycondensation, au contraire, met en jeu des groupes fonctionnels présents dans chaque monomère. A tout moment, chacun des groupes fonctionnels présents dans les molécules de départ peut participer à la réaction.

I.6.1. Polymérisation par étapes :

Les polymères issus de la polycondensation sont obtenus à partir de réactions en étapes qui mettent à contribution deux groupes fonctionnels pouvant appartenir à la même molécule ou à deux molécules différentes. Selon la fonctionnalité des molécules de départ, une polycondensation peut conduire à des oligomères, à de hauts polymères linéaires, à des macromolécules branchées, ou éventuellement à des réseaux tridimensionnels.

Toute réaction de polycondensation peut être représentée par le schéma réactionnel suivant :



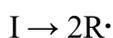
Ou



I.6.2. Polymérisation en chaîne :

Cette réaction est extrêmement simple, qui donne généralement des chaînes de très grandes masses (3 à 8 millions), pas trop polydisperses ($p \sim 2$).

La polymérisation radicalaire des monomères vinyliques est une réaction en chaîne. Elle est amorcée par une espèce réactive $R\cdot$ produite à partir d'un composé I appelé initiateur:

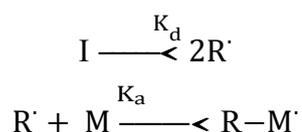


Cette espèce réactive est un radical libre pour la polymérisation radicalaire. Il se fixe sur une molécule de monomère au niveau de la double liaison $C = C$ pour former un nouveau radical. Ce processus se répète et permet l'addition successive de nombreuses molécules de monomères sur la chaîne radicalaire en croissance. Ceci constitue la phase de propagation. A un moment donné, la croissance de la chaîne se termine par disparition du centre réactif radicalaire.

La polymérisation radicalaire comporte trois étapes classiques: l'amorçage, la propagation et la terminaison.

- Etape d'amorçage

Dans cette étape initiale, nous assistons à la formation du radical par dissociation de l'initiateur et la réaction de ces radicaux avec les premiers monomères. Ces deux étapes sont estimées par les deux constantes de vitesse K_d et K_a respectivement.



Où :

K_d : constante de vitesse de dissociation homolytique de l'initiateur

K_a : constante de vitesse de l'attaque du $R\cdot$ sur le premier monomère.

- Etape de propagation



La propagation constitue l'étape de croissance des radicaux monomères. Chaque addition de monomère crée un nouveau radical de même nature que le précédent, mais dont la taille est plus grande puisqu'il possède une unité monomère en plus. Les additions successives peuvent être représentées d'une façon générale par:

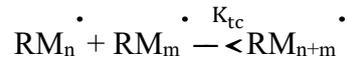


Où K_p est la constante de vitesse de propagation.

- Etape de terminaison

Les réactions de terminaison entre les radicaux libres primaires ou macromoléculaires, peuvent se produire selon deux processus différents, lorsque les contraintes stériques ne s'y

opposent pas, la rencontre de deux radicaux libres macromoléculaires donne lieu à combinaison selon le schéma réactionnel ci-après :



Où K_{tc} : constante de vitesse de terminaison par combinaison.

Lorsque les contraintes stériques gênent leur combinaison, la rencontre de deux radicaux libres peut les faire disparaître par dismutation, elle consiste en un transfert d'un atome hydrogène situé en β du centre radicalaire sur un autre radical. Ceci engendre la formation de deux molécules de polymère, l'une saturée et l'autre portant une insaturation terminale :



Où K_{td} : constante de vitesse de terminaison par dismutation.

La polymérisation radicalaire de l'acrylamide peut se faire en utilisant plusieurs types d'initiateurs, comme les peroxydes [18,19], les persulfates [20,21], les composés azoïques [22-24], les systèmes redox [25,26]. Cette réaction montre une forte dépendance avec la température, pH, concentration du monomère et le milieu réactionnel [24].

I.7. LES POLYELECTROLYTES

I.7.1. Généralités :

Les polyélectrolytes, en tant que polymères fonctionnels, avaient attiré beaucoup d'attention dans beaucoup d'applications, parce qu'ils possèdent diverses capacités caractéristiques, telles que augmenter la viscosité des fluides aqueux, disperser ou agréger les solides finement divisés dans des milieux aqueux et d'absorber de grandes quantités de solutions aqueuses pour réaliser l'équilibre de Donnan et les tenir dans les structures du polyions [27]. L'une ou plusieurs de ces propriétés sont utilisées lorsque les polyélectrolytes sont employés comme additifs aux fluides d'injection pour la récupération d'huile, comme flocculant pour améliorer le traitement des eaux usées, ou en tant que polymères absorbants dans les couches bébé ou les serviettes sanitaires. Des résines d'échange ionique et des membranes de polymère ionique composées de polyélectrolytes réticulés sont employées pour produire de l'eau pure ou de NaCl à partir de l'eau saline et de NaOH à partir de la solution aqueuse de

NaCl. D'ailleurs, les polyélectrolytes ont attiré beaucoup d'intérêt pour la biologie et la médecine [28].

Les polyélectrolytes sont des polyions portant des charges de même signe. Les chaînes sont stabilisées en solution aqueuse par les interactions électrostatiques répulsives. Ce sont des systèmes constitués de macromolécules chargées appelées macroions où polyions (polycations ou polyanions) qu'elles soient chargées positivement ou négativement. Les petites molécules ayant des charges opposées à celles du macroion sont appelées contreions. Il peut y avoir deux types de contre-ions. Ceux libérés par les macromolécules en solution et ceux dus à un sel ajouté. On ajoute souvent un sel à la solution pour changer la force ionique et diminuer l'effet des interactions électrostatiques par écrantage des charges. Le sel ajouté introduit des ions de charges opposées à celles des macroions appelés contreions dont la présence est absolument indispensable pour garantir l'électroneutralité globale de la solution et d'autres ions portant une charge de même signe que celle portée par les polyions s'appelle éso-ions. La différence dans le comportement entre les polymères neutres et les polyélectrolytes provient du fait qu'il existe un fort potentiel électrique au voisinage du polyion de la solution du polyélectrolyte qui fait modifier des nombreuses propriétés.

Les polyélectrolytes ont un double caractère, ils sont en même temps « polymère » et « électrolyte ». Plus précisément, les polyélectrolytes sont dominés par l'omniprésence des polyions très gros, lourds, chargés et lents, mais par ailleurs, ils restent des mélanges de charges. Les polyméristes considèrent plus le caractère « polymère » et négligent le caractère « électrolyte ». Ils considèrent une solution de polyélectrolyte comme un système ne contenant qu'une espèce de particules, les polyions qui interagissent via le potentiel effectif de type coulombien sont écrantés. Au contraire, les électrochimistes retiennent avant tout qu'un polyélectrolyte est un électrolyte. Ils ont toujours l'idée que c'est un mélange de charges mais ont tendance à négliger certaines de ces charges qui sont très importantes. Ils appliquent directement aux polyélectrolytes les lois simples des électrolytes, remplaçant simplement les faibles charges de valence des électrolytes par les fortes charges de valence de polyion [29].

Les polyélectrolytes sont divisés en polyacides, polybases, et polyampholytes. Selon la densité de charge dans la chaîne, les polyélectrolytes sont divisés en deux types, les polyélectrolytes faibles et les polyélectrolytes forts. La charge des polyélectrolytes faibles est déterminée par des constantes de dissociation des groupements ioniques et elle dépend essentiellement du pH de la solution. Les polyélectrolytes forts dans des solutions aqueuses

sont totalement ionisés indépendamment du pH de la solution. La figure I.6 donne un exemple d'un polyélectrolyte et un exemple d'un polyampholyte.

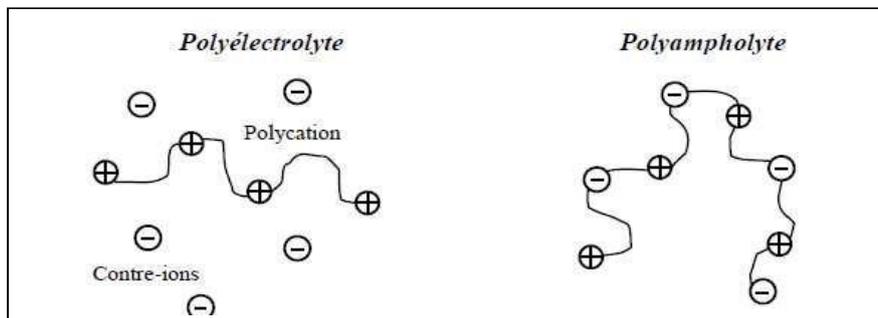


Figure I-6 : Structure d'un polyélectrolyte et d'un polyampholyte.

I.7.2. Propriétés thermodynamiques :

L'ensemble des propriétés physico-chimiques des polyélectrolytes est affecté par la présence des charges. En particulier, la viscosité, la pression osmotique et l'intensité de la lumière diffusée sont très différentes de celles des macromolécules neutres (non chargées) par suite des possibilités d'allongement accru de la chaîne.

D'autre part, les liaisons entre les charges élémentaires modifient très sensiblement les caractéristiques thermodynamiques et électrochimiques telles que le coefficient d'activité, les constantes de dissociation acide-base et les propriétés de transport.

L'étude théorique des polyélectrolytes en solution est complexe, et le seul moyen de faire ces études est de comparer le comportement des solutions des polyélectrolytes avec celui des polymères neutres, d'une part, et avec celui des solutions d'électrolytes simples d'autre part. Le non idéalité du comportement des solutions de polyélectrolytes est une conséquence du fort potentiel électrostatique qui existe au voisinage du polyion. Les contreions sont piégés dans ces régions de fort potentiel et perdent leur identité d'espèces indépendantes mobiles. Le problème de la distribution des contreions dans la solution et de la répartition des charges dans le polyion et leur interaction avec les contreions est très important. En effet, si la chaîne de polyélectrolyte est flexible, tout facteur modifiant l'ionisation provoque un changement de la conformation du polyélectrolyte.

Une théorie complète du potentiel électrostatique du polyion et de la distribution des contreions devrait donc tenir compte des changements de distribution des charges du polyion,

qui accompagne, nécessairement une modification de conformation. En réalité, le problème a toujours été traité simplement.

Le potentiel électrostatique est calculé pour une conformation fixée de polyion et pour une distribution donnée des charges du polyion. Deux modèles principaux ont été envisagés : dans l'un, l'enchaînement macromoléculaire est supposé de former une pelote statistique tandis que dans l'autre, les charges sont réparties sur un édifice à symétrie sphérique [30].

I.7.3. Les applications des polyélectrolytes :

Les polyélectrolytes sont des polymères dont une partie ou la totalité des motifs comporte une ou plusieurs fonctions ioniques. Ils ont été l'objet de beaucoup d'attention ces dernières décennies par suite de nombreuses utilisations [27,31], notamment de par leurs propriétés électrochimiques [28] et d'échange ionique. En effet, ces polymères ioniques sont employés pour le stockage d'énergie, la production de chloroalcanes par électrolyse [31], pour l'électrocatalyse, en électrochimie organique, en bioélectrochimie, en photoélectrochimie, en analyse (osmose inverse [32], membranes semi-perméables en polysulfones [33,34],...etc.), pour l'ultrafiltration [35], pour les procédés électromembranaires [36] (électrodialyse [31,32,37], électrodéionisation notamment pour la désalinisation de l'eau de mer [36] ...etc.), pour la séparation d'acides aminés, pour les capteurs (humidité [38],...etc.) et sondes, pour les affichages électrochromes, dans différents dispositifs électroniques, pour l'écrantage aux micro-ondes, pour la protection contre les corrosions,...etc. L'émergence de membranes échangeuses de protons pour les piles à combustible (PEMFC) a considérablement dynamisé les recherches dans ce domaine. Les moyens d'étude et de caractérisation se sont largement développés. Les connaissances pour adapter les polymères connus ou pour en créer de nouveaux avec de nouvelles fonctionnalités se sont largement développées.

I.8. LES POLYMERES ABSORBANTS « LES HYDROGELS »

I.8.1. Considérations générales sur les hydrogels :

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 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 superabsorbant. Les hydrogels secs 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 [39].

Les polymères superabsorbants 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 superabsorbant est mis en contact avec de l'eau ou avec les solutions aqueuses. En absorbant de l'eau, le polymère superabsorbant 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'à 12 g d'eau ou d'autres solutions aqueuses par gramme de fibres sèches alors que les polymères superabsorbants absorbent plus de 1000 g d'eau et plus de 100 g d'eau de solution saline par gramme de polymère [40].

Wichterle et coll. ont élaboré pour la première fois des hydrogels en les utilisant comme lentilles de contact dans les années 1960 [41] dans le domaine biomédical à cause des possibilités de combiner les polymères naturels avec ceux qui sont synthétiques mais aussi à cause de l'existence d'une gamme variée d'agents de réticulation qui peuvent être utilisés pour obtenir des propriétés adéquates à l'application désirée.

Pour le contrôle des propriétés physiques de ces hydrogels, on a recours à la réticulation des polymères par des méthodes chimiques et/ou physiques. La nature du réseau, de la structure physique, de la réticulation, la source ou le type d'interaction avec les tissus vivants sont des critères qui classifient les hydrogels dans diverses catégories.

I.8.2. Définition :

Les hydrogels sont des réseaux tridimensionnels constitués de polymères dans lesquels sont présents des domaines ou des groupes hydrophiles hydratés dans un environnement aqueux. Le terme de réseau implique la présence de réticulations qui empêchent la dissolution en solution aqueuse. Les hydrogels se divisent en deux grandes familles : les gels chimiques et les gels physiques, aussi désignés sous les termes de gels irréversibles et gels réversibles.

La différence entre ces deux familles réside dans la nature des liaisons qui constituent les réticulations. Les hydrogels peuvent aussi classifié selon différents critères lesquels sont représentés dans le diagramme de **la figure I.7** :

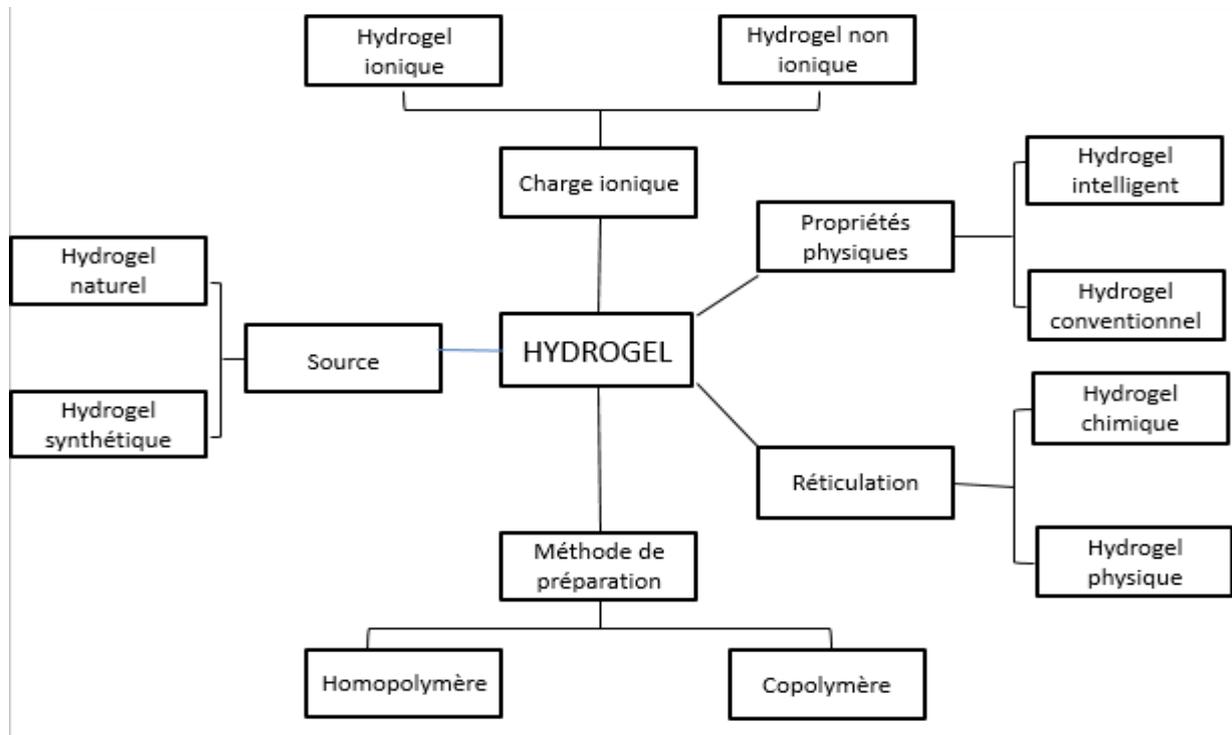


Figure I.7 : Classification des hydrogels. Inspiré par [Patel and Mequanint, 2011] [42]

I.2.1. Les hydrogels physiques :

Les hydrogels physiques ou réversibles résultent de l'enchevêtrement de chaînes macromoléculaires en solution, formant des zones de jonctions réversibles. Généralement, il s'agit de gels dans lesquels les chaînes macromoléculaires sont réticulées entre elles par l'intermédiaire d'interactions ioniques [43-45], de liaisons hydrogène [45,46] ou de Van der Waals [47], ou encore d'interactions hydrophobes [48,50]. Dans certains cas, ces zones d'association sont stimulables sous l'effet du pH ou de la température par exemple [51]

Les domaines de réticulation des gels physiques créent des inhomogénéités. Les chaînes de polymères libres représentent un réseau transitoire dans les gels physiques puisque les sites de réticulation ne sont pas permanents. Lorsqu'un polyélectrolyte est combiné à un ion multivalent de charge opposée, cela peut conduire à la formation d'un hydrogel physique dit "ion tropique", et dont l'alginate de calcium est un exemple

D'autre part, lorsque deux polyélectrolytes de charges opposées sont mélangés, ils peuvent gélifier ou précipiter en fonction de leur concentration, de la force ionique et du pH de la solution. Les produits de ce type de systèmes réticulés "physiquement" sont appelés complexes polyélectrolytes :

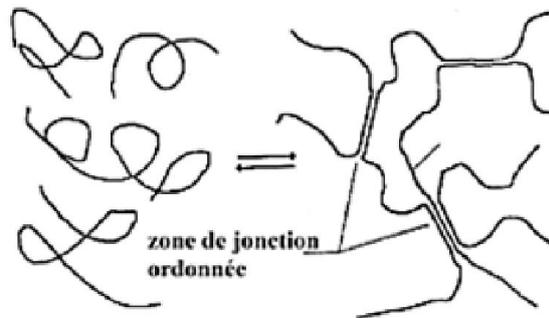


Figure I.8 : Schéma de formation et de structure d'un gel physique

I.2.2. Les hydrogels chimiques :

Sont constitués de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes (**figure I.9**). Ce qui rend le réseau généralement plus stable. Les points de réticulation du réseau ont un caractère permanent et ne dépendent pas des conditions environnementales. Ce genre de réticulations rend les matériaux obtenus insolubles quel que soit le solvant à moins que les liaisons chimiques ne soient rompues. Cependant, leur compatibilité avec le solvant et leur taux de gonflement, dépendent de la concentration et de la nature des points de réticulation. Les gels chimiques peuvent gonfler en absorbant des quantités de solvant plus ou moins grandes.

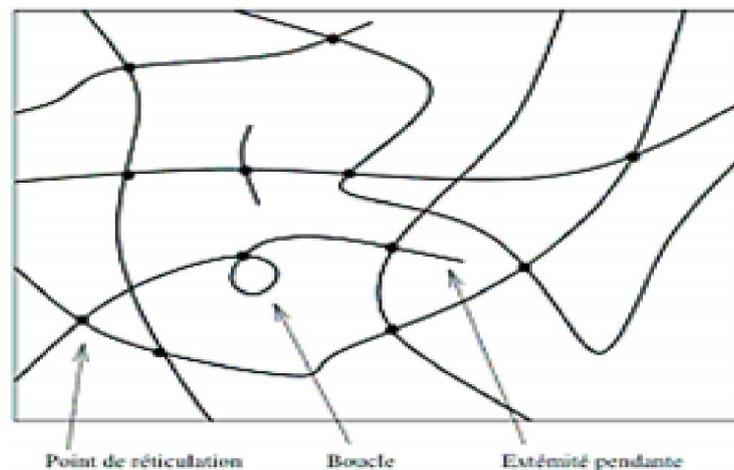


Figure I.9 : Schéma de structure d'un gel chimique réticulé.

I.8.3. Gonflement des hydrogels :

I.8.3. Gonflement des hydrogels :

Lorsqu'un gel à l'état de préparation est immergé en solution, les interactions polymère/solvant sont responsables de son gonflement plus ou moins important, voire dans certains cas de son dégonflement. La détermination de la variation volumique de l'échantillon permet de caractériser d'une part l'architecture macromoléculaire du réseau, figée durant la synthèse, qui dépend des concentrations initiales en monomère et en réticulant, et d'autre part l'affinité du gel avec le solvant.

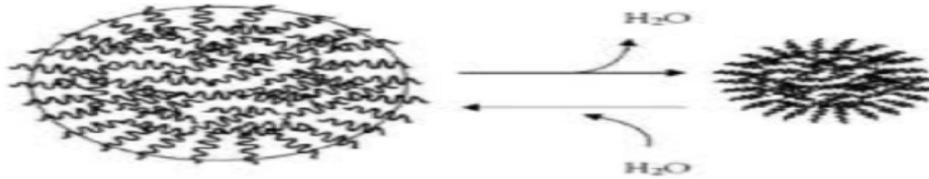


Figure I.10 : Schéma représentant le gonflement et le dégonflement d'un hydrogel

Une grande variété de polymères est utilisée pour fabriquer des hydrogels. Les hydrogels peuvent être partagés entre les polymères d'origine naturelle et les polymères synthétiques. Il est également possible de former des hydrogels en mélangeant les deux classes.

Les hydrogels issus de polymères naturels offrent en général plusieurs avantages inhérents tels que la biocompatibilité et la biodégradabilité, ainsi que la présence de fragments biologiques favorisant l'activité cellulaire. À l'inverse, les hydrogels synthétiques ne possèdent pas de propriétés biologiques intrinsèques. Néanmoins, les polymères synthétiques ont généralement des structures bien définies qui peuvent être ajustées de manière à satisfaire la biodégradabilité et la biofonctionnalité.

I.8.4. Structure de l'eau dans les hydrogels :

À l'état de préparation, les hydrogels sont déjà constitués en grande majorité par de l'eau. Le pourcentage d'eau augmente en général lorsque le gel atteint son équilibre de gonflement. Dans tous les cas, l'organisation structurale des molécules de solvant autour des chaînes de polymères, ou hydratation, est un paramètre à prendre en compte lorsque l'on étudie les interactions polymère/polymère en présence d'eau.

Une molécule d'eau est composée d'un atome d'oxygène, lié de manière covalente à deux atomes d'hydrogène. La différence d'électronégativité entre atomes est à l'origine de la formation de liaisons hydrogène entre molécules d'eau. Pour minimiser l'énergie du système,

ces dernières sont susceptibles de s'orienter les unes par rapport aux autres, de sorte à former une structure organisée. Dans un hydrogel, en plus des interactions entre molécules de solvant, l'eau peut éventuellement interagir avec les chaînes de polymères constitutives du réseau.

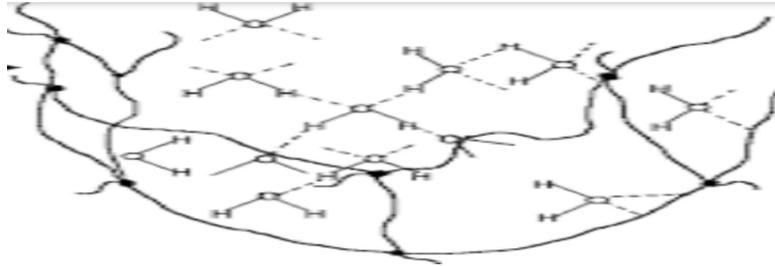


Figure I.11 : Schéma représente la structure de l'eau dans les hydrogels

I.8.5. Les hydrogels stimulables ou « intelligents » :

Certains hydrogels peuvent réagir à des stimuli extérieurs et subir des modifications relativement importantes de leur structure et de leurs propriétés telles que le gonflement, la perméabilité ou encore la résistance mécanique. Ces hydrogels sont appelés hydrogels « intelligents ». Ils peuvent être classés selon les différents types de stimuli (chimiques ou physiques) auxquels ils sont sensibles (**Figure I.12**) [51].

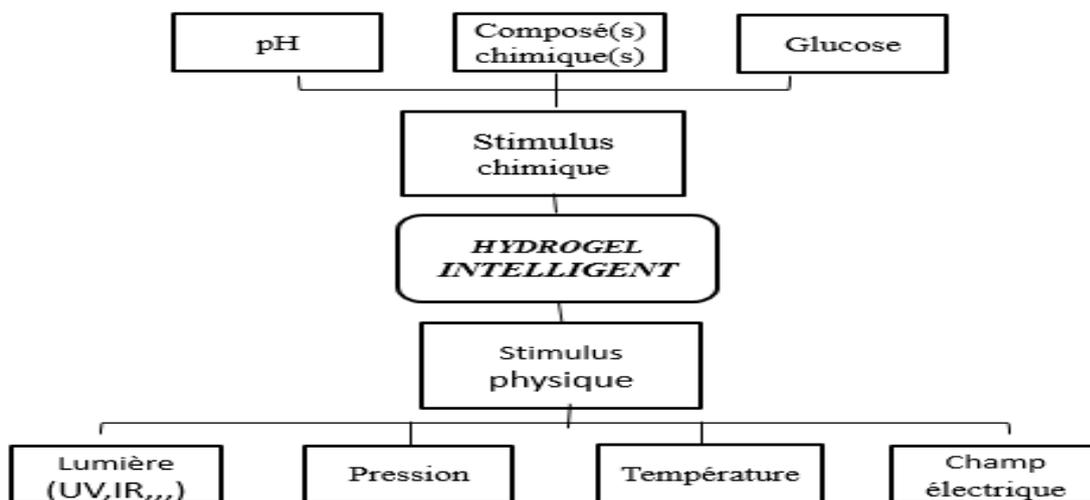


Figure I-12 : Classification des hydrogels « intelligents » [42].

Les stimuli chimiques, tels que le pH ou l'ajout d'un composé chimique, peuvent changer les interactions entre les chaînes de polymères ou entre le polymère et le solvant à l'échelle moléculaire. Les stimuli d'origine physique, tels que la température, un champ

électrique ou encore une contrainte mécanique, peuvent affecter les interactions moléculaires. Nous allons présenter ici les principaux stimuli utilisés dans ce manuscrit.

I.8.5.1. Les hydrogels sensibles à la température (thermosensibles) :

Les hydrogels démontrant une sensibilité à la température sont les plus étudiés, et sont caractérisés par la présence de groupements hydrophobes, tels que des groupements méthyl (-CH₃), éthyl (-C₂H₅) et propyl (-C₃H₇), en plus des groupements hydrophiles typiques aux hydrogels. Ceux-ci leur confèrent des propriétés de transition autour d'une certaine température, transition au cours de laquelle un changement discontinu de volume a lieu.

Cette thermosensibilité peut se manifester de trois manières :

- Soit de manière négative, c'est-à-dire qu'une augmentation de température mènera à une diminution du volume. Le PNIPA poly(N-isopropylacrylamide), les copolymères de PNIPA et le poly (N,N-diéthylacrylamide) (PDEAAM) possèdent ce type de sensibilité.
- Soit de manière positive, où une augmentation de température mènera à une augmentation du volume. Les copolymères d'acide acrylique (AA) et d'acrylamide (AAm) possèdent ce type de comportement.
- Le troisième cas est celui des gels réversibles thermiquement, qui démontrent une transition solution-gélation (sol-gel) à une certaine température, causée par une réticulation physique plutôt que chimique des molécules de polymère. Par exemple, les polymères blocs d'oxyde de poly(éthylène) (PEO) et d'oxyde de poly(propylène) (PPO) possèdent ce type de comportement.

I.8.5.2. Les hydrogels sensibles au pH :

Ils sont constitués d'un squelette polymérique comprenant des groupes pendants ioniques qui peuvent accepter/donner des protons en réponse à un changement du pH : le degré d'ionisation est modifié et le changement de la charge nette des groupes pendants peut causer des transitions de volume brusque en générant des forces électrostatiques répulsives entre ces groupes ionisés. Cela donne lieu à un gonflement du gel. Il existe deux types d'hydrogels sensibles au pH : les anioniques, dans lesquels les groupes pendants peuvent être des groupes carboxyliques, ou les cationiques dans lesquels des groupes pendants peuvent être des amines. La charge ionique et le pKa du polymère, ainsi que la force ionique de la solution extérieure

sont les principaux facteurs qui influent sur le degré de gonflement d'un gel sensible au pH, par exemple, pour les hydrogels constitués de fonctions acides carboxyliques, le gonflement va augmenter en fonction du pH. En effet, lorsque le pH est inférieur au pKa, les groupements acides sont dans leur état protoné, et donc neutre. En revanche, lorsque le pH est supérieur au pKa, la forme prédominante est la forme chargée. Le taux de gonflement de l'hydrogel va ainsi augmenter jusqu'à atteindre son nouvel état d'équilibre.

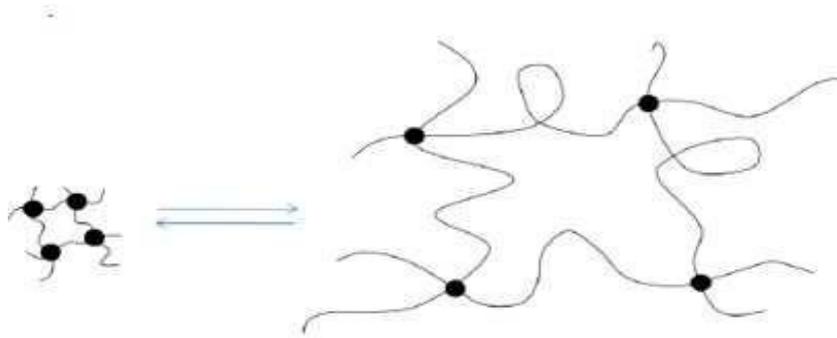


Figure I.13: Schéma a 2D illustrant le maillage d'un hydrogel qui gonfle sous l'action d'un stimulus.

I.8.6. Influence de la taille des hydrogels :

Une autre façon de classer les hydrogels s'articule autour de leur taille. Selon la nomenclature IUPAC, les hydrogels peuvent être identifiés comme :

- Macrogels si leur taille est de l'ordre du millimètre ou plus,
- Microgels pour une taille variant entre 100 nm et 100 μ m,
- Nanogels, si la taille du réseau oscille entre 1 nm et 100 nm.

Les nano/microgels possèdent de nombreuses propriétés communes avec leurs homologues macroscopiques mais leur dynamique de gonflement est très différente. En effet, les variations volumiques d'un hydrogel en réponse à un stimuli mettent en jeu des phénomènes cinétiques qui dépendent de la diffusion du solvant à travers le réseau, mais aussi de la dynamique de relaxation du réseau. Il a été montré par Tanaka que le temps caractéristique de relaxation du réseau est proportionnel au carré de sa longueur caractéristique [52]. Les nano/microgels ont donc une réponse à un stimuli bien plus rapide que les macrogels.

I.8.7. La physique des hydrogels :

Les absorbants traditionnels, comme par exemple le coton, absorbent les liquides par l'écoulement ou par le mécanisme convecteur. Les superabsorbants fonctionnent par

mécanisme de diffusion, qui est un phénomène moléculaire où les molécules se déplacent aléatoirement.

Selon la théorie de gonflement de Flory [53], l'eau s'insère dans une particule de polymère superabsorbant 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 superabsorbant 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 [54].

I.8.8. Les hydrogels polyélectrolytes et non polyélectrolytes :

On peut distinguer deux classes de polymères absorbants : les polymères non ioniques et les polymères ioniques. Les polymères non ioniques absorbent l'eau et les fluides aqueux quand l'entropie du mélange est favorable [54].

Un polymère est hydrosoluble en raison de son aptitude à former des liaisons hydrogène entre l'eau et les groupements hydrophiles portée par celui-ci [55]. 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,...etc.

Dans le cas des superabsorbants ioniques, en plus de l'entropie qui doit être favorable, le gonflement est aussi influencé par les forces répulsives coulombiennes qui s'exercent entre les charges identiques portées par la chaîne polymérique (**Figure I.14**) [54].

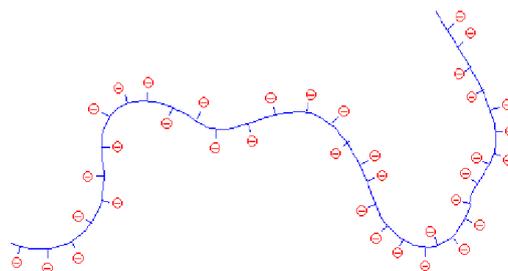


Figure I.14: Expansion de la chaîne sous l'effet des forces répulsives

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 contreions 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 [54].

I.8.9. Méthodes de synthèse des hydrogels :

Les hydrogels basés sur les polymères naturels ou/et synthétiques ont prouvé leur intérêt dans la libération prolongée et soutenue de médicament au niveau local ou systémique. Les propriétés des hydrogels permettent l'adaptation fine des caractéristiques finales de ces matériaux conformément à l'application visée. Les propriétés mécaniques, la porosité, la biodégradabilité et la biocompatibilité, la charge électrique ou leur hydrophile peuvent être ajustées par le choix des polymères qui forment l'hydrogel, la nature de la réticulation, le choix des conditions de polymérisation ou des groupes fonctionnels attachés au polymère.

Les hydrogels peuvent être obtenus à l'aide des deux mécanismes principaux: les hydrogels chimiques avec des liaisons covalentes. La deuxième catégorie consiste des hydrogels formés par les interactions ioniques (hydrogels réticulés ioniques ou des complexes polyélectrolytiques) ou des interactions secondaires (hydrogels « enchevêtrés », hydrogels greffés ou complexés,...etc.). Le processus de réticulation représente un outil par lequel les hydrogels peuvent s'adapter aux sollicitations de chaque application (le taux de biodégradabilité, les propriétés mécaniques, le degré de gonflement, la capacité d'inclusion/libération des principes actifs, la porosité,...etc.). Les réseaux polymères réticulés covalents ou physiquement ne se diluent pas dans des solutions aqueuses et ils ont une affinité pour l'eau grâce aux groupes fonctionnels qu'ils possèdent: -OH, -COOH, -CONH₂, -SO₃H [56]. Nous distinguons deux types de réticulation à savoir, réticulation covalente et réticulation physique [57].

I.8.9.1. Réticulation covalente :

La réticulation covalente des chaînes polymères peut se réaliser soit sur le même polymère (la réticulation ayant lieu sur des unités structurales qui appartiennent à la même

chaîne macromoléculaire ou sur des chaînes différentes) ou sur un mélange de polymères (chaque polymère contribuant à la réaction avec une unité fonctionnelle). On obtient des réseaux interpénétrés par l'introduction dans le système d'un polymère différent qui peut participer soit séparément à une réaction de réticulation en formant ainsi des réseaux, « Full-IPN » (de l'anglais "Interpenetrated networks") soit rester dispersé dans le gel formé du premier polymère réticulé en formant des réseaux semi-IPN.

Les hydrogels covalents peuvent être obtenus avec l'utilisation de petites molécules de réticulant, par polymérisation secondaire ou par irradiation. Le problème dans l'utilisation de ces réticulants covalents est représenté par la toxicité que les éventuelles traces de réticulant qui n'a pas réagi et le potentiel de lier le médicament chargé. C'est pourquoi les hydrogels sont soumis à des purifications rigoureuses afin d'améliorer la compatibilité avec l'organisme qui complique et augmente le prix de production d'un biomatériau. En outre, à côté de la toxicité des aldéhydes, l'utilisation des enzymes comme la transglutaminase et même l'utilisation de la génipine (agent de réticulation naturel) est très cher. Ces hydrogels présentent des propriétés mécaniques supérieures aux hydrogels physiques.

I.8.9.2. Réticulation physiques :

Ce sont des réticulations qui connectent des chaînes polymériques par des ponts hydrogènes, des interactions ioniques, des interactions hydrophobiques et des forces de Van-De-Walls. L'inconvénient principal de telles réticulations est qu'elles peuvent être détruites par simple chauffage.

I.8.10. Les différents 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 :

I.8.10. Les polyacrylamides :

Les polyacrylamides, polymères hydrosoluble, 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 (AAm) avec un monomère divinyle [61-63]. A moins que certaines des fonctions amide soient hydrolysées aux carboxylates anioniques, le polymère est ionique.

L'acrylamide est l'un des rares monomères qui peut être facilement polymérisé au poids moléculaire extrêmement grand (10 millions g/l), qui est un avantage pour préparer les polymères absorbant.

Par copolymérisation avec le NN-méthylène-bisacrylamides (BIS), monomère tétravalent, l'acrylamide donne un polymère superabsorbant ainsi que pour l'étranchéification des constructions souterraines [66].

I.8.10.2. 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 vinyl), en transestérifiant le poly(acétate de vinyl) 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). Il 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 [55].

I.8.10.3. Les Poly(acide acrylique) :

Le poly(acide acrylique) partiellement neutralisé sous forme réticulé est le polymère superabsorbant le plus utilisé [56,69]. 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)[54].

I.8.10.4. Les super slurper :

Un autre type d'hydrogel qui est bien connu, c'est les super slurper, qui ont été développés dès 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 carboxyliques et carboxamides. Les super slurper ont été utilisés comme produits de substitution des superabsorbants synthétiques [54].

I.8.10.5. 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, les pectines, et le xanthane (du procédé de fermentation microbien). Ces polymères sont également superabsorbant une fois réticulés [54].

I.8.11. La chimie des hydrogels :

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 ou non covalente. Il est à noter que la polymérisation radicalaire est la plus employée dans la préparation des hydrogels [69].

I.8.11.1. La préparation des hydrogels :

Les hydrogels et les superabsorbants sont préparés par polymérisation radicalaire (en solution ou en suspension) de monomères hydrosolubles ou de leurs sels, en présence d'un agent de réticulation.

Les conditions de synthèse de la polymérisation en solution et la polymérisation en suspension sont presque similaires à savoir les concentrations de monomères 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.

a) Les monomères :

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 = 5-4) ou des bases peu coûteuses telle que l'hydroxyde de sodium et le carbonate de sodium sont employées en tant qu'agents neutralisants [54].

b) Les amorceurs :

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

- **Les systèmes redox :**

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

- **Les amorceurs thermiques :**

Incluent les persulfates, l'acide 2.2-azobis (4-cyanopentanoïque), 2.2-azobis (2-amidino-propane)-dihydrochloride, l'asobis isobutyronitrile (AIBN) et le peroxyde de benzoyle.

- **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'ondes ultraviolettes et une bonne réactivité photochimique [53].

c) Les agents des réticulations :

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 chimiques et physiques de l'agent réticulant jouent un rôle déterminant dans les propriétés des polymères super absorbant.

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 [55].

Il est à noter, que la quantité de l'agent réticulant utilisée joue un rôle important d'une part, dans les modifications des propriétés des polymères super absorbant (qui sont le gonflement et les propriétés mécaniques) et d'autre part, dans l'obtention de la quantité de polymère soluble formé pendant la polymérisation. Les principaux réticulants utilisés dans la copolymérisation sont donnés **la figure I-15** [56-66].

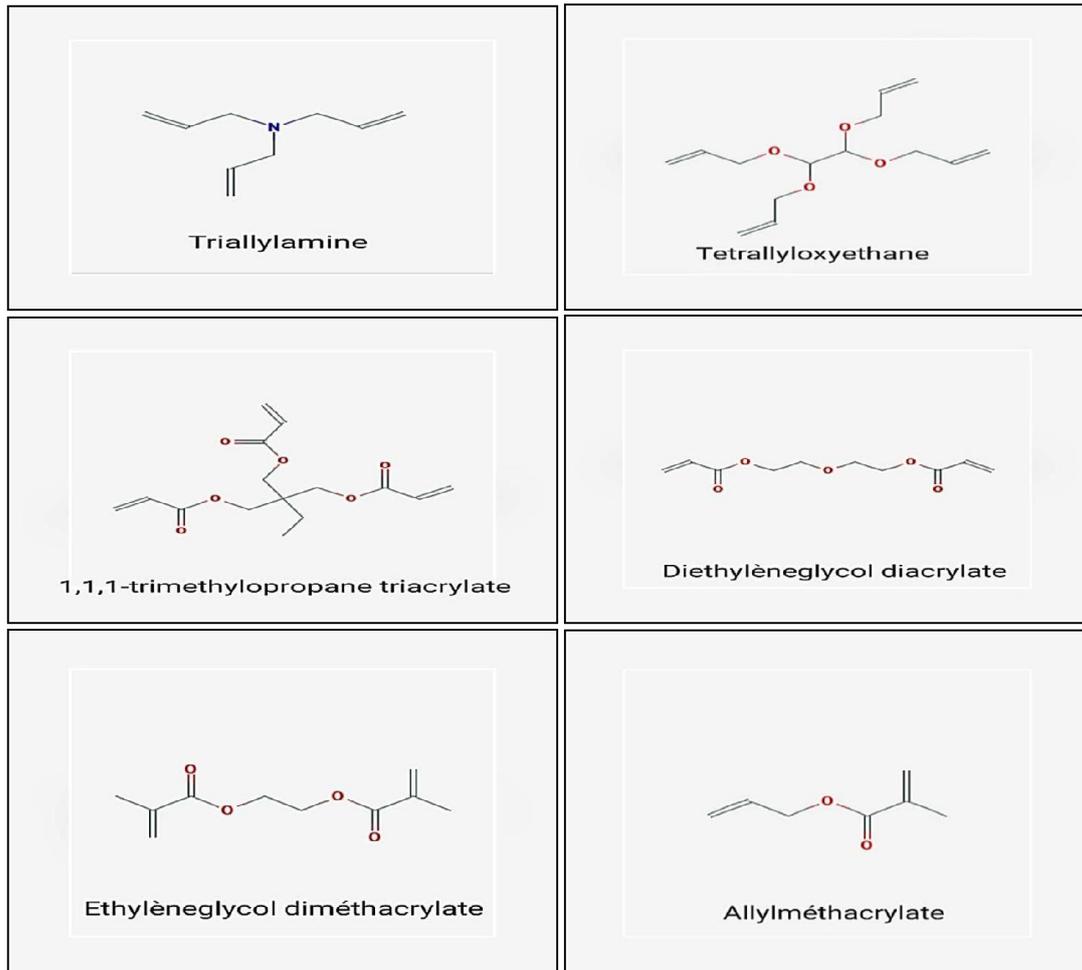
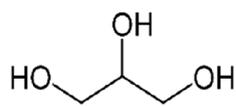


Figure I-15 : Les différents types d'agents réticulant utilisés dans la copolymérisation.

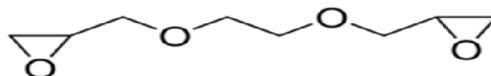
D'autres agents réticulant utilisés comme agents traitants de la surface du gel (post-curing réaction), sont des molécules multifonctionnelles qui subissent une réaction thermique avec les groupements carboxyliques portés par des chaînes polyacrylate. **La figure I-16** donne quelques exemples d'agents réticulant traitants [68].



Glycyrol



Ethylene carbonate



Ethylene glycol diglycidyl ether

Figure I.16: Agent réticulant traitant de la surface du gel.

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

Les produit de départ utilisés dans notre synthèse pour la préparation d'hydrogel du P(AAm-co-AA) sont :

a. Acrylamide :

L'acrylamide (C_3H_5NO) ou le 2-propènamide, amide acrylique, monomère d'acrylamide, possède les propriétés caractéristiques de la fonction amide (hydrolyse, déshydratation, estérification, condensation avec les aldéhydes) et celles du groupement vinylique (réaction d'addition, de polymérisation et de copolymérisation).

L'acrylamide peut également réagir dangereusement avec les agents oxydants ou réducteurs, les acides ou les bases.

D'autre part, il se décompose au-dessus de $175^{\circ}C$ en donnant naissance à de l'oxyde et du dioxyde de carbone, de l'ammoniac et/ou des oxydes d'azote [70]. L'acrylamide donc est un produit toxique. Une fois polymérisé sous forme de polyacrylamides, on a affaire à des composés chimiques non toxiques, sauf s'ils contiennent du monomère résiduel.

L'acrylamide se présente sous la forme de cristaux blancs pailletés, inodores, qui se subliment lentement à la température ambiante [71].

Il est très soluble dans l'eau ($215.5 \text{ g} / 100 \text{ ml}$ à $30^{\circ}C$) et soluble dans de nombreux solvants organiques (acétone, acétate d'éthyle, éthanol, méthanol...). Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

- Masse molaire : 71.08 g/mol .
- Point de fusion : $84.5^{\circ}C$.
- Point d'ébullition : $125^{\circ}C$.
- Densité : 1.122 g/mol .



Figure I-17 : Structure semi-développée d'acrylamide.

CHAPITRE I	[ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE]
CHAPITRE I	[ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE]

b. Acide acrylique :

L'acide acrylique ou acide prop-2-énoïque est un composé organique de formule brute $C_3H_4O_2$ et de formule semi-développée $CH_2=CHCOOH$. C'est un acide carboxylique et un alcène vinylique, et se présente comme un liquide incolore à l'odeur caractéristique [72] et âcre.

Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

- Masse molaire : 72,06g/mol
- pKa : 4.25
- Solubilité : dans l'eau : miscible [3].
- Point de fusion : 14°C.
- Point d'ébullition : 141°C
- Masse volumique : 1.05 g/cm³.

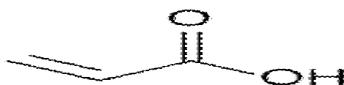


Figure I-18 : Structure semi-développée d'acide acrylique.

c. Le glutaraldéhyde :

On a utilisé le glutaraldéhyde pour la première fois comme un agent de réticulation. Glutaraldehyde, vendus sous la marque Glutaral entre autres, est un désinfectant et des médicaments [73,74]. En tant que désinfectant est utilisé pour stériliser les instruments chirurgicaux et autres [62]. En tant que médicament, il est utilisé pour traiter les verrues sur le fond des pieds [74]. Il est appliqué sous forme de liquide [73].

Les effets secondaires comprennent l'irritation de la peau [74]. Si de grandes quantités exposées à des nausées, des maux de tête, et l'essoufflement peuvent se produire [73]. l'équipement de protection est recommandé en cas d'utilisation.

Glutaraldehyde est entré en usage médical dans les années 1960 [75]. Il est sur l'organisation mondiale de la santé Liste des médicaments essentiels, les médicaments les plus efficaces et sécuritaires nécessaires dans un système de santé [76]. Il est vendu sous un certain

nombre de noms de marque, y compris Cidex [77]. Il y a un certain nombre d'autres utilisations commerciales telles que le tannage du cuir [78].

Utilisations :

Désinfectant :

Le glutaraldéhyde est une composante du fluide "fracking" de fracturation hydraulique. Il est inclus dans l'additif appelé Alpha 1427, en tant que biocide [79]. La croissance bactérienne peut nuire à la production de puits de pétrole et de gaz et peut être introduite dans la formation à partir de diverses sources, y compris l'eau de source, le proppant et les polymères utilisés dans le processus de fracturation hydraulique. Le glutaraldéhyde est pompé comme additif liquide avec le fluide de fracturation pour réduire ou éliminer cette source de formation et les dommages causés par la conductibilité des fractures.

Fixative

Le glutaraldéhyde est utilisé dans des applications de biochimie en tant que réticulant et fixateur homobifonctionnel réactif aux amines avant SDS-PAGE, coloration ou microscopie électronique. Il tue les cellules rapidement en réticulant leurs protéines et est habituellement utilisé seul ou mélangé avec du formaldéhyde [80] en tant que premier procédé de fixation fixant les spécimens tels que les bactéries, le matériel végétal et les cellules humaines. Une deuxième procédure fixative utilise du tétraxide d'osmium pour réticuler et stabiliser les lipides des membranes cellulaires et des organelles. La fixation est habituellement suivie d'une déshydratation du tissu dans l'éthanol ou l'acétone, suivie de l'incorporation dans une résine époxy ou en résine acrylique. Dans une application connexe, le glutaraldéhyde est parfois employé dans le tannage du cuir et dans l'embaumement.

Sécurité

En tant que stérilisant fort, le glutaraldéhyde est toxique et un fort irritant. Il n'y a aucune preuve d'activité cancérogène.

Chimie

C'est un composé organique de formule $\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{CHO})_2$. Un liquide huileux incolore. Il est principalement disponible en tant que liquide, et dans ces solutions, les groupes aldéhydes sont hydratés [81].

Production et structure

Le glutaraldéhyde est produit industriellement par l'oxydation du cyclopentène et par la réaction de Diels-Alder d'acroléine et de méthylvinyléther suivie d'une hydrolyse [81].

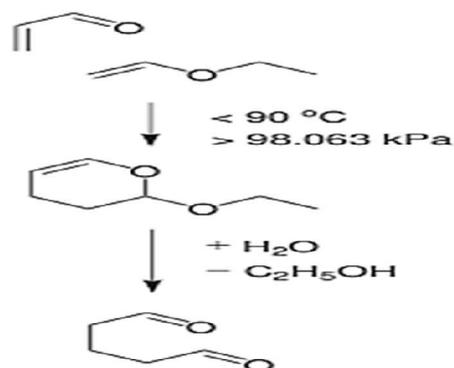


Figure I-19 : Production du gutaraldéhyde.

Comme d'autres dialdéhydes (par exemple glyoxal), il n'existe pas comme dialdéhyde dans l'eau, mais comme hydrate. Ces hydrates adoptent plusieurs espèces équilibrantes [82].

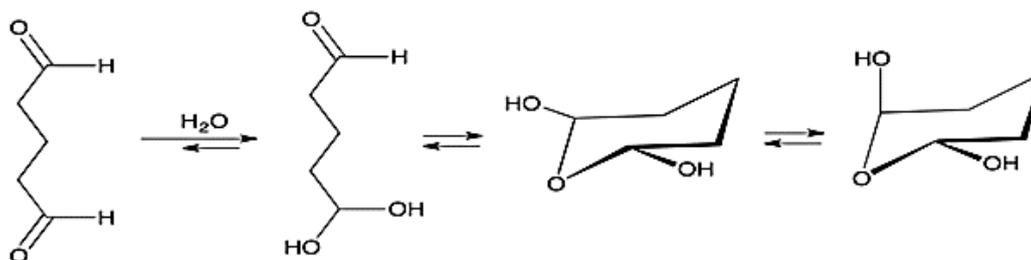


Figure I-20 : Polymérisation du gulataraldéhyde.

Le glutaraldéhyde monomère peut polymériser par une réaction de condensation d'aldol donnant un poly-glutaraldéhyde alpha-insaturé. Cette réaction se produit habituellement à des valeurs de pH alcalines.

Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

- Masse molaire : 100.11 g/mol.
- Solubilité : miscible dans l'eau, l'éthanol et dans benzène
- Point de fusion : -6°C (solution à 50%).
- Point d'ébullition : décomposition 101°C (solution à 50%).
- Masse volumique : 1.421 g/cm³.

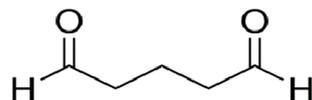


Figure I-21: Structure de glutaraldéhyde.

b. N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine :

Le N, N, N', N'-tétraméthyléthylènediamine (ou TEMED) est un composé chimique de la famille des diamines tertiaires. Le tétraméthyléthylènediamine est utilisé avec le persulfate d'ammonium pour catalyser la polymérisation de l'acrylamide dans la fabrication de gels polyacrylamides, utilisé dans l'électrophorèse sur gel de polyacrylamide.



Figure I-22 : Structure semi développée de TEMED.

Ses principales caractéristiques sont :

- Masse molaire : 116.21 g/mol
- Solubilité : miscible à l'eau
- Point de fusion : -55°C
- Point d'ébullition : 120 à 122°C
- Masse volumique : 0.775g/cm³
- H₂O ≤ 1%

c. Persulfate d'ammonium :

Le persulfate d'ammonium, peroxydisulfate d'ammonium, ou encore APS, est un composé chimique de formule chimique (NH₄)₂S₂O₈, c'est très soluble dans l'eau froide, une forte baisse de température accompagnant la solution. C'est un oxydant très puissant et un amorceur radicalaire : il peut produire des radicaux sous des conditions douces et entraîner des réactions de polymérisation radicalaire.

Ces principales caractéristiques sont :

- Masse molaire : 228.20 g/mol
- Solubilité : bon dans l'eau (très soluble dans l'eau froide)
- Point de fusion : se décompose au-dessous de point de fusion à 120°C
- Masse volumique : 1.9 g/cm³

- $\text{H}_2\text{O} \leq 1\%$.

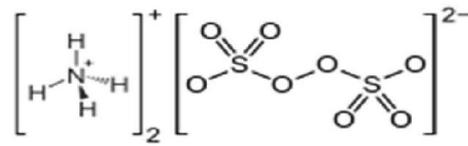


Figure I-23 : Structure semi-développée de persulfate d'ammonium.

I.8.12. Les applications des hydrogels

Ces matériaux sont utilisés de manière très variée pour un grand nombre de produits de consommation courante depuis des décennies.

I.8.12.1 Les hydrogels dans l'industrie

La plus grande utilisation de SAP se trouve dans les produits d'hygiène personnelle à usage unique, tels que des couches pour bébés, des sous-vêtements de protection pour adultes et des serviettes hygiéniques.

L'utilisation de polymères superabsorbants a révolutionné l'industrie des couches. Les fabricants de couches ont commencé à concevoir des couches pour profiter de la capacité de rétention de liquide incroyable du polymère. Les polymères superabsorbants absorbent, et conservent sous une légère pression mécanique, environ 30 fois leur poids dans les urines. Le gel gonflé maintient le liquide dans un état solide et caoutchouteux et empêche le liquide de fuir sur la peau et les vêtements du bébé.

La neige artificielle est un produit chimique ou un polymère incroyable qui transforme l'eau ordinaire en une substance moelleuse qui ressemble à de la neige réelle. Cette fausse neige est tellement réaliste qu'elle est maintenant utilisée sur des séries de films et dans des parcs de snowboard intérieurs. Cette fausse neige se classe dans une classification de produits chimiques appelée polymère. Ajoutez de l'eau à la poudre blanche mystérieuse et, en quelques secondes, la transformation commence. Le liquide se transforme magiquement en une poudre blanche épondu qui ressemble à de la neige. C'est en fait un polymère sûr et non toxique qui absorbe l'eau et les peluches pour ressembler à de la neige.

- **Emballage et transport:**

Les polymères superabsorbants dans les sacs à glace agissent comme un paquet d'isolation parfait (boîte, étui, barillet, etc.) et sont largement utilisés dans le transport de produits

sensibles à la température tels que les médicaments, le sang, les vaccins, les fleurs, les fruits, les produits aquatiques et les agents biologiques. Les SAP gonflés ont la capacité de conserver la chaleur ou le froid pendant des périodes prolongées et sont utiles dans des emballages chauds / frais dans l'industrie de l'emballage.

- **Gestion des déchets industriels:**

Les flux de déchets industriels dangereux et non dangereux doivent souvent être solidifiés et stabilisés pour passer le test du filtre de peinture avant le placement dans une décharge autorisée de manière appropriée. Les matériaux SAP aident à la solidification et à la stabilisation sécuritaires, efficaces et économiques des déchets liquides et à la stabilisation des déchets radioactifs dangereux, non dangereux et à faible niveau. Étant donné la capacité de SAP à conserver des volumes substantiels d'eau, il y a une augmentation limitée du poids de la masse solidifiée, ce qui minimise les coûts de transport et d'élimination.

- **Traitement des eaux usées:**

En raison de la capacité d'absorption et de chélation de polymère superabsorbant aux ions de métaux lourds, il peut saisir des ions de métaux lourds en solution pour la récupération de métaux précieux, de sorte que polymère superabsorbant est largement utilisé dans le traitement de l'eau provenant de la métallurgie, de l'extraction et de l'électrodéposition.

- **Contrôle des inondations:**

Donnant accès à des sacs de sable traditionnels pour un contrôle soudain des inondations, de nouveaux sacs auto-gonflants remplis de polymères superabsorbants sont en demande. Ces sacs sont plus efficaces, plus faciles à déployer et beaucoup plus compacts pour stocker et distribuer. Les tests sur site ont prouvé que les sacs auto-gonflables sont neuf fois plus rapides que les sacs de sable traditionnels dans le contrôle de l'inondation. Cela permet d'économiser efficacement le temps et la main-d'œuvre.

- **Décoration florale:**

Sol cristallin est un type de polymère superabsorbant qui est également connu sous le nom de perles de cristal, gel d'eau, perle d'eau, cristal magique, gel de la flore, gelée décorative. Le sol en cristal est un substitut parfait pour le sol sale pour la décoration florale

avec les plantes. Il peut non seulement jouer la fonction décorative, mais aussi réduire l'arrosage des plantes jusqu'à 50% en raison de sa capacité à absorber jusqu'à 200 fois son poids dans l'eau. En outre, il est capable d'absorber et de libérer à plusieurs reprises de l'eau à plusieurs reprises.

I.8.12.2 Les hydrogels dans l'agriculture

Les polymères supersorbants utilisés dans l'agriculture sont principalement préparés à partir d'acides acryliques et d'un agent de réticulation comme le potassium par solution ou la polymérisation en suspension. Le polymère ainsi formé est appelé un polyacrylate dont la capacité de gonflement et le module de gel dépendent grandement de la quantité et du type de réticulateur utilisé. Les polyacrylates sont non toxiques, non irritants et non corrosifs et testés comme étant biodégradables avec un taux de dégradation de 10% à 15% par an. Ils démontrent un fort potentiel d'absorption d'eau et peuvent libérer librement 95% de la même sous pression d'aspiration par les racines de la plante.

Quelques techniques de récupération de l'eau:

- **Trous de plantation :**

Les trous de plantation (connus sous le nom *zai* au Burkina Faso et *tassa* au Niger, **Figure I-24**) sont des trous circulaires creusés manuellement, qui recueillent l'eau et qui permettent de la stocker pour la culture. Chaque trou mesure environ 20 cm de diamètre et 20 cm de profondeur (pour du sorgho par exemple). Une fois les semences ou les plants mis en terre, les trous sont partiellement fermés de telle sorte à former une petite cuvette qui permet de recueillir l'eau de pluie. Lorsque le sol est sec, creuser ces trous de plantation demande beaucoup d'effort, mais de très bons rendements s'observent dans les régions arides et semi-arides. Les trous peuvent être réutilisés d'une saison à l'autre, il suffit d'y épandre du compost et/ou de le recouvrir de mulch ou d'une culture de couverture.



Figure I-24 : Trous de plantation *zai* pour la culture de sorgho, technique typique du Sahel.

- **Digues de contour et bandes de captage**

Dans les régions à faibles précipitations, il n'y a pas assez d'eau pour produire sur l'ensemble d'une parcelle. En pente douce (moins de 3%), une possibilité est de construire des petites digues suivant les courbes de niveau et des bandes de captage. Les bandes de captage sont des zones où aucune culture n'est plantée. Lorsque la pluie tombe sur cette zone, elle ruisselle vers l'aval (en bas) de la pente et est piégée par la digue de contour. Les quelques rangées de cultures plantées directement en amont (en haut) de la digue profite alors de cette eau. Les rendements peuvent être très bons, même dans le cas de très faibles précipitations. Il est important d'appliquer un paillage sur les surfaces cultivées afin d'empêcher l'érosion, d'aider l'infiltration de l'eau et d'éviter l'évaporation.

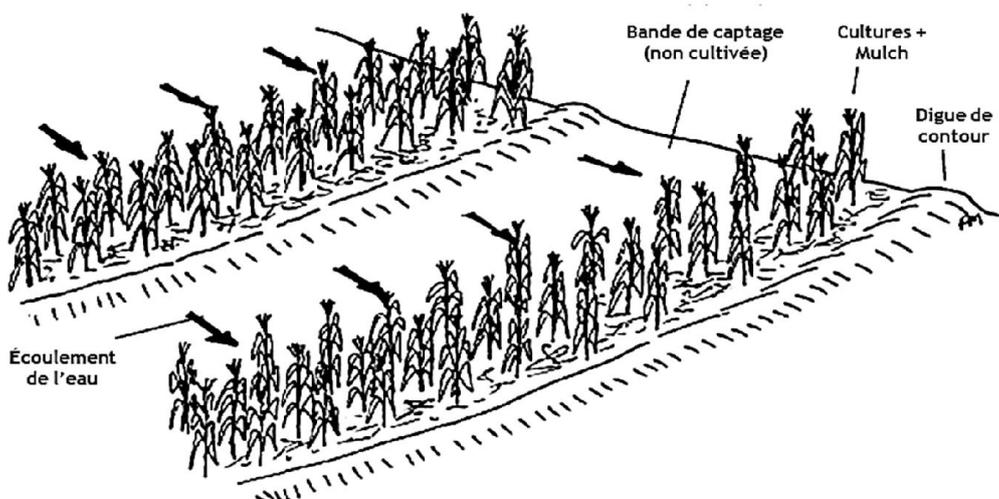


Figure I-25 : Digues de contour et bandes de captage.

I.8.12.2.1. Avantages :

Les trois conditions de sol les plus courantes qui entravent la croissance des plantes et le rendement des cultures sont la faible capacité de rétention d'eau, le taux élevé de transpiration et la lixiviation de l'humidité du sol. Outre ces facteurs, les facteurs tels que les conditions de sécheresse imprévues, la dégradation et la salinisation, la surutilisation des engrais et des pesticides synthétiques et les pratiques inappropriées d'irrigation affectent fortement le sol et les plantes, ce qui entraîne également des dommages permanents au biote du sol.

I.8.12.2.2. Caractéristiques souhaitables pour les applications dans l'agriculture :

- Absorption optimisée sous charge
- Le contenu soluble le plus bas et le monomère résiduel
- Moins cher
- Haute durabilité et stabilité dans l'environnement de gonflement et pendant le stockage
- Biodégradabilité progressive sans formation d'espèces toxiques
- Neutralisation du pH après gonflement de l'eau
- Photosibilité
- Capacité de re-mouillage

La technologie agricole d'hydrogel, présente les avantages suivants.

- Améliore la qualité du sol, conserve l'eau et résiste au stress causé par la sécheresse
- Augmente la germination des semences et le développement des semis qui mène à une meilleure réussite agricole
- Du point de vue environnemental, il est non polluant et biodégradable, aide à réduire la fréquence d'irrigation et à la consommation d'eau et crée un processus cyclique simple pour fournir de l'eau directement aux racines et prévenir le compactage du sol.
- Dans l'agriculture et l'agroforesterie, les polymères superabsorbants servent de réservoirs de micro-eau aux racines des plantes. Ils absorbent l'eau naturelle et fournissent 400 à 500 fois leur propre poids et le relâchent lentement en raison du mécanisme d'aspiration capillaire de la racine, empêchant ainsi la perte d'eau dans le sol par lixiviation et évaporation.
- Les polymères superabsorbants forment un processus cyclique cohérent d'absorption et de rejet d'eau; L'eau ainsi libérée peut fournir une humidité optimale pour une

germination rapide et une maturation des semis. Ainsi, il réduit la mortalité des semis par plusieurs plis dans les pépinières.

- Dans les régions froides, la mort pendant la germination et la maturation est fréquente en raison de la congélation de l'humidité dans et autour du tissu racinaire. L'humidité absorbée dans les hydrogels ne gèle pas et facilite l'accès aux plantes. Il règle également la température de croissance des semis qui empêche la mort par congélation.
- Les polymères superabsorbants peuvent aider à économiser l'eau et le travail en réduisant la fréquence de l'irrigation, aider à surmonter les conditions de sécheresse et agir comme agents de conditionnement des sols, prévenir la lixiviation dans les sols sablonneux, les cours d'eau dans les champs montagneux et en pente, améliorer l'efficacité de la virescence et restaurer le biote du sol.
- Les polymères superabsorbants peuvent réduire la surexploitation des engrais et des pesticides dans les champs. Les produits chimiques ainsi absorbés par l'eau sont lentement libérés, ce qui augmente la durée de vie opérationnelle et l'efficacité de l'absorption par les systèmes racines.
- Les polymères superabsorbants agissent comme des flocculant de matière du sol. Ils lient étroitement les sols lâches, formant ainsi des loams qui peuvent aider à un meilleur accrochage des racines. Simultanément, le mécanisme de libération d'absorption répété empêche le compactage des minéraux du sol et offre de l'espace pour l'aération et le développement de l'épiphon du sol.
- Il a un large éventail d'applications allant de l'agriculture, de la foresterie, de la plantation industrielle, du jardinage municipal, de la gestion de la sécheresse, de la conservation de l'eau. Elle aide à réduire l'érosion des sols par les écoulements de surface, les fertilisants et le lessivage des pesticides aux eaux souterraines, en réduisant les coûts de l'eau et l'irrigation et le taux de réussite à la croissance et aux rendements élevés des cultures.

CHAPITRE II

Partie expérimental

II.1. SYNTHÈSE DU P(ACRYLAMIDE-CO-ACIDE ACRYLIQUE) RETICULE

II.1.1. Produits de départ utilisés

Tous les produits de départ utilisés dans la synthèse des copolymères sont de source commerciale et utilisés sans purification préalable sauf pour les monomères d'acrylamide (AAm) et d'acide acrylique (AA), lesquels ont été purifiés avant utilisation. Le monomère acrylamide a été recristallisé dans le méthanol chaud. Les cristaux obtenus ont été séparés par filtration puis séchés sous vide à 30°C. Le monomère Acide acrylique, quant à lui, a été distillé sous vide, à une température autour de 40°C pour éliminer l'ether monométhylique d'hydroquinone (EMHQ), utilisé comme inhibiteur à la polymérisation. Le **tableau II.1** résume les différentes caractéristiques de ces produits.

Tableau II.1 : Les caractéristiques des Produits de départ utilisés dans la synthèse des copolymères.

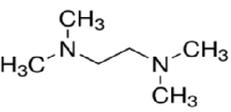
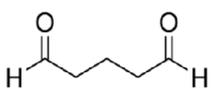
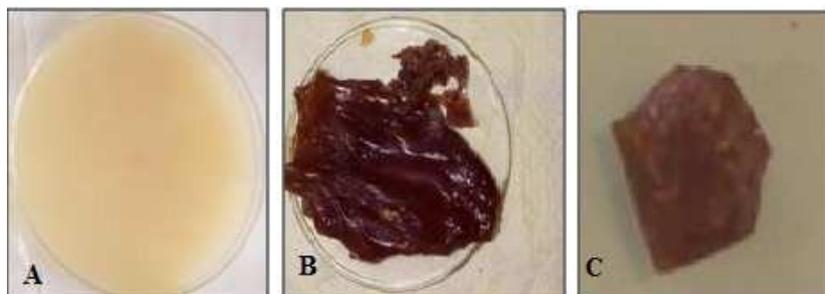
Produit	Formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)	Marque
Acide Acrylique (AA)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOH}$	72,06	99	Sigma-Aldrich
Acrylamide (AAm)	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCONH}_2$	71.08	98	Sigma-Aldrich
Persulfate d'ammonium (APS)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	228.20	98	Merck
N, N, N', N'- tétraméthyléthylènediamine (TMEDA)		116.21	98	Sigma-Aldrich
Glutaraldéhyde (GA)		100.11	98	Sigma-Aldrich
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.06	99.8	Sigma-Aldrich

Tableau II.2 : Composition et formulation des matériaux hydrogels P(AAm-co-AA).

Nom de l'échantillon	Composition (%)	AAm (g)	AA (g)	APS (g)	GA (g)	TEMED (mL)
<i>P(AAm-co-AA)-1</i>	<i>AAm-100%/AA-0%</i>	5.0	0.0	0.08	0.25	0.48
<i>P(AAm-co-AA)-2</i>	<i>AAm-90%/AA-10%</i>	4.5	0.5	0.08	0.25	0.48
<i>P(AAm-co-AA)-3</i>	<i>AAm-70%/AA-30%</i>	3.5	1.5	0.08	0.25	0.48
<i>P(AAm-co-AA)-4</i>	<i>AAm50.%/AA-50%</i>	2.5	2.5	0.08	0.25	0.48

**Figure II.1** : Le montage expérimental de la synthèse des copolymères**Figure II.2** : La forme du copolymère *P(AAm-co-AA)-4* (50%-50%) obtenu (A) avant l'ajoute de l'éthanol, (B) après l'ajoute de l'éthanol, (C) après le séchage.

II.1.3 - Test de solubilité :

Pour tester la solubilité de nos matériaux copolymères, nous avons utilisé quelques solvants disponibles au niveau du laboratoire de chimie. **Le tableau II.3** donne les résultats des tests de solubilité.

Tableau II.3 : Les résultats du test de solubilité dans quelques solvants.

Solvant	P(AAm-co-AA) non réticulée	P(AAm-co-AA) réticulée
Eau	+	-
Acétone	-	-
Acide chlorhydrique	-	-
Toluène	-	-
Dichlorométhane	-	-
Heptane	-	-
Benzène	-	-

Les résultats obtenus montrent que le test dans l'eau est positif pour le matériau P(AAm-co-AA) non réticulé, tandis que tous les tests de solubilité sont négatifs pour les matériaux copolymères réticulés.

II.2. CARACTERISATION DES MATERIAUX COPOLYMERES

II.2.1. Mesures de viscosité

La viscosité intrinsèque d'une molécule est par définition la valeur limite de l'indice de viscosité pour une dilution infinie. A titre d'exemple, pour les produits agro-alimentaires, les mesures de viscosité intrinsèque, exprimées en ml/g, sont réalisés en faisant circuler des solutions à différentes concentrations dans des viscosimètres à tube capillaire, de type Ubbelohbe, thermostatés à 25°C. Dans notre étude, nous avons utilisé l'eau distillée comme solvant pour dissoudre notre copolymère.

La viscosité intrinsèque d'une molécule dépend de sa masse moléculaire, de sa structure (linéaire, ramifiée, ...etc) et de l'interaction polymères –solvant.

La viscosité intrinsèque suivait la loi de Mark-Houwink en fonction de masse moyenne viscosimétrique M_v .

$$[\eta]=KM_v^\alpha \quad (II.1)$$

Où : K et α sont deux coefficients qui dépendent du système polymère-solvant et de la température reflétant les conformations des molécules en solution.

II.2.1.1. Appareillage utilisé :

Dans nos mesures expérimentales, nous avons utilisé un viscosimètre de tube en U d'Ubbelohde (SCHOTT- GERATE AVS type 531), thermostaté dans un bain marie (JULABO) à $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$. Le capillaire viscosimétrique employé possède les caractéristiques suivantes (figure II.5 (a) et (b)).

- Référence du capillaire : 0
- Diamètre : 0.36mm
- Volume de la boule : 10 mL
- Longueur du capillaire : 7.7 cm
- Temps de l'écoulement pour l'eau distillée : 837.95 s

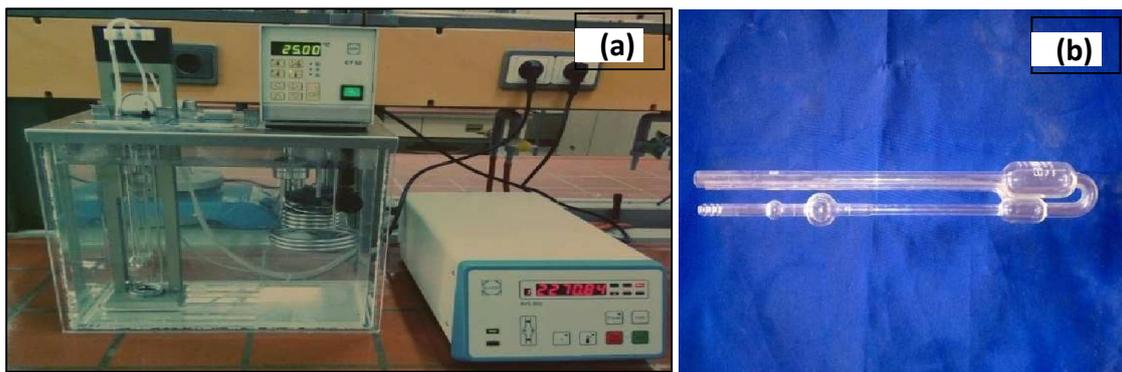


Figure II.3 : (a) : Photo de l'appareil ; (b) Photo du capillaire utilisé type Ubbelohde

II.2.1.2. Préparation des solutions:

Les échantillons du copolymère non réticulé P(AAm-co-AA) ont été dissous dans l'eau distillée et les mesures de viscosité ont été effectuées pour quatre concentrations différentes. On prépare, par dilution, 4 solutions de 50 ml à différentes concentrations à partir de la solution

mère. Le **tableau II.4** donne les concentrations des solution du copolymère non réticulé P(AAm-co-AA).

Tableau II.4 : Les concentrations des différentes solutions diluées

<i>Solution</i>	Volume prélevé (mL)	Volume de l'eau ajoutée (mL)	Concentration (g/dL)
<i>S₁</i>	2	48	0.02
<i>S₂</i>	4	46	0.04
<i>S₃</i>	8	42	0.08
<i>S₄</i>	12	38	0.12

II.2.2. Etude par spectroscopie infra- rouge à transformée de Fourier (IRTF):

II.2.2.1. Principe de la méthode :

Cette méthode de caractérisation fournit des informations sur les liaisons en surface, les impuretés, les porteurs de charges libres et la qualité des interfaces. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR en anglais : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. **La figure II.4** donne le principe de la spectroscopie IRTF.

Le rayon infrarouge produit par la source est dirigé vers l'interféromètre. A l'intérieur de ce dernier, le faisceau est immédiatement dévié en deux moitiés par la séparatrice. Une partie de la lumière est délivrée sur un miroir fixe et l'autre sur un miroir mobile, ce dernier a un mouvement de va et vient. Les deux rayonnements qui ont été réfléchis par les deux miroirs se recombinaient au niveau de la séparatrice pour continuer et pénétrer l'échantillon vers un détecteur, qui le transforme en signal électrique.

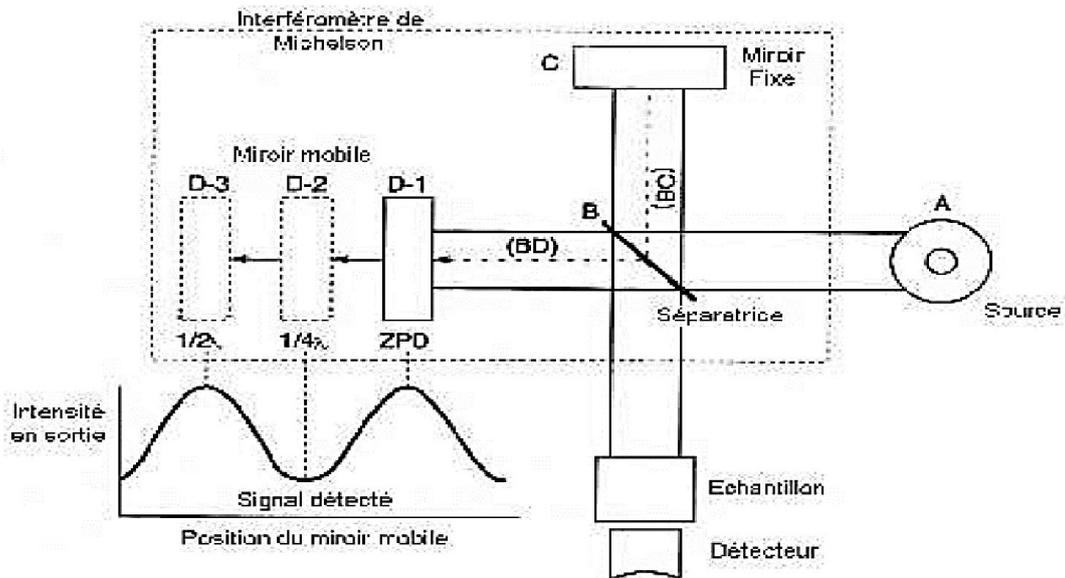


Figure II.4 : Principe de la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier [84].

II.2.2.2. Préparation de pastille du matériau copolymère P(AAm-co-AA)

On introduire notre copolymère dans l'étuve à 50°C durant 24 heures, puis on le broie pour avoir une poudre très fine. La poudre de P(AAm-co-AA) obtenue est intimement mélangée avec du KBr en poudre (séché préalablement à l'étuve). Le mélange obtenu est compacté sous forme de pastilles (KBr + échantillon) avec une pression de 60 kN. La pastille obtenue se présente sous forme d'un disque. Ce dernier est placé sur un porte-échantillon avant d'être examiné par la cellule IR.

Le spectre IR obtenu est enregistré en fonction du nombre d'onde entre 400 et 4000 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre type FTIR-8400S (SHIMADZU). La **figure II.5** donne une photo de l'appareil IRTF utilisé, lequel est disponible au niveau du Laboratoire de Génie Physique – Université Ibn khaldoun Tiaret.



Figure II.5 : Spectrophotomètre Infra Rouge à Transformée de Fourier FTIR-8400S (SHIMADZU).

II.2.3. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)

La cristallographie aux rayons X, radiocristallographie ou diffractométrie de rayons X (DRX, on utilise aussi souvent l'abréviation anglaise XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement quand celle-ci est cristalline. La diffraction des rayons X est une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons (longueurs d'onde inchangées), qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée. Pour les matériaux non cristallins, on parle plutôt de diffusion.

L'identification de la structure de notre échantillon copolymère P(AAm-co-AA) a été effectuée par analyse radiocristallographique à l'aide d'un diffractomètre type RIGAKU (Logiciel d'acquisition Mini Flex) utilisant le rayonnement $K\alpha$ d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$), lequel est disponible au niveau du laboratoire «Synthèse et catalyse» Université Tiaret. Le spectre DRX a été enregistré en fonction de 2θ entre 10 et 70° avec un pas de $0,02^\circ$.

II.2.4. Mesures de pH des solutions :

Les mesures de pH des solutions ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre (type PANPEHA) (pH 0 - 10).

II.2.4. Etude du gonflement des matériaux copolymères :

Le taux de gonflement des matériaux copolymères synthétisés ainsi que la quantité d'eau absorbée ont été mesurés en fonction du temps. Les matériaux copolymères sont placés en contact, dans un Becher de 200 mL, avec 100 mL d'eau distillée. A l'intervalle de temps régulier, le matériau copolymère gonflé est retiré du béccher, essuyée superficiellement avec papier filtre et avec un séchoir pour éliminer l'eau liée à la surface, pesé et ensuite replacé rapidement dans le même béccher. Le taux ou le degré de gonflement des matériaux copolymères est déterminé à partir de la relation suivante :

$$G_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Où:

G_t : Taux de gonflement.

m_t : masse de l'hydrogel gonflé dans le solvant.

m_0 : masse de l'hydrogel sec.

CHAPITRE III

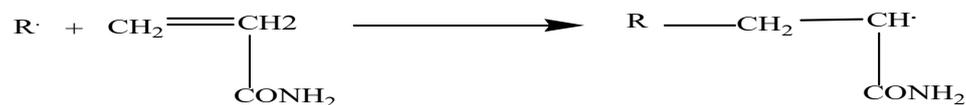
Résultats & discussions

III.1 PREPARATION DES MATERIAUX COPOLYMERES

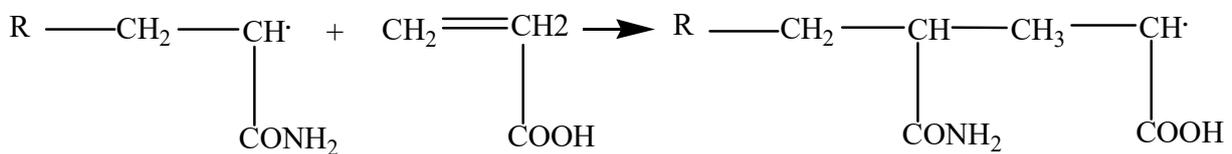
III.1.1 Mécanisme réactionnel :

Dans la présente étude, les matériaux copolymères P(AAm-co-AA) ont été préparés par un mécanisme de polymérisation radicalaire des monomères d'Acrylamide (AAm) et d'acide acrylique (AA) dans l'eau comme solvant, le persulfate d'ammonium (APS) et le *N, N, N', N'*-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) comme initiateurs redox et le Glutaraldéhyde (GA) comme agent de réticulation. Dans la polymérisation radicalaire, trois réactions élémentaires sont effectuées : initiation, propagation et terminaison.

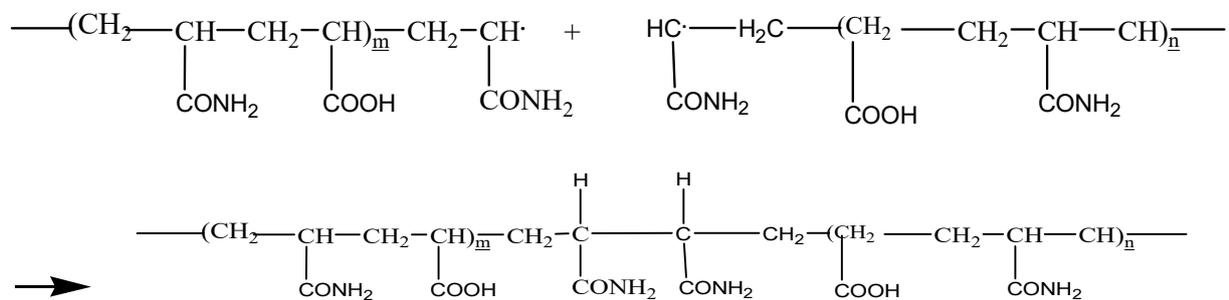
- **Etape d'initiation**

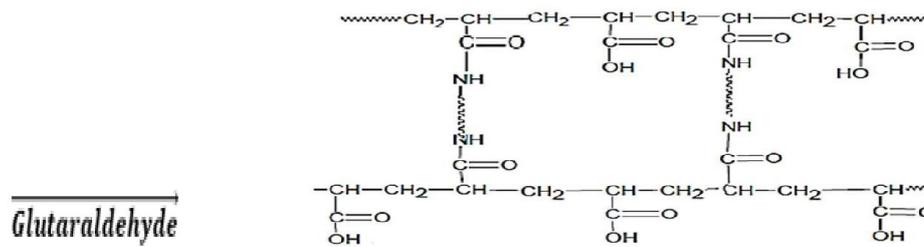


- **Etape de propagation**



- **Etape de terminaison**





III.2 CARACTERISATIONS

III.2.1 Etude par spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

Le spectre IR du matériau P(AAm-co-AA), représenté dans la **figure III.2**, montre bien la formation du copolymère d'acrylamide et d'acide acrylique. Le **tableau III.2** donne les principales bandes et leurs attributions.

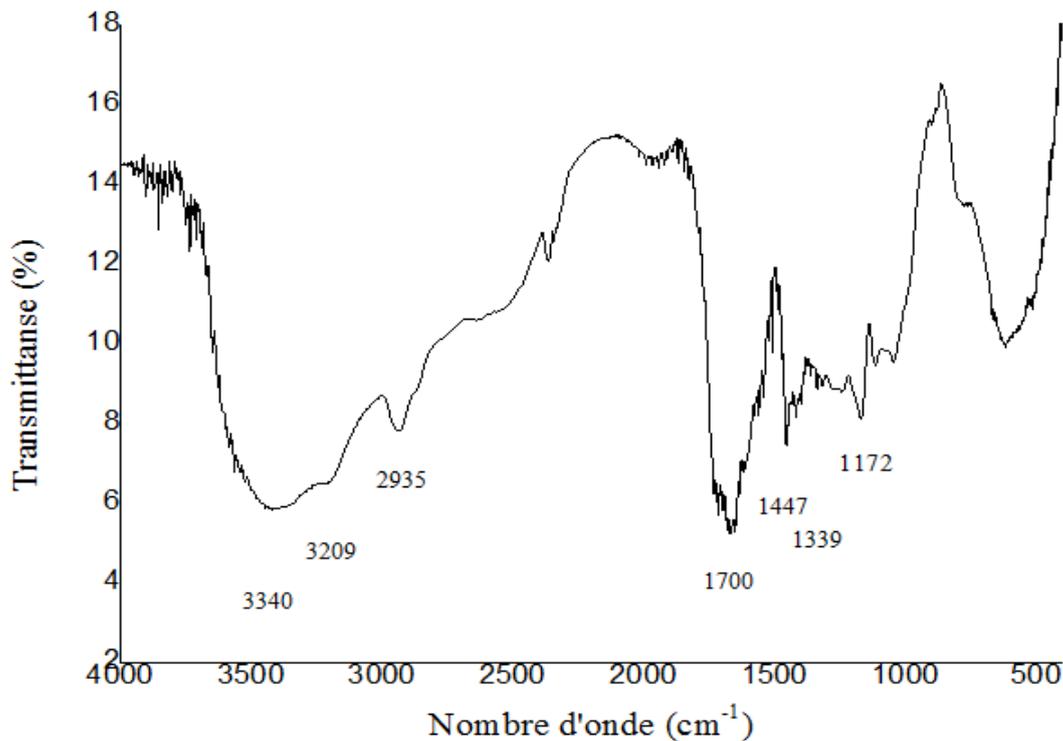


Figure III.1 : Le spectre FTIR du copolymère réticulé de l'acrylamide et de l'acide acrylique.

Tableau III.1 : Bandes d'absorption caractéristiques obtenus à partir du spectre FTIR du P(AAm-co-AA).

Fréquence $\nu(\text{cm}^{-1})$	Assignment	Nature
1700	C=O	Elongation
3209	N-H	Elongation

3340	O-H	Elongation
1399	C-N	Elongation
1172	C-O	Elongation
2935	C-H	Elongation
1447	-CH ₂ -	Déformation

III.2.2 Estimation de la masse moléculaire viscosimétrique

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ du P(AAm-co-AA) a été obtenue en extrapolant la droite du graphe de la viscosité réduite en fonction des concentrations à dilution infinie ($C \rightarrow 0$) en utilisant la méthode des moindres carrés linéaire. La **figure III.1** donne la courbe de la viscosité réduite en fonction de la concentration à $t = 25^\circ\text{C}$. Le poids moléculaire M_v du P(AAm-co-AA) (**tableau III.1**) a été estimé en utilisant l'équation empirique de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) (équation III.1):

$$[\eta] = K \cdot M_w^\alpha \quad (\text{III.1})$$

Où $K = 6.31 \times 10^{-3} \text{ dL g}^{-1}$ et $\alpha = 0.80$, sont les paramètres de Mark-Houwink [85]

Tableau III.2 : Variation des viscosités (η_r et η_{red}) du P(AAm-co-AA) en fonction des concentrations.

C (g/dL)	Temps d'écoulement t_1 (s)	Viscosité relative η_r	Viscosité réduite η_{red} (dL/g)
0.02	1268.13	1.5151	25.755
0.04	1733.55	2.0688	22.205
0.08	1882.16	2.4616	15.577
0.12	2296.98	2.7412	14.510
$[\eta] = 24.91 \text{ dL/g}$ et $M_w = 31291.79 \text{ g/mol}$			

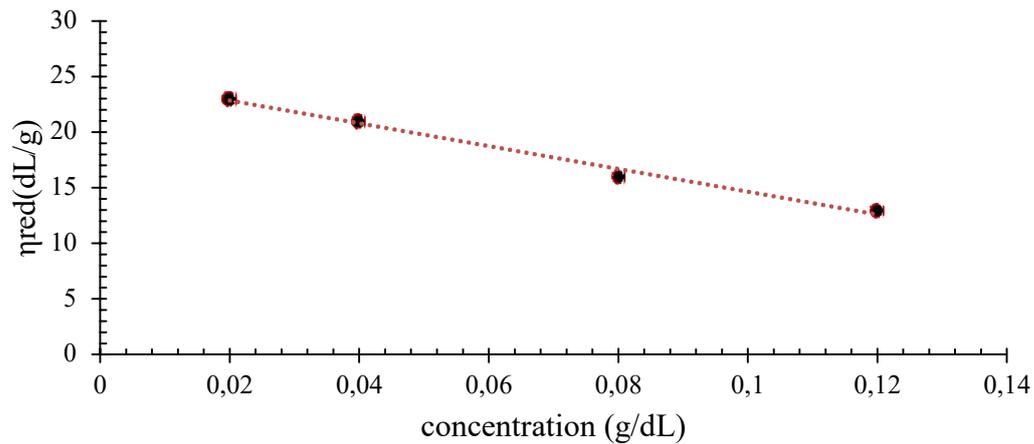


Figure III.2 : Variation de la viscosité réduite du P(AAm-co-AA) en fonction de sa concentration en solution aqueuse à $T = 25^{\circ}\text{C}$.

III.2.3 Diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée pour examiner la nature cristalline du matériau copolymère P(AAm-co-AA). La **figure III.3** montre son spectre DRX.

La large bosse centrée à $2\theta = 20^{\circ}$ indique que le matériau copolymère P(AAm-co-AA) est un polymère amorphe avec une faible cristallinité.

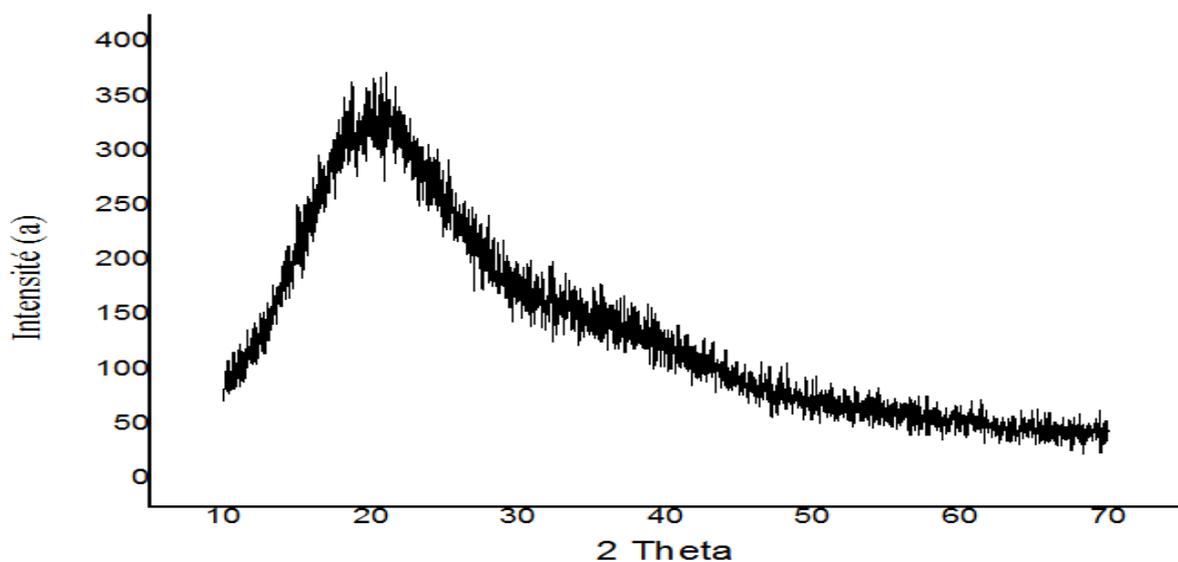


Figure III.3 : Spectre DRX du matériau copolymère P(AAm-co-AA).

III.2 RESULTATS DE L'ETUDE DU GONFLEMENT

III.2.1 Effet de la quantité de l'acide acrylique ajoutée sur le gonflement

Quatre échantillons de différent pourcentage d'acide acrylique (AAm/AA : 100/0 ; 90/10 ; 70/30 et 50/50) de masse de gel égal à 0.05 g complètement séchés sont placés chacun dans un bécher contenant 100 ml d'eau distillée. L'augmentation de masse des gels a été suivie en fonction du temps.

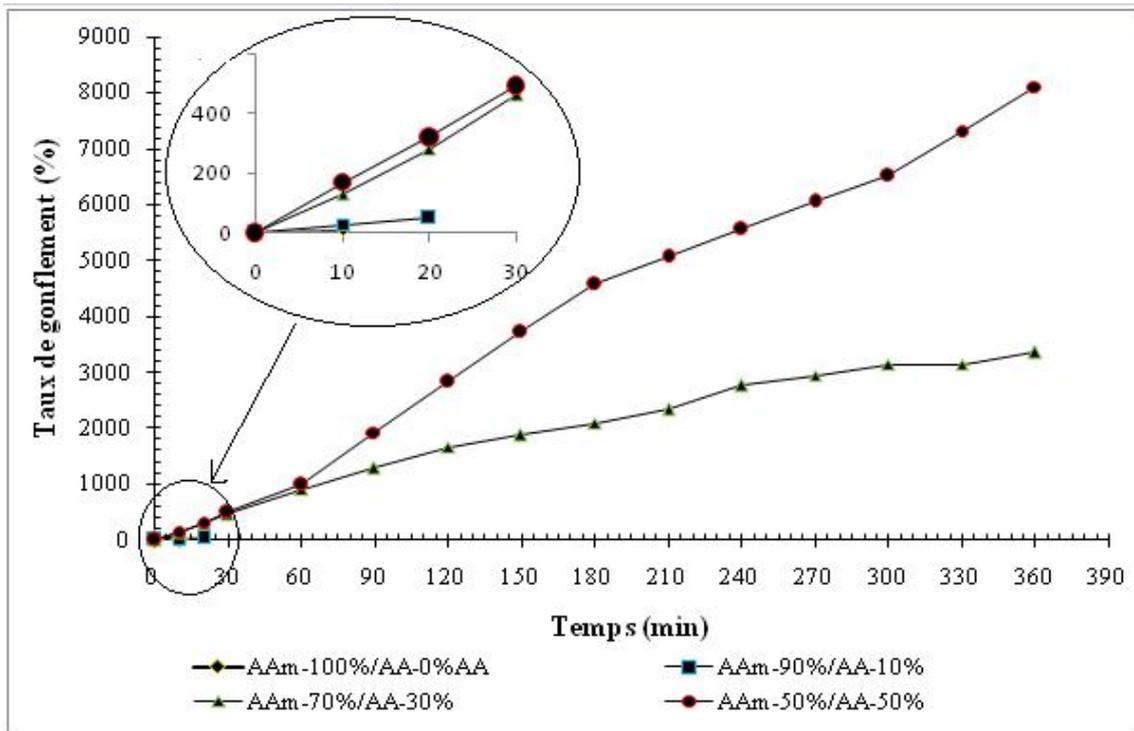


Figure III-4 : Rapport de gonflement au temps pour différentes compositions d'acide acrylique.

Après avoir synthétisé ces quatre matériaux copolymères à différents pourcentages en AAm et en AA, nous avons testé leurs capacités de gonflement dans l'eau distillée. La figure III.4 donne le taux de gonflement en fonction du temps des matériaux copolymères pour différentes compositions d'AA. Comme montre ces résultats, le taux de gonflement augmente d'une façon très importante avec l'ajout de l'acide acrylique. En effet, ce taux passe de 48% à 8107% pour un pourcentage en AA qui passe de 10% à 50%. Ceci peut être expliqué comme suit : A mesure que la quantité d'acide acrylique augmente au sein du réseau, une pression osmotique positive est formée en raison de la présence d'ions négatifs dans les chaînes du réseau (les groupes COO^-). Cette pression osmotique entraîne une augmentation du taux de gonflement. De toute évidence, l'acide acrylique a une forte influence sur la capacité de sorption de l'eau des copolymères hydrogels. Les groupes carboxyle dans l'acide acrylique présentent

une capacité élevée pour contenir des molécules d'eau par rapport à l'amide de l'acrylamide [86]. A titre d'exemple, la **figure III.5** donne Les images photographiques des matériaux copolymères P(AAm-co-AA) après gonflement.

Tableau III-3 : Capacité maximale de taux de gonflement du P(AAm-co-AA) en variant la quantité d'acide acrylique.

P (AAm-co-AA)	AAm-100% / AA-0%	AAm-90% / AA-10%	AAm-70% / AA-30%	AAm-50% / AA-50%
Taux du gonflement maximal (%)	9.2	48	3351.2	8107
Temps maximal du gonflement (min)	10	20	360	360

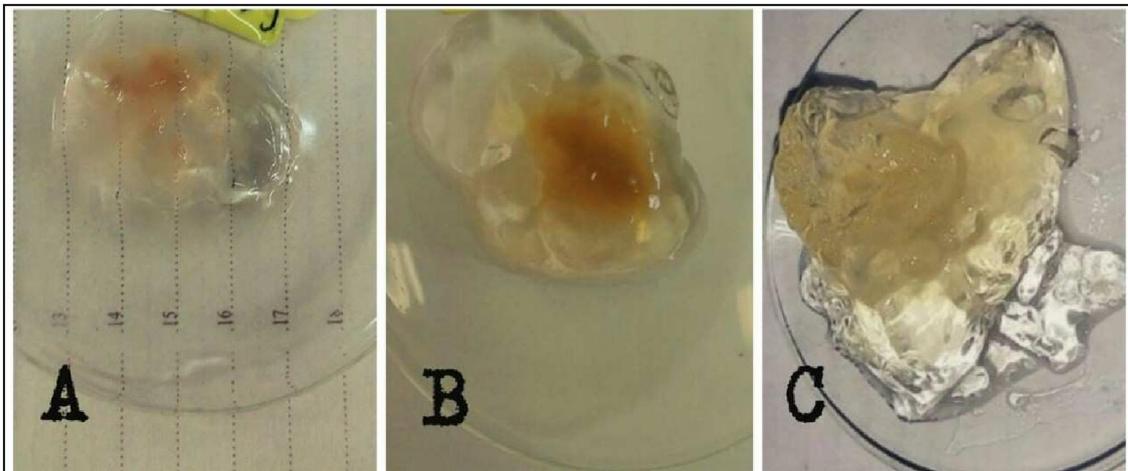


Figure 111-5 : Images photographiques d'hydrogels gonflés du P(AAm-co-AA)
(A):AAm-90%/AA- 10% (B): AAm-70%/AA- 30% (C): AAm-50%/ AA- 50%.

Selon ce graphe, le matériau copolymère P(AAm-co-AA) contenant 50% en AAm et 50% en AA présente les meilleurs résultats du gonflement. Ce copolymère sera utilisé par la suite pour l'étude de l'influence de quelques paramètres tels la quantité du matériau, le pH, la température, la présence de cation sur le taux de gonflement. Ce matériau copolymère sera noté par *P(AAm-50-co-AA-50)*.

III.2.2 Paramètres influençant le taux de gonflement

III.2.2.1 Effet de la quantité du $P(AAm-50-co-AA-50)$

La cinétique de gonflement du matériau copolymère $P(AAm-50-co-AA-50)$ pour trois quantités différentes est montrée sur la **figure (III.6)**. On observe pour le matériau de masse 0.03 g, une augmentation très rapide du taux de gonflement durant les premières 150 minutes. Après cela, une dégradation du matériau est observée.

Par contre, pour les deux autres matériaux (0.05 g et 0.07 g) une augmentation presque linéaire et lente du taux de gonflement est obtenue. Ils atteignent leurs taux de gonflement maximal au bout de 360 minutes. Le **tableau III.4** donne le taux de gonflement maximal des trois quantités du matériau copolymère $P(AAm-50-co-AA-50)$.

Tableau III.4 : Le taux de gonflement maximal du matériau copolymère $P(AAm-50-co-AA-50)$ pour les trois quantités étudiées.

Quantité du matériau copolymère (g)	Taux de gonflement maximal (%)	Durée de gonflement (min)
0.03	8961	150
0.05	8107	360
0.07	7335	360

La quantité du matériau copolymère utilisée par la suite est celle de 0.05 g, puisque, parmi ces trois quantités, c'est celle qui donne les meilleurs résultats en taux de gonflement maximal et en durée du gonflement.

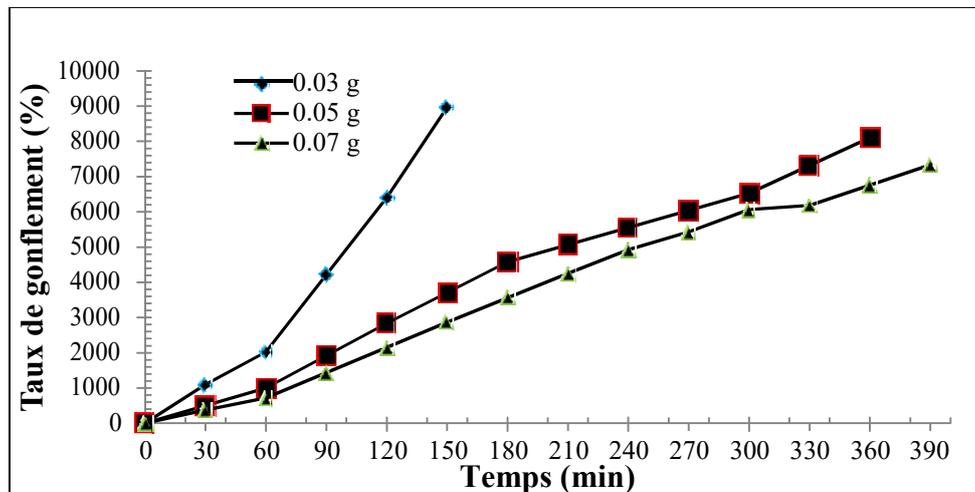


Figure III-6 : Effet de la quantité du $P(AAm-50-co-50-AA)$ sur le taux de gonflement dans l'eau distillée en fonction du temps du contact.

III.2.2.2 Effet de la température :

La **figure III.7** représente les variations du taux de gonflement du matériau copolymère $P(AAm-50-co-AA-50)$ à différentes valeurs de température en fonction du temps. D'après les courbes obtenues, nous constatons que le taux de gonflement du matériau est d'autant plus important que la température soit élevée. En effet, L'accroissement de la température peut affecter les propriétés élastiques des chaînes macromoléculaires. Ces dernières, sous l'effet de la température peuvent se dilater et absorber de ce fait des quantités importantes d'eau : G_t passe de 4583 à 5590.4% en passant de 25°C à 65°C (après une durée de gonflement de 180 minutes). Les images photographiques des hydrogels $P(AAm-50-co-AA-50)$ sont illustrées sur la figure III.8.

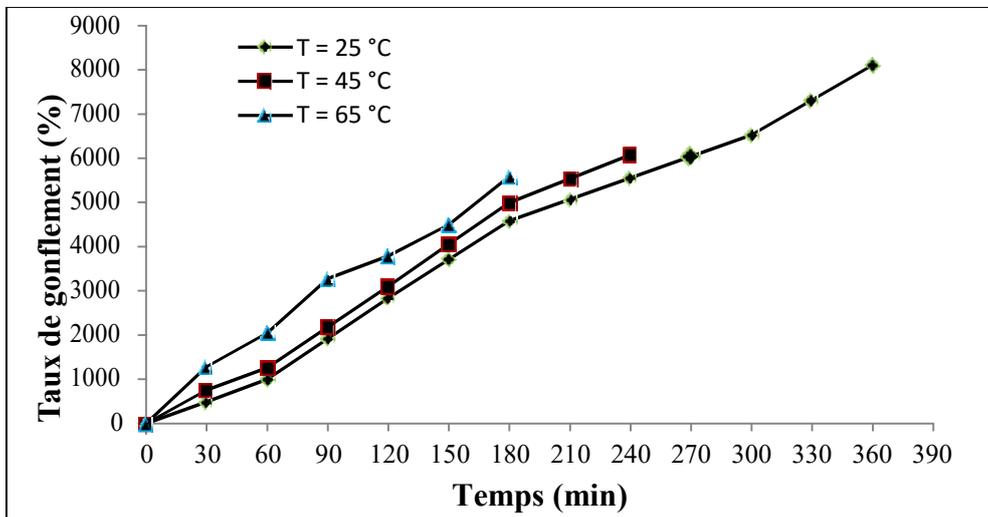


Figure III-7 : Effet de la température sur le gonflement du copolymère du $P(AAm-50-co-AA-50)$ dans l'eau distillée en fonction du temps du contact.

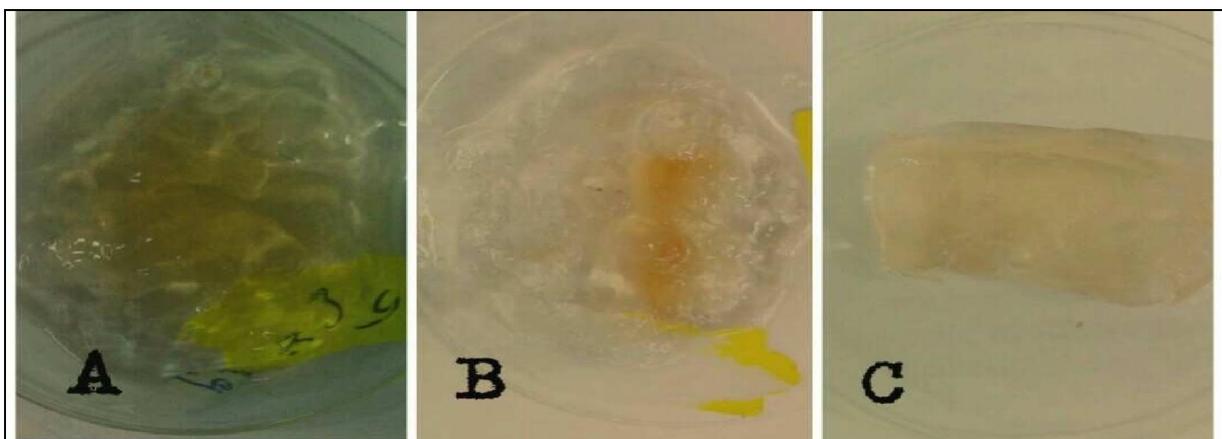


Figure III-8 : Images photographiques d'hydrogels gonflés de $P(AAm-50-co-AA-50)$ à différentes températures ; (A) - T = 65 °C, (B) - T = 45 °C, (C) - T = 25 °C.

III.2.2.3 Effet du pH

On constate d'après les résultats expérimentaux, donnés sur les **figure III.9** et **III.10**, qu'aux pH très acide (pH voisin de 3) nous obtenons des gels non chargés avec un faible taux de gonflement $G_t = 88.8\%$. Dans le cas inverse, l'accroissement du pH jusqu'à une valeur de 8 augmente l'ionisation du gel, la valeur du taux de gonflement est plus élevée, elle est presque 17 fois plus importante ($G_t = 1510\%$) que celle du pH 3. Mais au voisinage du pH très basique (pH 10) on remarque une diminution du taux de gonflement maximal. Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'accroissement de la valeur du pH entraîne l'augmentation du nombre de fonctions acides ionisées et par conséquent les répulsions de nature électrostatique entre les sites chargés qui deviennent plus flexibles et favorisant d'avantage l'expansion du réseau polymérique, qui se traduit par une augmentation du taux de gonflement. La diminution du taux de gonflement à pH trop basique (pH 10) est due à l'effet d'écran des contre ions Na^+ . En effet, les cations Na^+ , peuvent s'insérer entre les macromolécules et réduire les répulsions de natures électrostatiques entre les groupes carboxylates et par conséquent le taux de gonflement.

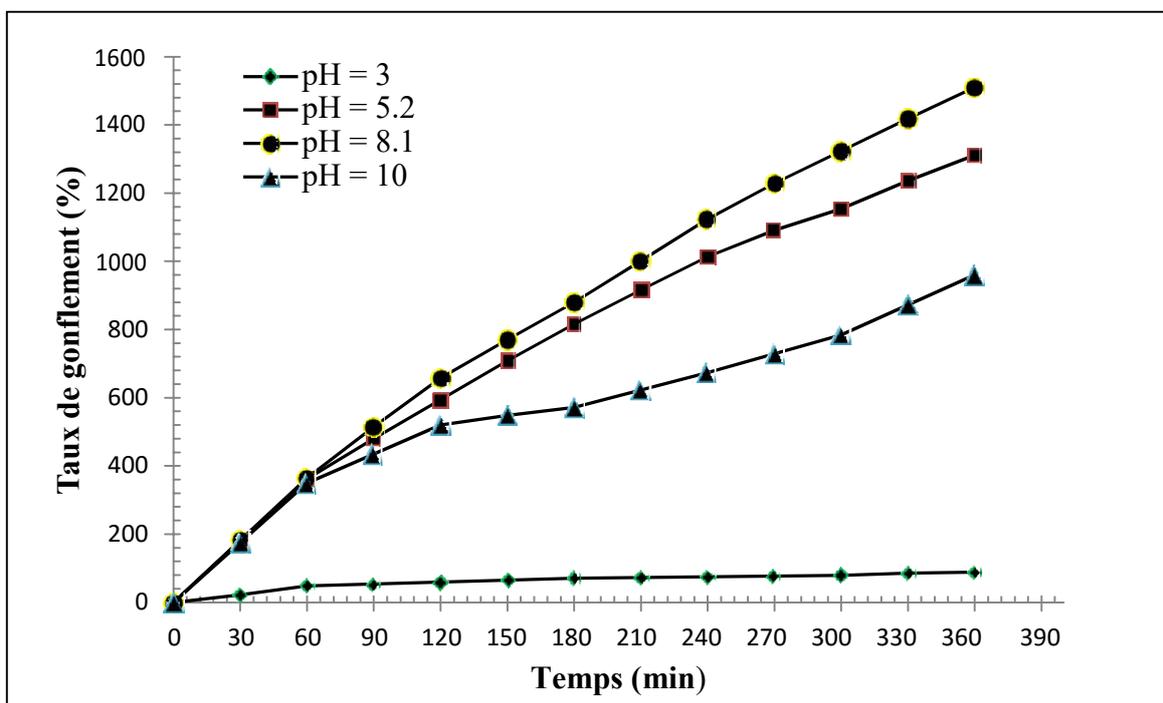


Figure III-9 : Effet du pH sur le gonflement du copolymère *P(AAm-50-co-AA-50)* en fonction du temps du contact

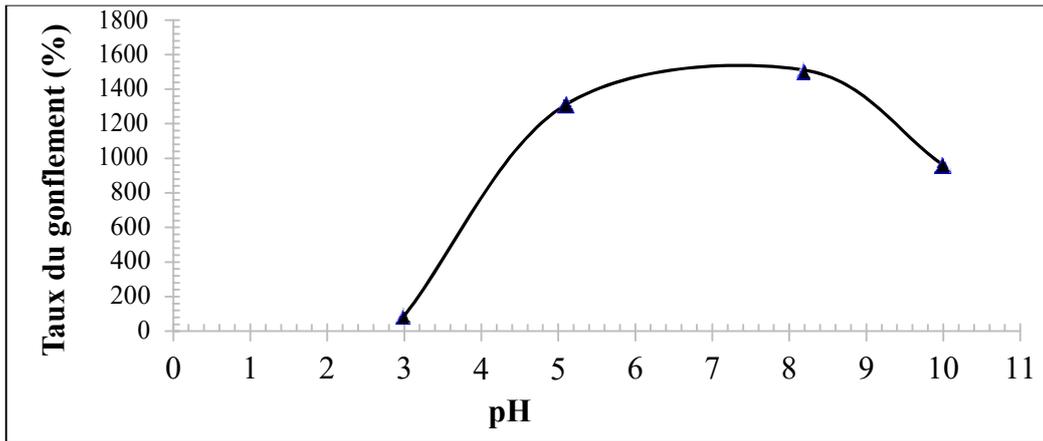


Figure III-10 : Taux de gonflement maximal en fonction du pH après un temps de contact de 360 min du copolymère *P(AAm-50-co-AA-50)*.

III.2.2.4 Effet de la présence de cation métallique sur le taux de gonflement du gel

- *Effet de la concentration des ions Cu^{2+}*

D'après les résultats obtenus au cours de ces expériences, lesquels sont représentés dans les figures III.11 et III.12, on remarque que le taux de gonflement diminue lorsqu'on augmente la concentration des ions Cu^{2+} dans le liquide surnageant. En effet, le taux de gonflement du gel dans une solution de cuivre à 500 ppm est 3 fois moins important par rapport à celui obtenu dans les mêmes conditions expérimentales dans l'eau distillée sans le métal. Cette diminution peut être due à l'insertion des ions de Cu^{2+} qui provoque une réticulation supplémentaire des chaînes macromoléculaires et l'élimination des molécules d'eau hors du réseau polymériques.

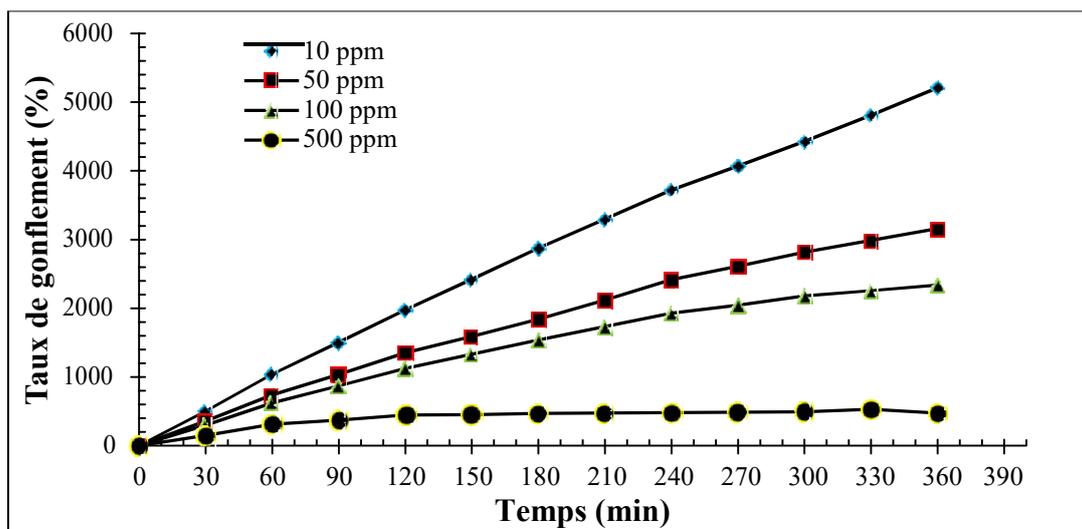


Figure III-11 : Effet de la concentration des ions Cu^{2+} sur le taux de gonflement du *P(AAm-50-co-AA-50)* en fonction du temps de contact.

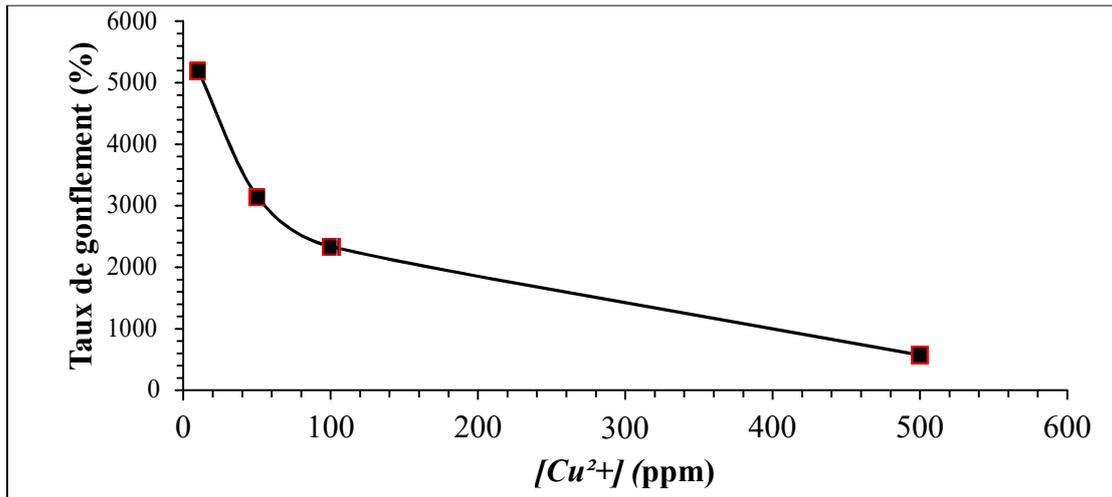


Figure III-12 : Taux de gonflement maximal en fonction de la concentration des ions Cu^{2+} après un temps de contact de 360 min

Les images photographiques des hydrogels $P(AAm-50-co-AA-50)$ sont indiquées dans la **figure III.13**.

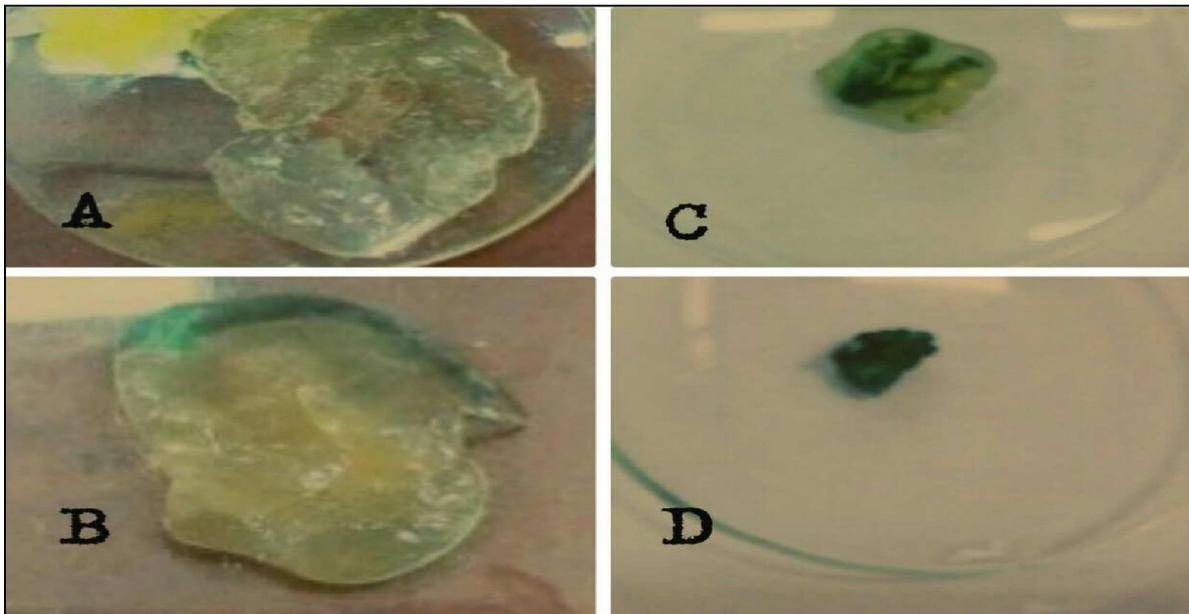


Figure III-13 : Images photographiques du matériau copolymère gonflé $P(AAm-50-co-AA-50)$ en présence de différentes concentrations des ions Cu^{2+} ; (A). 10 ppm, (B). 50 ppm , (C). 100ppm, (D). 500 ppm

□ **Effet de la concentration des ions Zn^{2+}**

Les résultats expérimentaux du taux de gonflement en fonction de la concentration des ions Zn^{2+} sont présentés dans les **figures III.14** et **III.15**. D'après ces résultats, on remarque que le taux de gonflement diminue aussi lorsqu'on augmente la concentration des ions Zn^{2+} dans le

liquide surnageant. Donc un comportement similaire que celui des ions Cu^{2+} . Cette fois-ci, le taux de gonflement du gel dans une solution de zinc à 500 ppm est 4 fois moins important par rapport à celui obtenu dans les mêmes conditions expérimentales dans l'eau distillée sans le métal. Ceci est toujours expliqué par l'insertion des ions de Zn^{2+} qui provoque une réticulation supplémentaire des chaînes macromoléculaires et l'élimination des molécules d'eau hors du réseau polymériques.

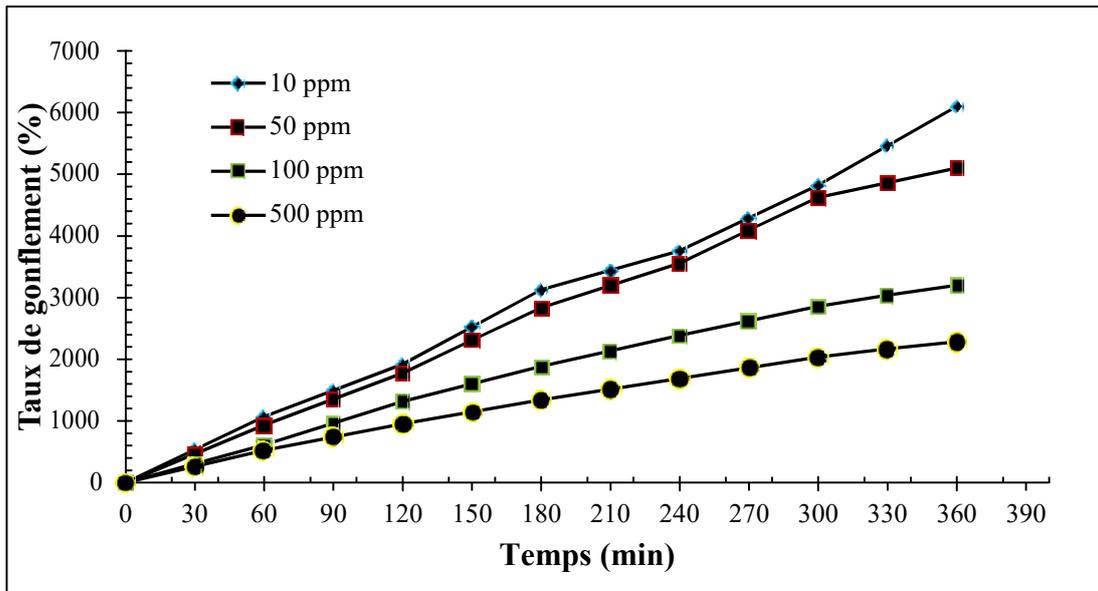


Figure III-14 : Effet de la concentration des ions Zn^{2+} sur le taux de gonflement du $P(AAm-50-co-AA-50)$ en fonction du temps de contact.

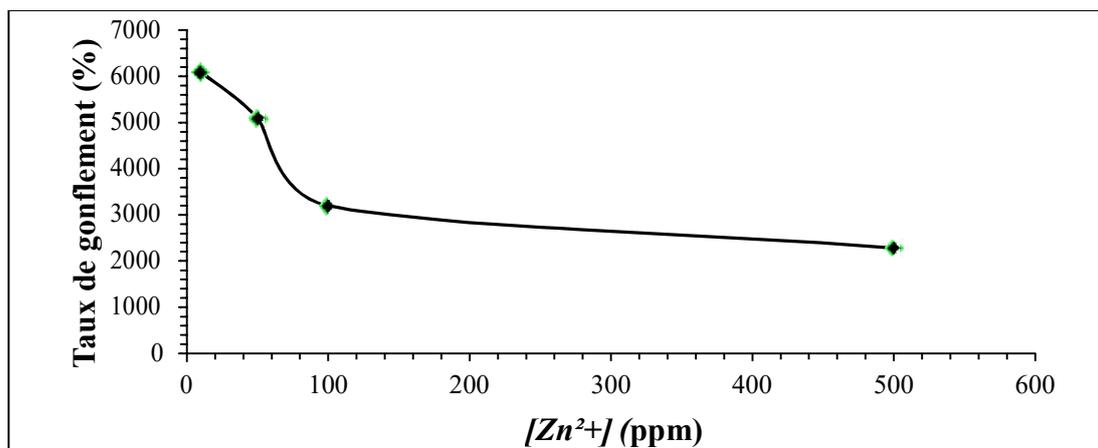


Figure III-15 : Taux de gonflement maximal en fonction de la concentration des ions Zn^{2+} après un temps de contact de 360 min

Les images photographiques des hydrogels $P(AAm-50-co-AA-50)$ sont indiquées dans la **figure III.16**.

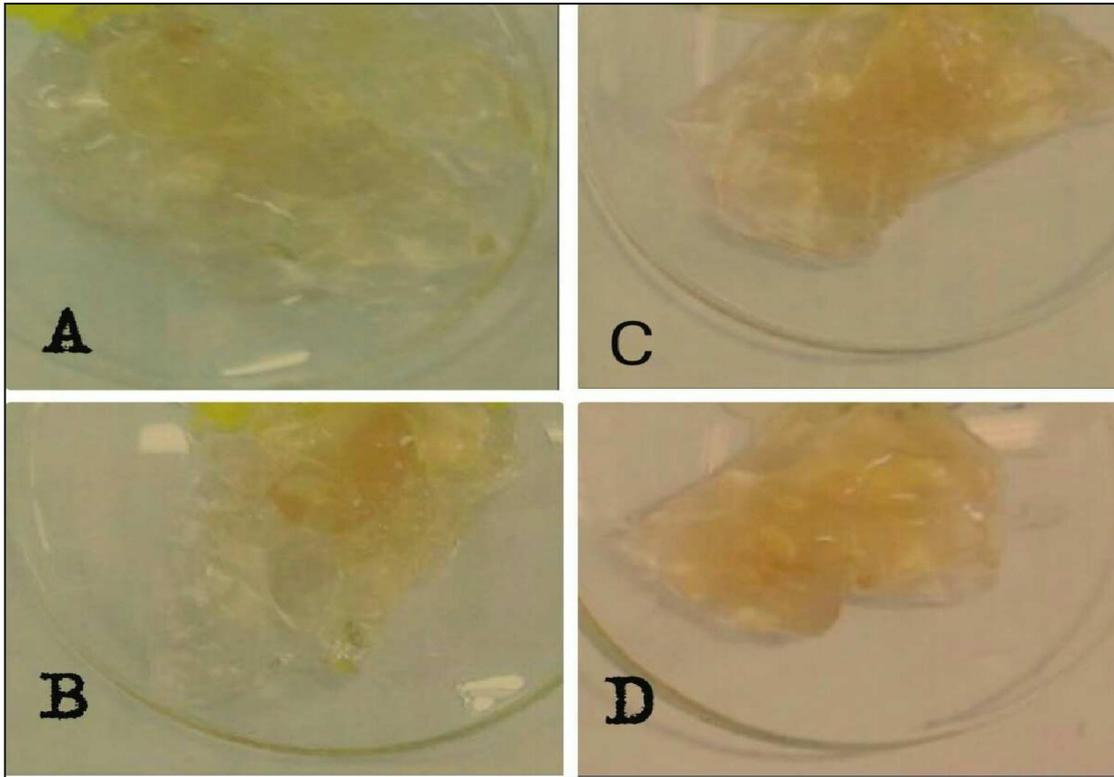


Figure III-16 : Images photographiques de matériau copolymère gonflé $P(AAm-50-co-AA-50)$ en présence de différentes concentrations des ions Zn^{2+} ; (A). 10 ppm, (B). 50 ppm, (C). 100 ppm, (D). 500 ppm.

- **Effet de la concentration des ions Fe^{3+}**

Pour les résultats de l'effet de la concentration des ions Fe^{3+} , donnés sur les **figures III.17** et **III.18**, on remarque que le taux de gonflement maximal diminue considérablement lorsqu'on passe de la concentration en ions Fe^{3+} de 10 ppm aux autres concentrations (50, 100 et 500 ppm). Donc même comportement que celui des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} . Les images photographiques des du matériau copolymère gonflé $P(AAm-50-co-AA-50)$ en présence des différentes concentrations des ions Fe^{3+} sont indiquées dans la figure III.19.

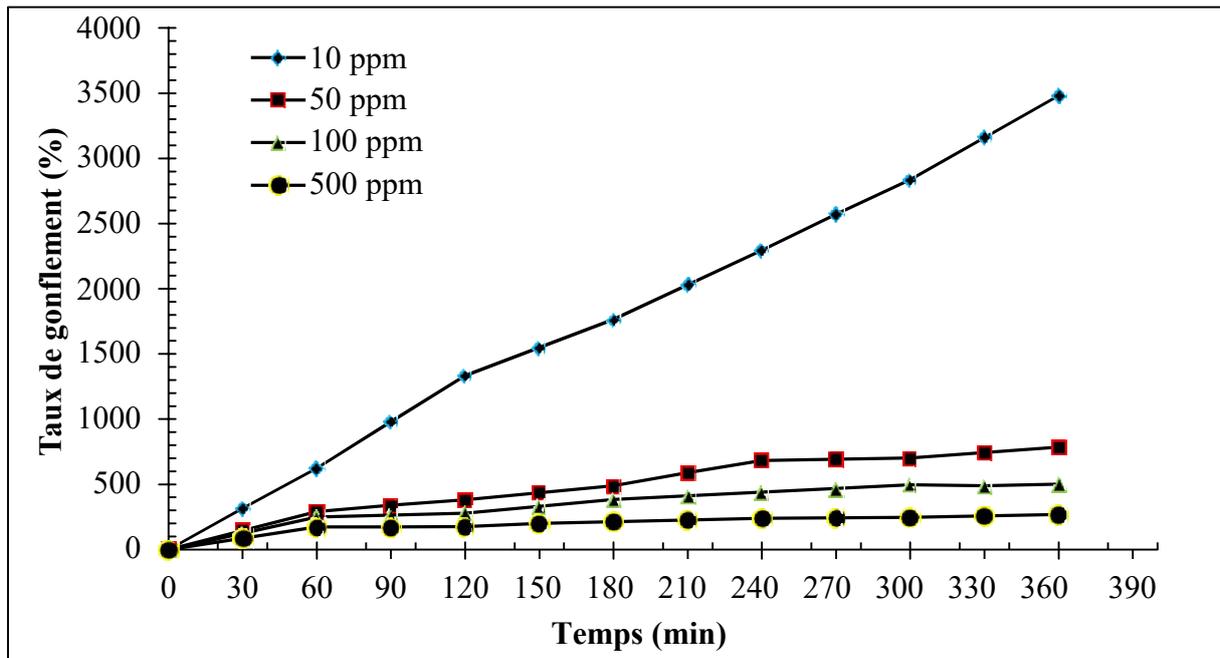


Figure III-17 : Effet de la concentration des ions Fe^{3+} sur le taux de gonflement du $P(AAm-50-co-AA-50)$ en fonction du temps de contact.

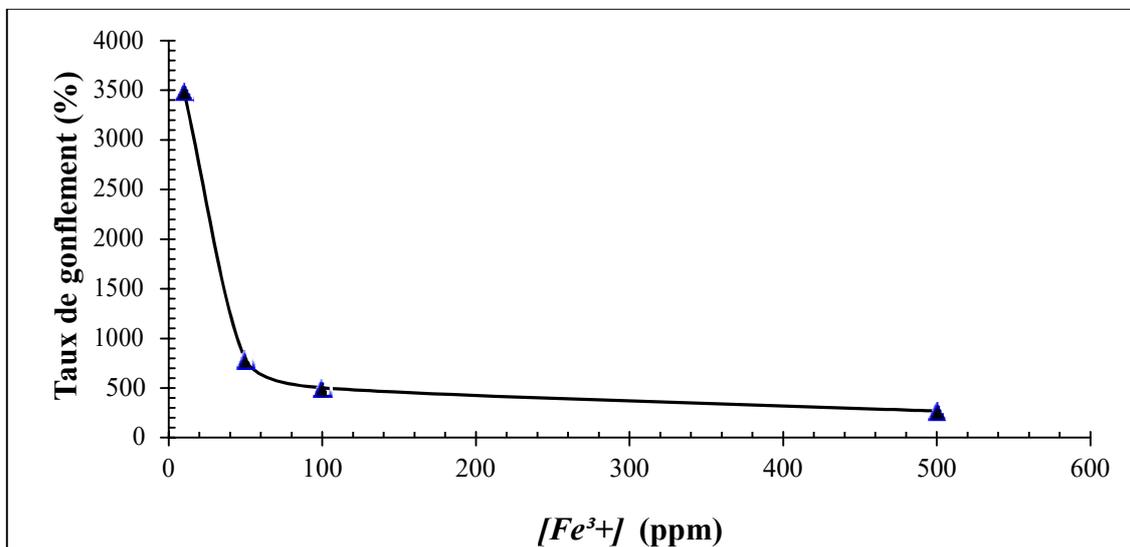


Figure III-18 : Taux de gonflement maximal en fonction de la concentration des ions Fe^{3+} après un temps de contact de 360 min

Les images photographiques des du matériau copolymère gonflé $P(AAm-50-co-AA-50)$ en présence des différentes concentrations des ions Fe^{3+} sont indiquées dans la figure III.19.

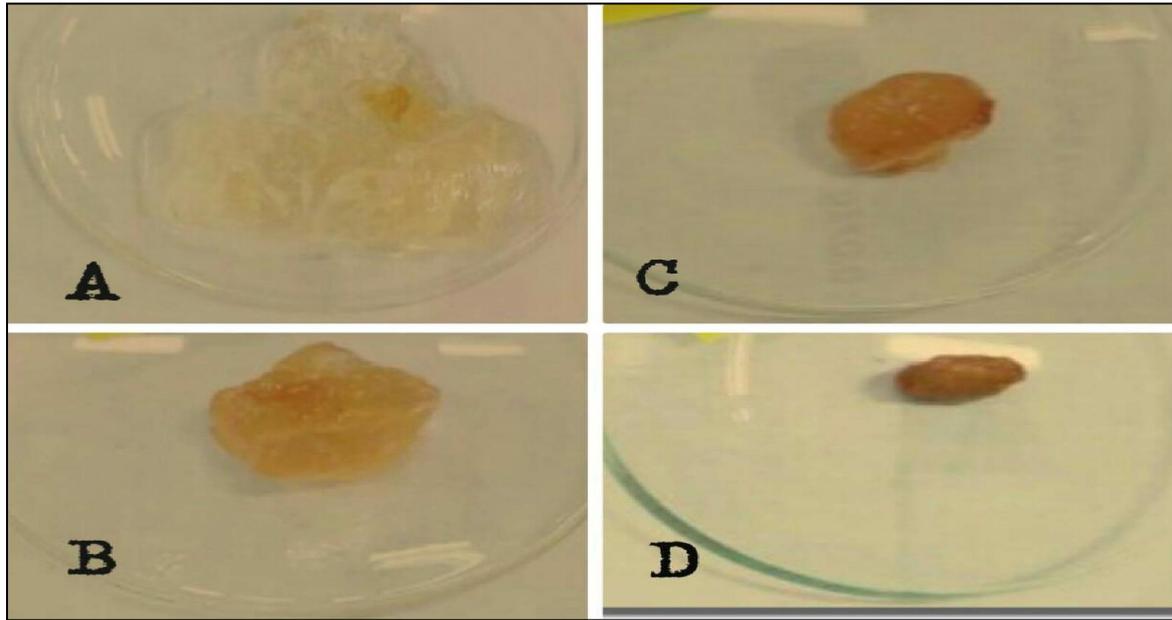


Figure III-19 : Images photographiques du matériau copolymère gonflé $P(AAm-50-co-AA-50)$ en présence de différentes concentrations des ions Fe^{3+} ; (A). 10 ppm, (B). 50 ppm , (C). 100ppm, (D). 500 ppm

III.2.2.4 Effet de la valence métallique

La figure III.20 donne la variation du taux de gonflement maximal en fonction des concentrations des trois cations métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+} . Le **tableau III.5** résume les résultats du taux de gonflement maximal de ces trois cations.

Tableau III.5 : Taux de gonflement maximal des trois cations métalliques Cu^{2+} , Zn^{2+} et Fe^{3+}

Concentration (ppm)	Taux de gonflement maximal (%)		
	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}
10	5210	6099	3481
50	3160	5100	787
100	2340	3200	502
500	574	2286	268

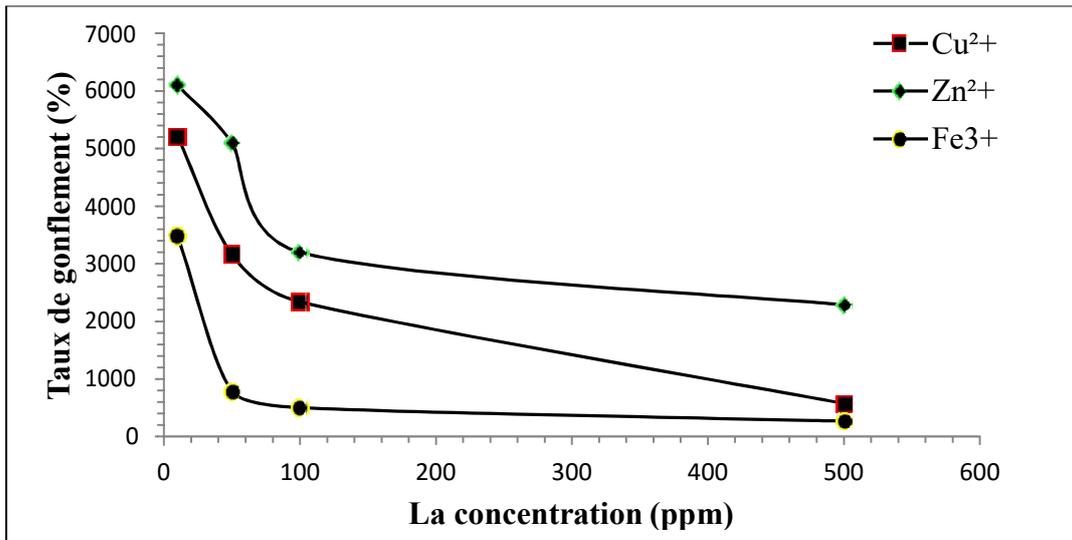


Figure III-20 : Variation du taux de gonflement maximal en fonction des concentrations après un temps de contact de 360 min.

D'après ces résultats, lorsque la concentration en cation métallique augmente le taux de gonflement maximal chute et cette chute est plus marquée pour les cations trivalents (Fe^{3+}) que celle des cations divalents (Cu^{2+} et Zn^{2+}). En effet, en plus de l'effet d'écran que peuvent provoquer ces cations, il s'ajoute la possibilité de formation de complexes très stables avec les groupes carboxylates (COO^-) des chaînes macromoléculaires. L'ordre de stabilité de ces complexes est le suivant : $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ (tableau III.4). La formation des complexes intermoléculaires entraîne une réticulation supplémentaire du réseau polymérique et empêchant l'expansion de celui-ci. Ce qui provoque une chute du taux de gonflement du matériau copolymère.

CHAPITRE IV

{APPLICATION}

ETUDE DE LA

RETENTION

D'EAU

DANS LES SOLS

IV. APPLICATION :

ETUDE DE LA RETENTION D'EAU DANS LES SOLS

IV.1 INTRODUCTION

La pénurie d'eau en agriculture est chose très fréquente dans de nombreux pays du monde. Dans certaines régions, il est presque impossible de cultiver sans irriguer. Même pour les régions qui reçoivent de grandes quantités de précipitation lors de la saison des pluies, les cultures subissent souvent de sérieuses sécheresses pendant les saisons sèches. L'agriculture d'aujourd'hui vise à optimiser l'utilisation de toutes les ressources de l'environnement et cherche à utiliser de manière plus efficace les ressources disponibles pour la rétention de l'eau. Les pratiques de rétention, de récupération et de stockage de l'eau sont très importantes dans l'agriculture. En effet, en agriculture il est avant tout primordial de maintenir et d'améliorer la rétention de l'eau sur les parcelles et de favoriser son infiltration dans les sols.

Les polymères hydrogels sont utilisés pour aider l'absorption d'eau des plantes et améliorer leur croissance dans des sols secs [87]. Ils ont le potentiel d'absorber de l'eau plusieurs milliers de fois leur poids, de la conserver et de l'approvisionner en sols de la plante durant le stress hydrique, ce qui augmente la survie et la croissance des plantes [88 - 92].

L'application des hydrogels dans des sols permet d'augmenter la quantité d'eau retenue par le sol [93]. Elle permet également de retenir certains éléments utiles pour la croissance des plantes [94]. Ainsi, l'introduction des hydrogels dans les sols peut améliorer les conditions d'établissement et de croissance des plantes [94,95].

IV.2 OBJECTIF

Dans l'optique d'une future application de notre matériau copolymère dans l'agriculture, notre application est consacrée à l'étude et à l'évaluation de la rétention de l'eau dans deux sols sableux du sud algérien (la région de Ghardaïa) en présence de P(AAm-co-AA) pour différentes usures de surface et pour deux positions différentes du matériau copolymère dans le sol. La figure IV.1 montre les formes des deux sols étudiés. Le matériau copolymère en question est celui qui contient 50% en AAm et 50% en AA.

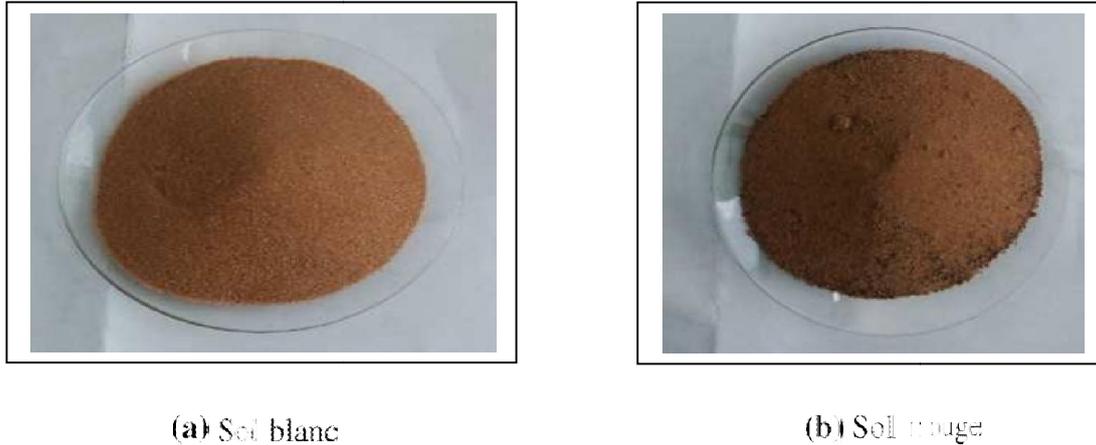


Figure IV.1 : Formes des deux sols étudiés : (a) sol blanc ; (b) sol rouge.

IV.3 EFFET DE LA QUANTITÉ ET DE LA POSITION DU MATERIAU COPOLYMERE SUR LA RÉTENTION D'EAU PAR LES DEUX SOLS

IV.3.1 Partie expérimentale

Cette étude a été réalisée à température ambiante et a été effectuée pour deux positions du matériau copolymère dans chacun des deux sols (au-dessous et en mélange) et avec différentes fractions de ce matériau (0,25; 0,5; 0,75 et 1%). Toutes les expériences ont été faites pour une quantité de 50 g du sol. Le **tableau IV.1** donne les différentes quantités du matériau copolymère.

Tableau IV.1 : Les différentes quantités du matériau copolymère utilisé

Quantité du matériau copolymère en gramme	0.125	0.250	0.375	0.500
Quantité du matériau copolymère en %	0.25	0.50	0.75	1.00

Dans chaque gobelet en plastique on introduire une quantité de 50 g du sol et on ajoute la quantité appropriée du matériau copolymère pour deux positions (au-dessous et en mélange). A l'aide d'une burette graduée et suspendue au-dessus du récipient, on ajoute progressivement de l'eau distillée jusqu'à apparition et maintien d'eau à la surface du sol. Ensuite, à l'aide d'un papier filtre on élimine l'excès d'eau qui reste sur la surface (**Figure IV.2**). Le taux de rétention d'eau T_{H_2O} est déterminé à partir de la relation suivante (Equation IV.1) :

$$T_{H_2O} = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \cdot 100 \quad (IV.1)$$

Avec :

m_1 : la masse de l'échantillon sec.

m_2 : la masse de l'échantillon saturé en eau.



(a)



(b)

Figure IV.2 : Etude de la rétention de l'eau par les sols seuls et en présence du matériau copolymère, (a) sol blanc ; (b) sol rouge.

IV.3.2 Résultats et discussion :

- Sol blanc:

Le tableau IV.2 donne les résultats du taux de rétention maximal d'eau obtenus pour le sol blanc pour différentes quantités du matériau copolymère et pour deux positions différentes (au-dessous et en mélange).

Tableau IV.2 : Taux de rétention maximal d'eau obtenu pour le sol blanc pour différentes quantités du matériau copolymère et pour deux positions (au-dessous et en mélange)

Quantité du matériau copolymère (%)	Au-dessous		Mélange	
	Taux de rétention d'eau (%)	Amélioration apportée (%)	Taux de rétention d'eau (%)	Amélioration apportée (%)
0 (sol blanc seul)	17.7	/	17.7	/
0.25	19.9	2.2	20.6	2.9
0.50	23.2	5.5	24.9	7.2
0.75	26.4	8.7	27.4	9.7
1.00	28.6	10.9	29.9	12.2

La figure IV.3 illustre la variation du taux de rétention maximal d'eau du système matériau copolymère– sol blanc en fonction de chaque pourcentage et pour chaque position du matériau copolymère vis-à-vis du sol.

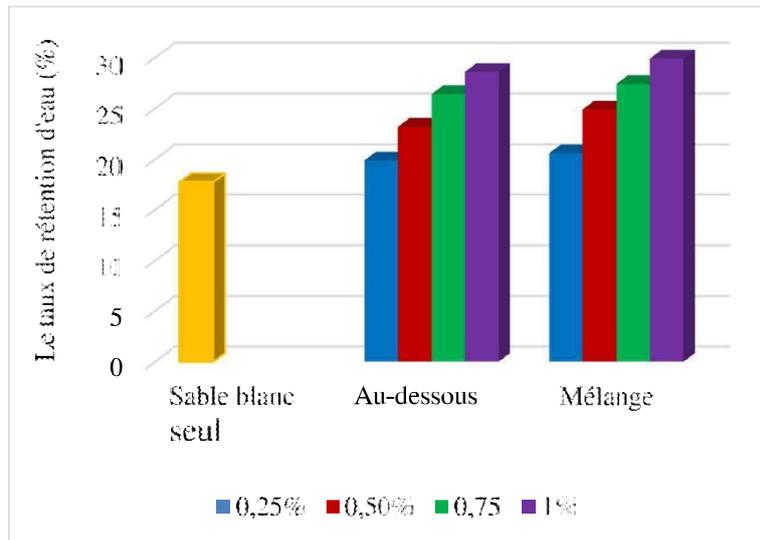


Figure IV.3 : Taux de rétention d'eau du système matériau copolymère – sol blanc en fonction des pourcentage (%) du matériau copolymère et de sa position vis-à-vis du sol.

- **Sol Rouge :**

Le tableau IV.3 donne les résultats du taux de rétention maximal d'eau obtenus pour le sol rouge pour différentes quantités du matériau copolymère et pour deux positions différentes (au-dessous et en mélange).

Tableau IV.3 : Taux de rétention maximal d'eau obtenu pour le sol rouge pour différentes quantités du matériau copolymère et pour deux positions (au-dessous et en mélange)

Quantité du matériau copolymère (%)	Au-dessous		Mélange	
	Taux de rétention d'eau (%)	Amélioration apportée (%)	Taux de rétention d'eau (%)	Amélioration apportée (%)
0 (sol rouge seul)	25,2	/	25,2	/
0,25	25,6	0,4	29,2	4,0
0,50	27,5	2,3	30,2	5,0
0,75	30,8	5,6	31,5	6,3
1,00	31,9	6,7	33,2	7,9

La figure IV.3 illustre la variation du taux de rétention maximal d'eau du système matériau copolymère – sol rouge pour chaque pourcentage et pour chaque position du matériau copolymère vis-à-vis du sol.

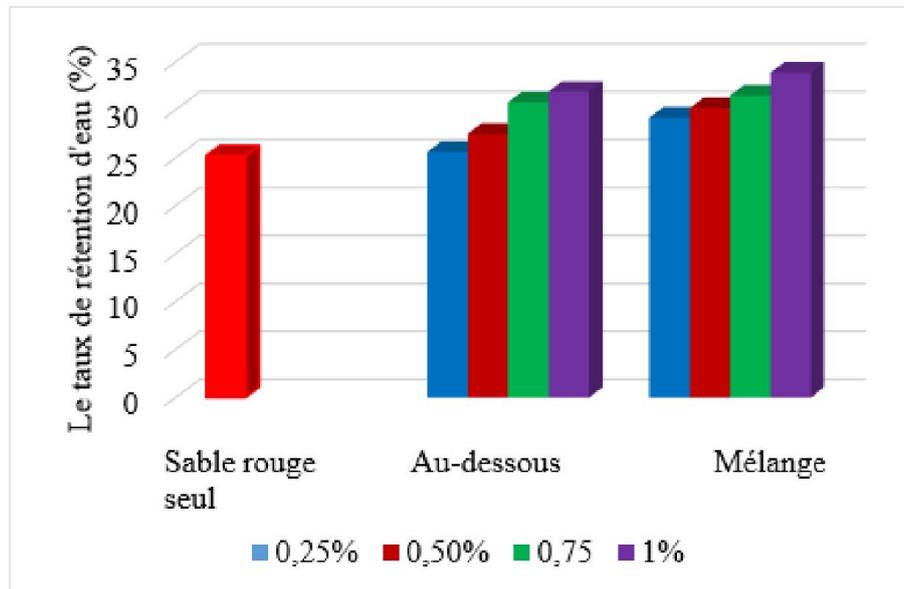


Figure IV.4 : Taux de rétention d'eau du système matériau copolymère – sol rouge en fonction des pourcentages du matériau copolymère et de sa position vis-à-vis du sol.

D'après ces résultats, on remarque que la meilleure configuration du matériau copolymère dans le sol est pour **1%** et en position **mélange** pour les deux sols étudiés.

Comme prévue, on peut constater que la présence du matériau copolymère dans le sol permet d'augmenter le taux de rétention d'eau par le sol. En effet, le sol blanc seul peut retenir jusqu'à 17.7 % son poids en eau, et le sol rouge seul peut retenir jusqu'à 25.2 % son poids en eau. Ces valeurs sont considérablement en présence du matériau copolymère au fur et à mesure que le pourcentage en celui-ci augmente et ceci quelle que soit sa position (au-dessous ou en mélange). Pour un pourcentage en matériau copolymère de 1% et en position mélange, le taux maximal d'eau retenue est respectivement de 29.8% pour le sol blanc et de 33.1% pour le sol rouge. Ce qui nous donne une amélioration de 12.2 % pour le sol blanc et de 7.9 % pour le sol rouge respectivement. Ceci peut être expliqué par l'effet de masse et la distribution du matériau copolymère dans le sol. En effet, lorsque le matériau copolymère est placé au-dessous avec le sol, on assiste à une insuffisance de l'intensité des répulsions de nature électrostatiques entre les chaînes macromoléculaires, responsable du gonflement, pour repousser les grains du sol et permettre au matériau de se gonfler librement. Par contre,

lorsque le matériau copolymère est mélangé avec le sol, on assiste à une répartition homogène de ce dernier dans tout le sol, ce qui permet à tous les grains de ce matériau de se gonfler d'une façon homogène et de contribuer tous dans la rétention de l'eau. Ainsi, le taux de rétention d'eau du système copolymère – sol augmente.

IV.4. ETUDE DE L'EFFET DU MATERIAU COPOLYMERE SUR QUELQUES PROPRIÉTÉS DU SOL:

Dans cette deuxième partie, nous essayons de mettre en évidence l'effet de la présence du même matériau copolymère, utilisé dans la première partie de cette application, sur quelques propriétés du sol telles que :

- La capacité de rétention et de filtration de l'eau d'un sol ;
- La capacité d'insufflation de l'eau dans un sol (sa perméabilité) ;
- La quantité d'air dans un sol

Dans ces tests, le matériau copolymère est en position **mélange** dans chacun des deux sols (Sol blanc et Sol rouge) en avec une composition de **1%** en poids.

IV.4.1. Partie expérimentale

IV.4.1.1 Mesure de la capacité de rétention et de filtration de l'eau d'un sol

- Dans un bécher propre, on mélange 5 gouttes d'un colorant, le bleu de bromothymol (BBT), avec 300 ml d'eau distillée ;
- On dépose un papier filtre dans un entonnoir placé au-dessus d'un bécher gradué vide ;
- On remplit l'entonnoir, contenant le papier filtre, avec 30 g du sol seul ou du sol mélangé avec le matériau copolymère ;
- On creuse un petit trou (de 1 cm de profondeur) au centre de l'entonnoir pour y verser doucement 24 ml d'eau colorée.
- Pour ces tests, on réalise deux béchers témoins en versant, dans le premier 24 ml d'eau colorée et dans le deuxième contenant un entonnoir avec un papier filtre sans le sol 24 ml d'eau colorée.

Les figures IV.5 et IV.6 montrent le protocole expérimental de mesure de la capacité de rétention et de filtration de l'eau du sol seul et du sol mélangé avec le matériau copolymère (1%).



Figure IV.5: Le protocole expérimental de mesure de la capacité de rétention et de filtration de l'eau du sol seul



Figure IV.6 : Le protocole expérimental de mesure de la capacité de rétention et de filtration de l'eau du sol mélangé avec 1% du matériau copolymère

IV.4.1.2. Mesure de la capacité d'infiltration de l'eau dans le sol :

- On découpe trois récipients en plastique à la même hauteur (2,5 cm) ;
- On perce, à l'aide de la pointe du compas, deux petits trous au fond de chacun des trois récipients ;
- A l'aide d'une cuillère, on remplit les trois récipients avec 30 g du sol seul ou du sol mélangé avec le matériau copolymère ;
- Bien tasser le sol avec le doigt dans le 1^{er} récipient. Le tasser un peu moins dans le 2^{ème} récipient, en tapant au fond sur la table. Ne pas tasser le sol du 3^{ème} récipient ;
- On place trois petits morceaux de papier filtre identiques sur chacun récipient ;
- On remplit une assiette plate d'eau, puis on pose en même temps les trois récipients dans l'eau ;
- On note le temps durant lequel les trois papiers filtres deviennent secs.

La figure IV.7 donne le protocole expérimental de mesure de la capacité d'infiltration de l'eau dans le sol seul et dans le sol mélangé avec le matériau copolymère (1%).

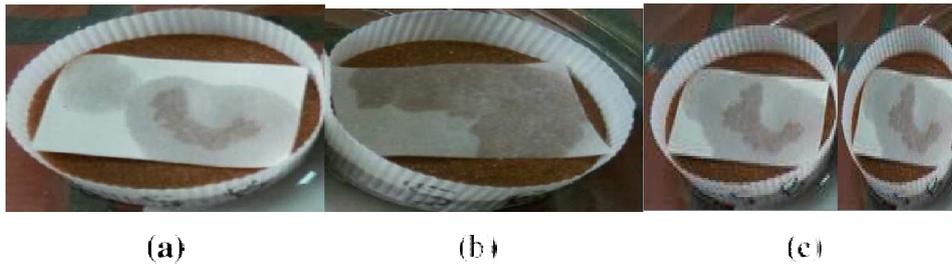


Figure IV.7 : mesure de la capacité d'infiltration de l'eau dans le sol seul et dans le sol mélangé avec le manure coréenne (1%), (a) sol tassé ; (b) sol mi-tassé ; (c) sol non tassé

IV.4.1.3. Mesure de la quantité d'air dans un sol :

- On dépose 30 ml de sol seul ou de sol mélangé avec le manure coréenne dans une éprouvette graduée et on remue le sol pour obtenir une surface à peu près plane, puis on lit 30 ml sur la graduation de l'éprouvette ;
- On verse 30 ml d'eau dans l'éprouvette contenant le sol ;
- On remue doucement le mélange à l'aide d'une tige, puis on lit le volume final atteint par le sol et l'eau ;

Le volume d'air contenu dans l'échantillon de sol est calculé à partir de la relation suivante (**Equation IV.2**) :

$$V_a = (V_s + V_e) - V_f \quad (IV.2)$$

Avec

V_a : volume d'air contenu dans le sol

V_s : Volume du sol

V_e : Volume d'eau ajouté

V_f : Volume final lu sur l'éprouvette

La **figure IV.8** présente le protocole expérimental de mesure de la quantité d'air dans le sol.

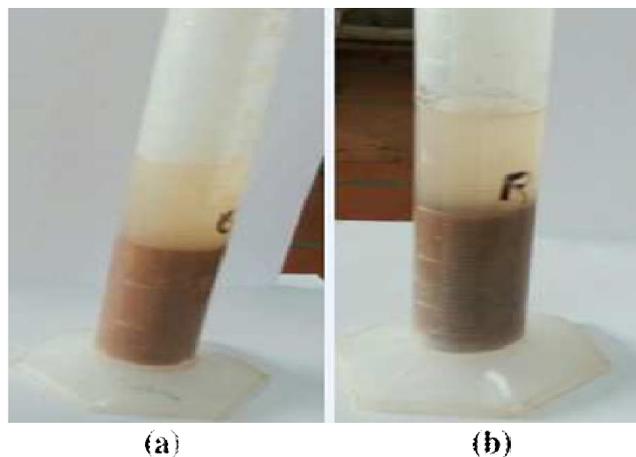


Figure IV.8 : mesure de la quantité d'air contenu dans le sol. (a) : sol brun ; (b) : sol rouge

IV.4.2. Résultats et discussion

IV.4.2.1. Mesure de la capacité de rétention et de filtration de l'eau d'un sol

D'après les mesures effectuées, les béchers ne contiennent pas la même quantité d'eau après filtration. Les deux sols ne retiennent donc pas l'eau de la même manière. Le tableau IV.4 donne les résultats des volumes et pourcentages de rétention d'eau par les sols seuls et les mélanges sols avec 1% en copolymère. D'après ces résultats, l'ajout de 1% du matériau copolymère fait augmenter le pourcentage de rétention d'eau dans les deux sols. En effet, il passe de 33.3% à 41.7% dans le sol blanc et de 36.7% à 39.6% dans le sol rouge.

Tableau IV.4 : Volumes et pourcentages de rétention d'eau par les sols seuls et les mélanges sols avec 1% en copolymère.

Type de Sol	Volume d'eau retenu (mL)		% de rétention d'eau	
	Sol seul	Sol avec 1% du copolymère	Sol seul	Sol avec 1% du copolymère
Blanc	8	10	33.3	41.7
Rouge	8.8	9.5	36.7	39.6

En plus de ça, on observe dans le bécher du sol blanc seul une coloration plus accentuée que celui du sol rouge seul. En ce qui concerne les béchers des sols contenant le matériau copolymère, aucune coloration n'est observée. Ainsi, la capacité de filtration et d'épuration de l'eau diffère selon le type de sol.

IV.4.2.2. Mesure de la capacité de l'infiltration de l'eau dans le sol :

Après un certain temps, les morceaux de papier filtre sont mouillés : tout se passe comme si le sol aspirait l'eau vers le haut. Cette force qui entraîne l'eau est la force de capillarité. Pour que l'eau monte vite, le sol doit être non tassée : l'eau est alors proche des grains auxquelles elle s'accroche. Si le sol est trop tassée : les trous sont trop resserrés, le chemin à parcourir devient alors trop long. Pour avoir une bonne capillarité, les grains du sol ne doit être pas trop serrés. C'est de cette façon que les plantes comme les arbres à boire par leurs racines lorsque la couche supérieure du sol contient peu d'eau. Le tableau IV.5 résume les durées d'infiltration d'eau dans les deux sols.

La présence du matériau copolymère (1%) dans le sol rouge ne gêne pas la montée de l'eau dans le sol. Ce résultat est confirmé par les durées d'infiltration, qui sont proches les unes des autres (tableau IV.5). Par contre, la présence du matériau copolymère dans le sol blanc fait augmenter considérablement la durée d'infiltration. A titre d'exemple, la durée

d'infiltration du sol non tassé contenant 1% du matériau polymère est multipliée par un facteur de 17,22. Ceci peut être expliqué par l'espace important qu'existe dans le sol blanc et qui est occupé par le matériau copolymère, lequel prend un temps considérable pour se gonfler et fait passer l'eau.

Tableau IV.5 : Durée d'infiltration dans les sols seuls et dans les sols mélangés avec le matériau copolymère (1%).

Etat du sol	Durée d'infiltration (s)			Durée d'infiltration (s)		
	Sol Blanc seul	Sol Blanc +1% du copolymère	Rapport	Sol Rouge seul	Sol Rouge +1% du copolymère	Rapport
	t ₁ (s)	t ₂ (s)	t ₂ /t ₁	t ₁ (s)	t ₂ (s)	t ₂ /t ₁
Tassé	105	489	4.66	155	336	2.17
Mi-tassé	44	259	5.88	129	150	1.16
Non tassé	9	155	17.22	80	104	1.30

IV.4.2.3. Mesure de la quantité d'air dans un sol :

Il est bien connu que la quantité d'air d'un sol dépend de deux propriétés très importantes sa texture (taille des grains) et sa structure (diversité de tailles de pores dans lesquels l'air et l'eau circulent). Après mélange, l'eau versée sur les échantillons des sols (seuls et en présence du matériau copolymère) va prendre la place de l'air entre les particules. Les résultats des calculs des volumes d'air contenu dans les sols sont résumés dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 : Volume et pourcentage d'air contenu dans les sols

	Sol Rouge seul	Sol Rouge +1% du copolymère	Sol Blanc seul	Sol blanc +1% du copolymère
V _E (ml)	50	44	49	43
V _a (ml)	10	15.5	11	16.5
% d'air	33	52	36	55

Il ressort de ces résultats que l'ajout de 1% en matériau copolymère dans les deux sols fait augmenter d'une façon considérable le volume d'air. En effet, il passe de 33% à 52% pour le sol rouge et de 36% à 55% pour le sol blanc. Ce qui donne, pour les deux sols, une amélioration de 19%.

Tableau récapitulatif des propriétés des sols blanc et rouge en présence de 1% du matériau copolymère.

Propriétés du sol	Sol Rouge +1% du copolymère	Sol blanc +1% du copolymère	
<ul style="list-style-type: none"> • Capacité de rétention et de filtration de l'eau d'un sol 	<p>Augmentation du taux de rétention d'eau dans le sol, il passe de 33,3% à 41,7%.</p>	<p>Augmentation du taux de rétention d'eau dans le sol, il passe de 36,7% à 39,6%.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Une amélioration du taux de rétention de 8,4% pour le sol blanc. - Une amélioration du taux de rétention de 2,9% pour le sol rouge.
<ul style="list-style-type: none"> • Capacité d'infiltration de l'eau dans le sol 	<p>Durée d'infiltration de l'eau très proche de celle du sol sans le matériau copolymère</p>	<p>Durée d'infiltration de l'eau trop longue que celle du sol sans le matériau copolymère</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Durée d'infiltration multipliée par un facteur de 17,22 pour le sol blanc non tassé. - Durée d'infiltration multipliée par un facteur de 1,3 pour le sol rouge non tassé.
<ul style="list-style-type: none"> • Quantité d'air dans un sol 	<p>Augmentation d'une façon considérable du volume d'air dans le sol, il passe de 33% à 52%.</p>	<p>Augmentation d'une façon considérable du volume d'air dans le sol, il passe de 36% à 55%.</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Une amélioration du 19% pour les deux sols.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail et dans une première partie, nous avons synthétisé des copolymères hydrogels à diverses compositions d'acrylamide (AAm) et d'acide acrylique (AA) ($2.5 < \text{AAm} < 5.0$ g et $0.0 < \text{AA} < 2.5$ g) par polymérisation radicalaire en solution aqueuse en utilisant l'APS comme initiateur, le TEMED comme activateur et le Glutaraldéhyde comme agent de réticulation.

Afin de confirmer la réalisation de la réaction de polymérisation, nous avons analysé nos matériaux copolymères obtenus par les différentes techniques de caractérisation telles que la spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier, la viscosimétrie, la diffraction du rayon X.

- Le spectre IR de notre échantillon copolymère obtenu indique clairement la présence de pics caractéristiques du copolymère P(AAm-co-AA) tels que la fonction C=O, mise en évidence par le pic situé entre $1700-1725 \text{ cm}^{-1}$, le pic à 3209 cm^{-1} est dû à la présence des liaisons (N-H) des groupes amides. L'absence du pic situé entre $1645-1675 \text{ cm}^{-1}$, qui caractérise la double liaison C=C, confirme que ce groupement vinyle a bien participé dans le processus de polymérisation,
- La masse moléculaire moyenne du matériau copolymère P(AAm-co-AA) a été estimée par mesures viscosimétriques en solution aqueuse à 25°C , à l'aide de l'équation de Mark-Houwink ; la masse moléculaire obtenue est de l'ordre de $42\,936 \text{ g/mol}$,
- Le spectre de DRX du matériau copolymère P(AAm-co-AA) obtenu suggère une structure amorphe avec une faible cristallinité,

Ensuite dans une deuxième partie, nous avons testé la capacité de gonflement de ces matériaux copolymères, synthétisés en première partie, dans l'eau distillée. Les résultats obtenus montrent que le taux de gonflement augmente d'une façon très importante avec l'ajout de l'acide acrylique dans le matériau copolymère. Le matériau contenant 50% en AAm et 50% en AA présente le meilleur taux de gonflement, qui est de 8107%. Ce matériau a fait l'objet de l'étude de l'effet de quelques paramètres sur sa capacité de gonflement. Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'accroissement des valeurs du pH entraîne l'augmentation du nombre de fonctions acides ionisées et par conséquent les répulsions de natures électrostatiques entre les sites chargés deviennent de plus en plus significatives. Ceci favorise l'insertion de

l'eau dans le matériau hydrogel et augmente son taux de gonflement. Un taux de gonflement maximal est obtenu pour un pH égal à 8.

- L'élévation de la température favorise l'éloignement des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres et augmente de ce fait les capacités de gonflement du matériau hydrogel, qui passe de 2836.6 à 3590%, respectivement de 25°C à 65°C.
- La présence des cations métalliques provoque une chute du taux de gonflement du matériau hydrogel. Cet effet est plus accentué en présence de cations trivalents. Ce matériau peut former des complexes inter-chaînes très stables avec les groupes carboxylates empêchant ainsi l'expansion du réseau polymérique. L'ordre de stabilité de ces complexes est le suivant : $Fe^{3+} > Cu^{2+} > Zn^{2+}$.

Dans la dernière partie, nous avons étudié et évalué la rétention de l'eau dans deux sols sableux du sud algérien (région de Ghardaïa) en présence de P(AAm-co-AA) pour différents pourcentages et pour deux positions différentes du matériau copolymère dans le sol. Les résultats de cette étude montrent que la meilleure composition du matériau copolymère dans le sol est pour **1%** et en position **mélange** pour les deux sols étudiés. Ensuite on a mis en évidence quelques propriétés du sol en présence du matériau copolymère. Les résultats expérimentaux obtenus de cette étude ont permis de révéler les conclusions suivantes :

- Une amélioration du taux de rétention de **8.4%** pour le sol blanc.
- Une amélioration du taux de rétention de **2.9%** pour le sol rouge.
- Durée d'infiltration multipliée par un facteur de **17.22** pour le sol blanc non tassé.
- Durée d'infiltration multipliée par un facteur de **1.3** pour le sol rouge non tassé.
- Une amélioration du volume d'air contenu dans le sol de **19%** pour les deux sols

Les résultats remarquables de l'étude du taux de gonflement et de la capacité de rétention de l'eau par ce matériau copolymère, donnés par les valeurs du taux de gonflement maximal et les améliorations très intéressantes portées dans les deux sols étudiés, montrent que ce matériau copolymère est un bon agent de rétention de l'eau, et il peut être utilisé dans la protection et la croissance des plantes dans le domaine de l'agriculture.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. Osada, Jian-Ping Gong, *J. Advanced Materials*, 827 (1998) 837
- [2] V. Carelli, G. Di Colo, E. Nannipieri, B. Poli, M.F. Serafini, *Int. J. Pharm.*, 202 (2000) 103.
- [3] B.S. Lele, A.S. Hoffman, *J. Control. Release*, (3 November 2000) 237.
- [4] M.-K. Chun, C.-S. Cho, H.-K. Choi, *J. Control. Release*, 81 (Jun 2002) 327.
- [5] K.S. Soppimath, T.M. Aminabhavi, A.M. Dave, S.G. Kumbar, W.E. Rudzinski, *Dev. Ind. Pharm.* 28 (September 2002) 957.
- [6] Kourosh Kabiri, and M.J. Zohuriaan-Mehr, *Polym. Adv. Technol.* (6 June 2003) 438.
- [7] A.K. Bajpai, Anjali Giri, *Reactive & Functional Polymers*, 53 (2002) 125.1.
- [8] T. Caykara, S. Kiper, and G. Demirel, *European Polymer Journal*, 42 (2006) 348.
- [9] D. Şolpan , S. Duran, M. Torun, *Radiation Physics and Chemistry*, 77 (2008) 447.
- [10] N. Seddiki, D. Aliouche , *Arabian Journal of Chemistry*, (May 2017) 539.
- [11] H. A. Abd El-Rehim, *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (15 September 2006) 3572
- [12] Coppens Thomas, de Decker Jonathan, Debruycker Vincent, Guissart Céline, Lavendomme Roy, Ozkan Alp, Van Overmeir Laureline , Verhaegen François *Service de Sciences des Polymères*, 22-28 mars (2010)
- [13] A. Ram, *Fundamentals of polymer engineering*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [14] P. G. Gennes, *Press, Ithaca*, (1979).
- [15] P. A. Miran, F. A. Bovey, L. W. Jelinsky, *Encyclopedia of physical science and technology*, Third Ed. (Polymers), (8 October 2001) 857-901.
- [16] P. Combette, I. Ernoult, *Physiques des polymères : Structure, fabrication, emploi*, Editeurs HERMANN (2005).
- [17] R. Borsali, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 197 (1996) 3947-3994.
- [18] C. Arcus, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (1949) 2732-2736.
- [19] S. Pinner, *Journal of Polymer Science*, 10 (1953) 379-384.
- [20] W.H. Kulicke, and H.H.Horl, *Colloid. Polym. Sci.*, vol. 263, no. 7(1985)53-54.
- [21] E.N.Zil'berman, A.A.Starkov, and N.M.Gladyshev, *Vysokomol. Soedin, Ser.B*, vol.18, no. 6(1976)453-454.
- [22] M.N. Savitskaya, and Kholodova, *Poliakrilamid (Polyacrylamide)*, Kiev:Tekhnika, (1969).
- [23] V.F.Kurenkov, A.N.Aleeva, Yu.V. Zabbarov, and V.A.Myagchenkov, *Zh. Prikl.Khim.* vol. 65, no. 11 (1992)2543-2546.
- [24] J.J.Maurer, G.D.Barvey, and J.P. Klemann, , *Proc. Am. Chem. Soc*, 55(1986) 705-709.
- [25] V.F. Kurenkov ,T.A.Baiburdiv , and L.L.Stupen'kova , *Zh. Prilk. Khim*, vol. 58,no. 3 (1985)701-703.
- [26] V.F. Kurenkov ,T.A.Baiburdiv , and L.L.Stupen'kova , *Zh. Prilk. Khim*, vol. 62,no. 8(1989)1901-1903.
- [27] Labrot,V. , *Structure chimio-mécanique entretenues*. PhD thesis, Université Bordeaux I, 2004.
- [28] E. Arinaitwe, M. Pawlik, *International Journal of Mineral Processing*, 91 (2009) 50-54.

- [29] C. Arcus, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, (1949) 2732-2736.
- [30] S. Pinner, *Journal of Polymer Science*, 10 (1953) 379-384.
- [31] M. Norris, F. Snell, C. Hilton, Wiley-Interscience, New York, 4 (1967) 160-180.
- [32] W.-M. Kulicke, H.-H. Hörl, *Colloid & Polymer Science*, 263 (1985) 530-540.
- [33] M. Muthukumar, *The Journal of chemical physics*, 107 (1997) 2619-2635.
- [34] C. Wolff Colloque C2, supplément n° 6, Tome 39, (Juin 1978) page C2-169.
- [35] J. Tomas, *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 1997-2010.
- [36] M.E. Zeynali, A. Rabii, H. Baharvand, *Iranian Polymer Journal*, 13 (2004) 479-484.
- [37] D. Peiffer, R. Lundberg, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 22 (1984) 1757-1773.
- [38] X. Liu, O. Hu, Z. Tong, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35 (1997) 1433-1438.
- [39] *Polymer Material Encyclopaedia (CD-Rom)*, Press.Inc, (1996).
- [40] F. L.Buchholz, *Modern Superabsorbent Polymer technology*, Eds.:Wiley-VCH : New York, (1953).
- [41] O. Wichterle, D. Lim, *Nature*, 185 (1960) 117-118.
- [42] A. Patel, and K.Mequanint, *Hydrogels Biomaterials*. (1 August 2011)
- [43] K.J. Henderson, T.C. Zhou, K.J. Otim, K.R. Shull, *Macromolecules*, 43 (2010) 6193-6201.
- [44] P. Manandhar, P.D. Calvert, J.R. Buck, *IEEE Sensors Journal*, 12 (2012) 2052-2061.
- [45] F. Ilmain, T. Tanaka, E. Kokufuta, *Nature*, 349 (1991) 400-401.
- [46] M. Guo, L.M. Pitet, H.M. Wyss, M. Vos, P.Y. Dankers, E. Meijer, *Journal of the American Chemical Society*, 136 (2014) 6969-6977.
- [47] T. Vermonden, R. Censi, W.E. Hennink, *Chemical Reviews*, 112 (2012) 2853-2888.
- [48] D.C. Tuncaboylu, M. Sari, W. Oppermann, O. Okay, *Macromolecules*, 44 (2011) 4997-5005.
- [49] W. Li, H. An, Y. Tan, C. Lu, C. Liu, P. Li, K. Xu, P. Wang, *Soft Matter*, 8 (2012) 5078-5086.
- [50] M. Rubinstein, A.V. Dobrynin, *Current opinion in colloid & interface science*, 4 (1999) 83-87.
- [51] C. Karakasyan, M. Legros, S. Lack, F. Brunel, P. Maingault, G. Ducouret, D. Hourdet, *Biomacromolecules*, 11 (2010) 2966-2975.
- [52] T. Tanaka, D.J. Fillmore, *The Journal of chemical physics*, 70 (1979) 1214-1218.
- [53] P.J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, 1953.
- [54] F.L.Buchholz, *Modern Superabsorbent Polymer technology*, :Wiley-VCH : New York, (1953).
- [55] H.Dong, *Synthesis of water soluble polymers via the UV Photo polymerization, partial fulfillment for the Ph.Dcondidacy. Appendix A (203)*.
- [56] Kiran Sharma, Vijender Singh, Alka Arora, *J of Drug development and research* (2011), 298-319.
- [57] J. Dorlot, J. Bailon, J. Massounave, D. Matériaux, in, Canada, 1985.
- [58] Bym ME. Park ,NA.K. Peppas *Adv Drug Deliver Rev* : 54 (2002), 149-1961.
- [59] J.M.G. Cowie, V. Arrighi, *Polymers: chemistry and physics of modern materials*, CRC press, 2007.
- [60] G.R. Shan, P.Y. Xu, Z.X. Weng, Z.M. Huang, *Journal of applied polymer science*, 90 (2003) 3945-3950.
- [61] T. Riaka ,J.Tanaka, *Macromolecules* , 18, (1982) 49-54.
- [62] Kurenkov; V. F. ,Myachenkov , V. A. , *Acrylamide : Polymerization and Applications* ,Polym. Polym.Mat.Ency. (CD-Rom) , CRC Press , Inc, (1996).

- [63] R.Norsal ,*Macromolecules* , 18 (1985), 49-54 .
- [64] J. Y Cavaille, M. Graciaramier, G. Vigier, *Polymères de la polymérisation aux propriétés, premier colloque franco-Mexican, Grenoble (1995).*
- [65] Durmaz, O. Okay, *Polymer* 41 (2000), 5729-5735.
- [66] Michel Fontanille , Yves Gnanou, *Chimie et physico-Chimie des polymères* ,Dunod Paris, (2002).
- [67] F. L. Bucholz, *Trends Polym.Sci*,2(1994),277-281 .
- [68] G. E. Mitchell, *Macromolecules* ,35 (2002)1336-1341.
- [69] Kirk Othmer- *Encyclopedia of chemical technology*, 3^{ème} éd. vol1. New-york. John wiley, 1979
- [70] Kirk Othmer- *Encyclopedia of chemical technology*, 3^{ème} éd. vol1. New-york. John wiley, 1979.
- [71] *Acrylamide poudre et solutions aqueuses-Fiches de données de sécurité. Rungis,Cyanamid SA, 1991.*
- [72] *Acide acrylique, fiche de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, consultée le 9 mai 2009*
- [73] WHO Model Formulary 2008 (PDF). World Health Organization. (2009), Retrieved 8 January 2017, p. 323, 325.
- [74] *British national formulary* , BNF 69 (69 ed.). British Medical Association, (2015) 825.
- [75] Anne Booth. *Sterilization of Medical Devices. CRC Press.(1998)p.8.*
- [76] "WHO Model List of Essential Medicines (19th List)" (PDF). World Health Organization. April 2015. Retrieved 8 December 2016.
- [77] KathyBonewit-West, *Clinical Procedures for Medical Assistants. Elsevier Health Sciences. (2015) 96.*
- [78] L.RobertRietschel, F.JosephFowler, A. AlexanderFisher, *Fisher's Contact Dermatitis. PMPH-USA.(2008) p. 359.*
- [79] Morgantown Utility Board. "Fracking Fluid Additives - Fracking Fluid MSDS's". Links to documents, including Alpha 1427 Material Safety Data Sheet.
- [80] M.J. Karnovsky, A formaldehyde-glutaraldehyde fixative of high osmolality for use in electron microscopy. *Journal of Cell Biology* 27: (1965)137A–138A.
- [81] Christian Kohlpaintner, Markus Schulte, Jürgen Falbe, Peter Lappe, Jürgen Weber (2005), "Aldehydes, Aliphatic", *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim: Wiley-VCH, doi:10.1002/14356007.a01_321.pub2.
- [82] B.Whipple Earl,Ruta Michael "Structure of Aqueous Glutaraldehyde". *J. Org. Chem.* **39**(1974) 1666–1668.
- [83] N. Seddiki, D. Aliouche, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2017) 539.
- [84] P. Rannou, A. Gawlicka, D. Berner, A. Pron, M. Nechtschein, D. Djurado, *Macromolecules*, 31 (**1998**) 3007.
- [85] J Brandup, EH Immergut and EA Grulke, Associate Editors A Abe and DR Bloch, John Wiley and Sons, New York, 1999, pp 2250][86] Y. Zhang. Waterloo, Ontario, Canada, 2009
- [87] S. Chen, *Trees*, 18 (2004) 175.

- [88] T. V. Callaghan, H. Abd El Nour, D. K. Lindley, *J. Arid Environ.*, 1988
- [89] J. Woodhouse, M. S. Johnson, *Agr. Water Manage.* 1991
- [90] A. Huttermann, M. Zomporodi, K. Reise, *Soil Tillage Res.*, 1999
- [91] Influence of a Biodegradable ([S,S]-EDDS) and Nondegradable (EDTA) Chelate and Hydrogel Modified Soil Water Sorption Capacity on Pb Phytoextraction and Leaching, B. Kos, D. Lestan, *Plant Soil*, 2003
- [92] J. Akhter, *Wheat and Chickpea*, *Plant Soil Environ.*, 2004
- [93] Jian Chen, John M. Stark, 2000, *Soil Biol Biochem*, 32, 47-57.
- [94] Peng Chen, Wei'an Zhang, Wei Luo, Yue'e Fang, 2004, *J Appl Polym Sci*, 93, 1748-1755.
- [95] Olivier Lambert, Oscar Nagele, Veronique Loux, Jean-Daniel Bonny, Laurent Marchal-Heussler, 2000, *J of Control Release*, 67, 89-99.

RÉSUMÉ :

Ce présent travail consiste à étudier le comportement du gonflement du poly(AAm-co-AA) en solution aqueuse. Les matériaux hydrogels ont été préparés par polymérisation radicalaire en solution aqueuse à diverses compositions d'acrylamide (AAm) et d'acide acrylique (AA) ($2.5 < \text{AAm} < 5.0$ g et $0.0 < \text{AA} < 2.5$ g) en utilisant l'APS comme initiateur, le TEMED comme activateur et le glutaraldéhyde comme agent de réticulation à une température de 60 °C pendant 3 heures.

Le matériau copolymère obtenu a été caractérisé par les techniques de caractérisation (IRTF, DRX). Le poids moléculaire de ce matériau a été estimé par des mesures viscosimétriques.

Les principaux résultats expérimentaux de cette étude montrent que le taux de gonflement de ce matériau copolymère dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques (la température, la présence des cations métalliques, le pH du milieu,...). En effet, en présence d'eau distillée seule, le matériau copolymère est capable de retenir entre ses chaînes macromoléculaires plus de 8100% sa masse en eau. Le taux de gonflement augmente avec l'accroissement des valeurs du pH et la température. Par contre l'effet de la présence des cations métalliques dans la solution absorbée entraîne une réduction du taux de gonflement maximal du matériau copolymère au fur et à mesure que la concentration en cations augmente.

Dans l'optique d'une future application de ce matériau dans l'agriculture, une partie de ce travail a été consacrée à l'évaluation de la capacité de rétention de l'eau dans deux sols sableux du sud algérien (région de Ghardaia) pour différentes pourcentages et dispositions du matériau copolymère dans le sol.

Les résultats remarquables de l'étude du taux de gonflement et de la capacité de rétention de l'eau par ce matériau copolymère, donnés par les valeurs du taux de gonflement maximal et les améliorations très intéressantes portées dans les deux sols étudiés, montrent que ce matériau copolymère est un bon agent de rétention de l'eau, et il peut être utilisé dans la protection et la croissance des plantes dans le domaine de l'agriculture.

Mots clés: Polymérisation radicalaire, AAm, AA, gonflement

ABSTRACT:

This work consists in studying the behavior of swelling of poly (AAm-co-AA) in aqueous solution. The hydrogels were prepared by free-radical polymerization in aqueous solution to various compositions of acrylamide (AAm) and acrylic acid (AA) ($2.5 < \text{AAm} < 5.0$ g and $0.0 < \text{AA} < 2.5$ g) using APS as initiator, TEMED as activator and Glutaraldehyde as cross-linking agent at a temperature of 60 °C for 3 hours.

The copolymer material obtained was characterized by the characterization techniques (IRTF, DRX). The molecular weight of this material was estimated by viscosimetric measurements.

The main experimental results of this study show that the degree of swelling of this copolymer material depends on several physico-chemical parameters (temperature, presence of metal cations, pH of the medium, etc.). Indeed, in the presence of distilled water alone, the copolymer material is capable of retaining, between its macromolecular chains, more than 8100% of its water mass. The swelling rate increases with increasing pH values and temperature. On the other hand, the effect of the presence of the metal cations in the absorbed solution causes a reduction in the maximum swelling rate of the copolymer material as the cation concentration increases.

In view of the future application of this material in agriculture, part of this work has been devoted to the assessment of the water retention capacity in two sandy soils of southern Algeria (Ghardaia region) for different percentages and dispositions of the copolymer material in the soil.

The remarkable results of the study of the swelling rate and the water retention capacity of this copolymer material, given by the values of the maximum swelling rate and the very interesting improvements carried out in the two soils studied, show that this Material copolymer is a good water retention agent, and it can be used in the protection and growth of plants in the field of agriculture.

Key words: Radical polymerization, AAm, AA, swelling

ملخص

العمل الحالي هو دراسة سلوك تضخم بوليمار (اكريلاميد-ك-حمض الاكريليك) في محلول مائي. الهلاميات المائية تعد بواسطة البلمرة الراديكالية للأكريلاميد كموثر أساسي و حمض الأكريليك بنسب مولية مختلفة. تبدأ البلمرة من قبل كبريتات الأمونيوم باعتباره المبادر وإضافة عامل مسرع في وجود عامل التشابك الغليتارألدهيد عند درجة حرارة 60 درجة مئوية لمدة 3 ساعات.

ويقدر . الكوبوليمر المتحصل عليه بميزه بالخطوات التالية طيف الأشعة تحت الحمراء لتحويل فوربييه، وحيود الأشعة السينية الوزن الجزيئي لهذه المواد عن طريق قياسات اللزوجة

تبين النتائج التجريبية الرئيسية أن نسبة التضخم لهذا البوليمار الفائق الامتصاص تعتمد على العديد من العوامل الفيزيائية والكيميائية (درجة الحرارة. وجود كاتيونات معدنية و درجة حموضة الوسط...). في الواقع في وجود الماء المقطر فقط البوليمار قادر على الاحتفاظ بين سلاسل الجزيئات بأكثر من 8100٪ وزنه في الماء.

نسبة التضخم تترتفع مع ارتفاع درجة الحرارة و قيم الرقم الهيدروجيني على عكس تأثير وجود الكاتيونات المعدنية في المحلول الممتص التي تحد من معدل الامتصاص الأقصى للبوليمار كلما زاد تركيز الأيونات

في وجهة نظر تطبيق هذه المواد في الزراعة في المستقبل، جزء من هذا العمل خصص لتقييم القدرة على حفظ المياه في

نوعين من التربة الرملية من جنوب الجزائر (منطقة غرداية) مع نسب و مواقع مختلفة لهذا البوليمار

النتائج اللافتة لدراسة درجة التضخم والقدرة على الاحتفاظ بالماء عن طريق هذه المادة البوليميرية تعطى بقيم الحد الأقصى

للتضخم و التحسنات المثيرة للإهتمام المحرزة في كل من نوعين التربة المدروسة ، تبين ان مادة البوليمرات هي عامل جيد

لإحتباس الماء، ويمكن استخدامه في حماية ونمو النباتات في مجال الزراعة

كلمات مفتاحية: البلمرة الراديكالية، أكريلاميد، حمض الأكريليك، تضخم

