

République Algérienne Démocratique et Populaire

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université– Ain Témouchent- Belhadj Bouchaib

جامعة عين تموشنت بلحاج بوشعيب



Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme de Master en : Chimie

Domaine : Sciences de la matière

Spécialité : Chimie macromoléculaire

**Thème:**

**Synthèse et application du polyacrylate de sodium dans les formulations cosmétiques :**

**Etude de la rétention d'eau et effet de texture**

**Présentée par : SOHBI ZOUAOUIA**

**Devant le jury composé de :**

<b>Pr. AZZI Hadjar</b>	<b>Professeur</b>	<b>UAT.B.B</b>	<b>Présidente</b>
<b>Dr. NOUALI Fatiha</b>	<b>MCB</b>	<b>UAT.B.B</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Dr. CHAIBI Wahiba</b>	<b>MCA</b>	<b>UAT.B.B</b>	<b>Encadrante</b>
<b>Dr. BENNABI Lamia</b>	<b>MCA</b>	<b>UAT.B.B</b>	<b>Co-Encadrante</b>

*Année Universitaire 2024/2025*

---

# Remerciement

---

*Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie de la faculté des sciences et technologiques, Département des Sciences de la matière.*

*Je tiens à remercier Dr CHAIBI Wahiba et Dr BENNABI Lamia, maîtres de conférences à l'université Belhadj Bouchaib d'Ain Témouchent pour leurs encadrements.*

*Je tiens à adresser mes remerciements à Madame Pr. AZZI Hadjer Professeur à l'Université Belhadj Bouchaib d'Ain Témouchent pour avoir accepté de juger mon travail en acceptant de présider le jury de ce mémoire.*

*Je tiens à adresser mes remerciements à Madame NOUALI Fatiha Maître de conférences à l'Université Belhadj Bouchaib d'Ain Témouchent pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie également Mme Wahiba et Bahria Techniciennes au laboratoire de chimie pour leur aide à commander les produits chimiques et la verrerie.*

*Nos remerciements s'adressent également tous nos professeurs pour leurs générosités et la grande patience dont ils ont su faire preuve malgré leurs charges académiques et professionnelles.*

*Je tiens à remercier l'ensemble des étudiants du Master de chimie macromoléculaire de l'année (2024/2025)*

*Je tiens à remercier mes collègues de travail et mes responsables.*



---

## DEDICACES

---

*A ma très chère mère*

*Quoi que je fasse ou je dise, Je ne saurais point te remercier  
comme il se doit .ton affection me couvre, ta bienveillance me  
guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de  
force pour affronter les différences obstacles.*

*A mon très cher père*

*Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et  
m'encourager.*

*Que se travail traduit ma gratitude et mon affection.*

*A ma chère amie*

*Aicha Fellah*

*A mes très chers frères Nasr Eddine, Slimane.*

*A mes collègues de Travail*

*A tous les étudiants de Master 2 Chimie 2024/2025*

# Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1

## Chapitre I :Analyse Bibliographique

I- Introduction.....	4
II- Définition d'hydrogels.....	4
III- Classification des hydrogels.....	5
IV- Propriétés des hydrogels.....	14
V- Domaines d'application des hydrogels.....	18
VI- Conclusion.....	20

## Chapitre II :Synthèse et caractérisation

I – Introduction.....	25
II- Partie 1 : Synthèse et caractérisation des hydrogels à base d'acide acrylique par Réticulation chimique.....	25
III- Partie 2: Synthèse d'hydrogel à base d'acide acrylique par réticulation physique en présence de chlorure de calcium CaCl <sub>2</sub> .....	31
IV- Teste insolubilités d'hydrogels synthétisés à différentes solvant.....	34
III- Partie 3 : Synthèse du Nanocomposite polyacide acrylique (PAAc) / TiO <sub>2</sub> .....	35
IV- Caractérisation hydrogels poly acrylamide (PAAm).....	36
V- Conclusion.....	39

## Chapitre III :RESULTATS ET DISCUSSION

I- Introduction.....	41
II- Etude de propriétés de gonflement des hydrogels.....	41
III- Test biologique du composite polyacide acrylique/ TiO <sub>2</sub> .....	48
IV- Conclusion.....	53

## Conclusion Générale

## Liste des figures

Figure I-1 : Schéma représentatif d'un hydrogel.....	4
Figure I-2 :Schéma représentatif de la formation d'un hydrogel chimique et d'un hydrogel physique-...	6
Figure I.3 : Copolymérisation du NIPA avec le GLY amorcée par letétraméthyléthylènediamine.....	7
Figure I-4 : les formules des agents réticulant.....	7
Figure I.5 : Méthode de synthèse des hydrogels par réaction entre groupements fonctionnels [16].....	8
Figure I-6 : réticulation a)chimique b)physique(exemple de liaison hydrogéné)[18].....	9
Figure I-7 : Classification des hydrogels selon leur morphologie[23].....	12
Figure I.8 : Schéma d'un soluté dans un hydrogel.....	15
Figure I-9: Les forces attractives et répulsives.....	17
Figure I-10: Principales applications des hydrogels.....	19
Figures II-1:préparation d'hydrogel polyacide acrylique.....	27
Schéma II-1 :Mécanisme réactionnel d'hydrogelsà base de polyacide acrylique.....	28
Figure II-3 : processus de synthèse des hydrogels poly(AAc-co -AAM).....	29
Schéma II-2 : Structure de l'hydrogel poly(AAM-co-AAc)[9].....	29
Figure II-4 : Photographie des hydrogels formés à l'état gonflé (a) et à l'état sec (b) d'hydrogel Poly (AAc).....	30
Figure II-5 : Photographie des hydrogels formés à l'état gonflé (a) et à l'état sec (b) d'hydrogel Poly (AAc -co-AAM (50/50)).....	30
Figure II-6: Formation d'hydrogel PAAc par association ionique.....	32
Figure II-7 : Photographie d'hydrogel formé par réticulation physique.....	32
Figure II-8 : Variation de la viscosité du PAAc en fonction du temps à différentes concentrations de CaCl <sub>2</sub> .....	33
Figure II-9 : Spectre FTIR du polyacide acrylique (PAAc).....	36
Figure II-10 : Spectre DSC du polyacide acrylique (PAAc).....	37
Figure II-11 : Spectre FTIR poly(AAM-co-AA)(50/50).....	38
Figure II-12 : Spectres FTIR d'hydrogels synthétisés poly (AAc-co-AAM).....	39
Figure III-1 : Gonflement d'un hydrogel.....	42

Figure III- 2 : Variation du taux de gonflement des hydrogels Poly(AAc/AAm) en fonction du monomère acrylamide à température ambiante.....	44
Figure III- 3 : Variation du taux de gonflement des hydrogels Poly(AAc/AAm) (50/50) en fonction du pH à température ambiante.....	45
Figure III-4 : Cinétique de gonflement du poly(AAc-co-AAm) à différente température en fonction du temps.....	46
Figure III- 5 : Variation du taux de gonflement des hydrogels Poly(AAc) , Poly(AAc/AAm) (50/50) et Poly(AAc) réticulé par CaCl <sub>2</sub> à température ambiante.....	47
Figure III-6 : revivification des souches.....	49
Figure III-7 : Etude de l'activité antimicrobienne des composés synthétisés.....	51

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Résumé des différents types d'hydrogels en fonction de leur source et de leurs avantages et désavantages.....	11
Tableau II-1 regroupe les principales Caractéristiques et les structures des monomères et réactifs utilisés.....	26
Tableau II-2 : Tests de solubilité des copolymères synthétisés à T ambiante.....	34
Tableau II- 3: Attribution des différentes bandes de vibration du polyacrylamide.....	36
Tableau III-1 : Etude comparative des hydrogels préparés par différentes méthodes.....	47
Tableau III-2 : Différentes souches utilisés pour les tests antimicrobiens.....	48
Tableau III-3: Comparaison de l' activité antimicrobienne entre le composite et le polymère.....	51

# *Introduction générale*

## Introduction générale :

Depuis le milieu du vingtième siècle, l'évolution des matériaux polymères a connu une croissance remarquable tant sur le plan industriel qu'en termes de recherche [1]

Parmi les différentes classes de matériaux polymères élaborés en chimie macromoléculaire [2], on cite l'intérêt récent et croissant pour les réseaux de polymères réticulés souvent appelés hydrogels intelligents [3].

Les hydrogels polymères superabsorbants représentent une catégorie distincte de matériaux polymères capables de se gonfler. En raison de leur structure de réseau polymère réticulé en trois dimensions, les hydrogels peuvent absorber des quantités disproportionnées de différents fluides d'activation et gonfler en fonction de leurs réticulations chimiques spécifiques composées à la fois d'hydrogène et de liaisons ioniques. En raison de leur polyvalence et de leur pertinence, les hydrogels ont été de plus en plus utilisés dans un large éventail d'applications [4] intéressantes dans de nombreux domaines [5] technologiques, du fait de leurs propriétés « réservoirs » et de leur fonction barrière [6].

Actuellement ces nouveaux développement attirent l'attention des industriels dans différents domaines en particulier biomédicales [9] des hydrogels reçoivent une attention toute particulière (lentilles de contact, culture cellulaire 3D) [10] systèmes à libération contrôlée de médicaments [11,12], tissus biomimétiques...) le domaines médical pour le traitement de certain cancer [13], dans la biotechnologie des hydrogels bactéricides [14] dans les techniques de traitement des eaux polluées par la présence de colorant [15]. Ou des dépolluants (adsorption spécifique de métaux lourds ou de molécules inorganiques [16], également très utilisés dans le domaine des superabsorbants (couches, isolants pour câbles électriques et constructions) [2].

L'objectif de ce présent travail est donc de synthétiser et de caractériser des hydrogels à base de l'acide acrylique par deux méthodes physiques en présence de  $\text{CaCl}_2$  et chimiques en présence du bis-acrylamide comme un agent réticulant et étudier le taux de gonflement.

La synthèse de polyacide acrylique (PAA) et suivie de l'incorporation de l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) permet de concevoir de nanocomposite aux propriétés antibactériennes renforcées.

La combinaison du PAA et du  $\text{TiO}_2$  dans une matrice nanostructurée offre ainsi un matériau prometteur pour le développement d'agents antibactériens efficaces, notamment dans les domaines médical, environnemental et de l'emballage actif.

Ce mémoire se divise en trois principales parties :

- Dans la première partie, une analyse bibliographique sur les hydrogels est développée.
- La seconde partie est consacrée à la synthèse et la caractérisation des hydrogels de poly(acide acrylique) et poly(AA-co-AAm) par différentes techniques (FTIR, DSC). Suivi par la synthèse de nanocomposite poly(acide acrylique) incorporé par TiO<sub>2</sub>.
- La troisième partie consiste l'étude des propriétés de gonflement des hydrogels à différents paramètres tels que : le temps et le pH ...

L'association de TiO<sub>2</sub> à des hydrogels permet ainsi de développer des systèmes hybrides intelligents capables de limiter l'accroissement des bactéries, tout en maintenant des caractéristiques physico-chimiques favorables pour des applications biomédicales et environnementales.

Enfin, nous terminons ce manuscrit par une conclusion générale qui récapitulera les principaux résultats.

### **Références Bibliographiques :**

- [1] M me BENAYAD Mouna, Elaboration et caractérisation de réseaux de polymères interpénétrés à base de monomères acryliques: HEMA et acide acrylique (2018)
- [2] Guillaume Miquelard-Garnier., Synthèse et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes., Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2007)
- [3] Mostafa Mahinroosta et al., Hydrogels as intelligent materials: A brief review of synthesis, properties and applications., Materials Today Chemistry 8, 42-55 (2018)
- [4] Ganji F, Vasheghani-Farahani S, Vasheghani-Farahani ., Theoretical description of hydrogel swelling: a review. Iran Polym Journal , 19(5):375–398 (2010)
- [5] Zhao C, Shengqiang N, Min T, Shudong ., Polymeric pH-sensitive membranes a review. Progress in Polymer Science 36(11):1499-1520(2011)
- [6] Mahon et al., Swelling performance of sodium polyacrylate and poly(acrylamide-co-acrylic acid) potassium salt., Applied Sciences 2:117 (2020)
- [7] GANCHEVA Teodora Plamenova., Synthèse et caractérisation d'hydrogels macroporeux contenant des nanoparticules pour des procédés catalytiques hétérogènes en écoulement continu. Université de Montréal (2018)
- [8] Hoffman, A. S. Hydrogels for biomedical applications. Adv. Drug Deliv. Rev. 54, 3–12 (2002).

- [9] Anaïs Chalard.,Supramolecular gels: synthesis, self-assembly, biocompatibility and application as scaffold for neuronal cell culture., Université Toulouse 3 - Paul Sabatier. (2019).
- [10]Elise Demange et al .,Survival of Cord Blood Haematopoietic Stem Cells in a Hyaluronan Hydrogel for Ex Vivo Biomimicry.,JOURNAL OF TISSUE ENGINEERING AND REGENERATIVE MEDICINE (2012).
- [11]K.Wang et X.Xu: Synthesis and characterization of poly(methoxyl et hylene glycol-caprolactone-co-methacrylic acid –co-(ethylene glycol)methyl et hermethacrylate) pH-sensitive hydrogel for delivery of dexamethasone ,International Journal of pharmaceutics, 9,11054 (2010)
- [12] J.Berger et al .,structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications European Journal of pharmaceutics ,57,35-52(2004).
- [13] Séverine MOLLARD., Relargage de chimiothérapies par un hydrogel biocompatible résorbable.,UNIVERSITE DE LIMOGES(2011).
- [14] Melle LOUZRI FATMA., Synthèse et caractérisation d’hydrogels a base d’acide acrylique .,université des sciences et de la technologie houari boumedienne(2009).
- [15] BENDAHEMA Yasmina Houda., Etude de la Rétention des Colorants par des Réseaux de Polymères Acryliques., Université Abou- BekerBelkaid – Tlemcen .,(2019).
- [16] M. BOUCHERDOUD Ahmed ., Préparation de supports adsorbants par encapsulation pour le traitement des eaux.,Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem .(2019).

***Chapitre I :***  
***Analyse Bibliographique***

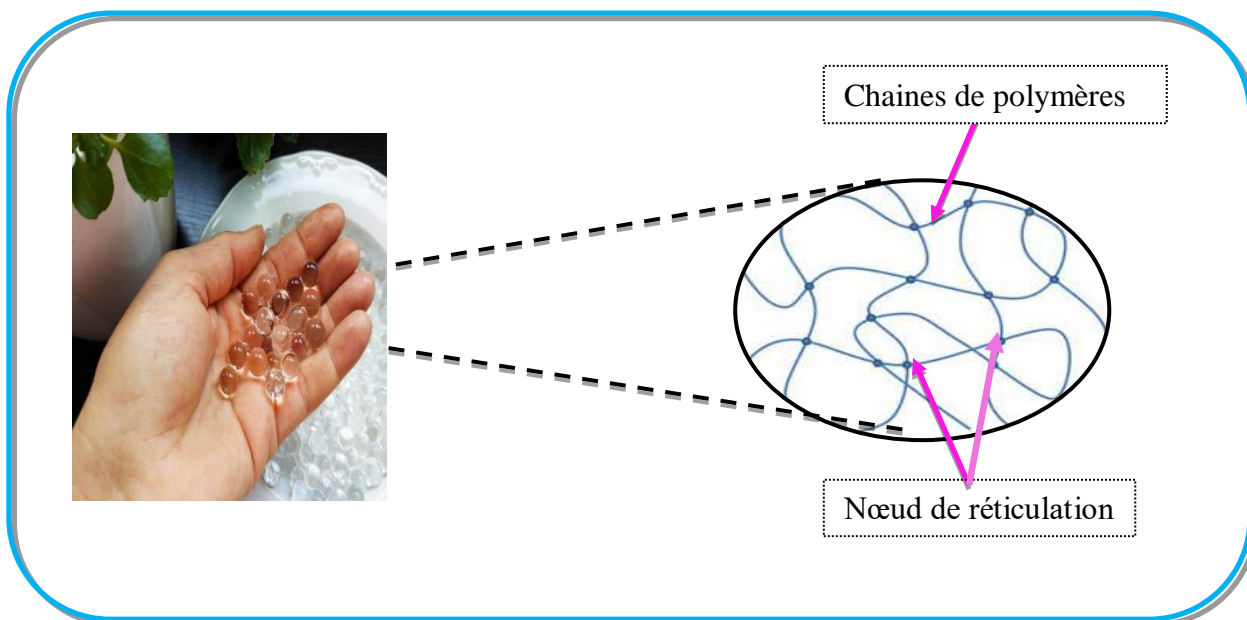
**I- Introduction :**

Un hydrogel est un matériau polymère capable d'absorber une quantité importante d'eau tout en conservant une structure semblable à un gel. Cette capacité est due à la présence d'un réseau tridimensionnel 3D de macromolécules hydrophiles, qui lui permet de retenir l'eau sans se dissoudre

**II- Définition d'hydrogels :**

L'hydrogel est un type particulier de gel [1], formé par des réseaux réticulés tridimensionnels (3D) de chaînes polymères qui peuvent absorber et contenir une quantité importante de fluides de l'atmosphère voisine [2-3], jusqu'à 10 à 20% à des milliers de fois leurs poids à l'état sec dans les espaces interstitiels entre les chaînes [4].

Le principal avantage de l'hydrogel est qu'il peut être simplement moulé sous n'importe quelle forme et taille. Ils peuvent absorber sans se dissoudre et tout en maintenant leur structure [5] ce qui en fait d'excellents absorbants. Cette propriété s'est manifestée en raison de la présence de groupes hydrophiles comme  $-OH$ ,  $-CONH$ ,  $-CONH_2$  et  $-SO_3H$  présents dans la structure polymère[6].



**Figure I-1 :** Schéma représentatif d'un hydrogel

**III- Classification des hydrogels :**

La classification des gels est complexe et peut se faire en considérant divers critères :

***III-1. Selon la composition polymérique******1.1. Hydrogels homopolymères***

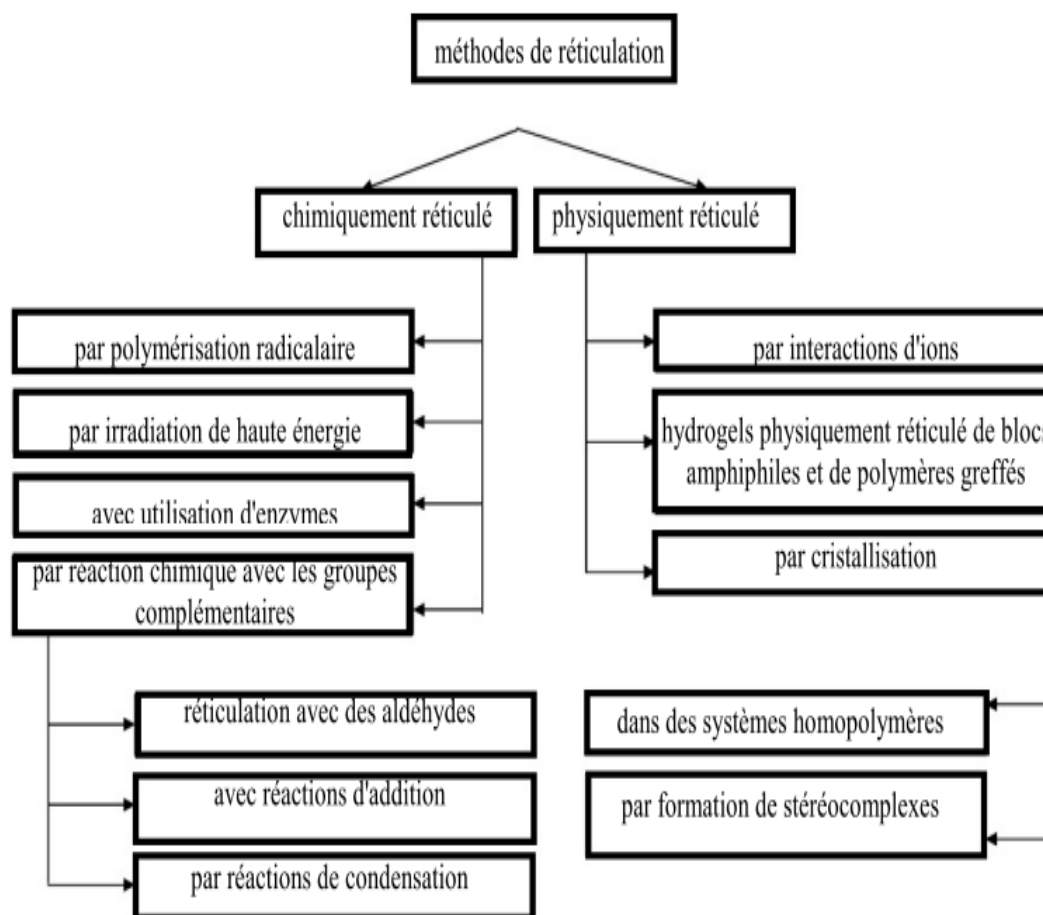
Les hydrogels homopolymères se réfèrent à un réseau polymère dérivé d'une seule espèce de monomère, qui est une unité structurale de base comprenant tout réseau polymère [9]. Les homopolymères peuvent avoir une structure squelettique réticulée selon la nature du monomère et la technique de polymérisation, un des le moyen le plus efficace est la réticulation photo-induite.

***1.2. Hydrogels de copolymère***

Les hydrogels copolymères sont constitués de deux ou plusieurs espèces de monomères différentes avec au moins un composant hydrophile [10] pour exprimer sa biodégradable, bio-érodable et bio-absorbable la nature [11].

***III-2.Selon leur mode de réticulation***

La structure tridimensionnelle se maintient grâce aux réticulations qui empêchent les hydrogels de se dissoudre malgré l'absorption de la quantité suffisante de fluides .ces réticulation sont généralement classés en deux types illustrées par le Schéma I-2.



**Figure I-2 :** Schéma représentatif de la formation d'un hydrogel chimique et d'un hydrogel physique

### 2.1. Hydrogels chimique :

Lorsque des liaisons covalentes se produisent au milieu de diverses chaînes polymères, il se produit un développement d'hydrogels réticulés chimiquement [12-13]

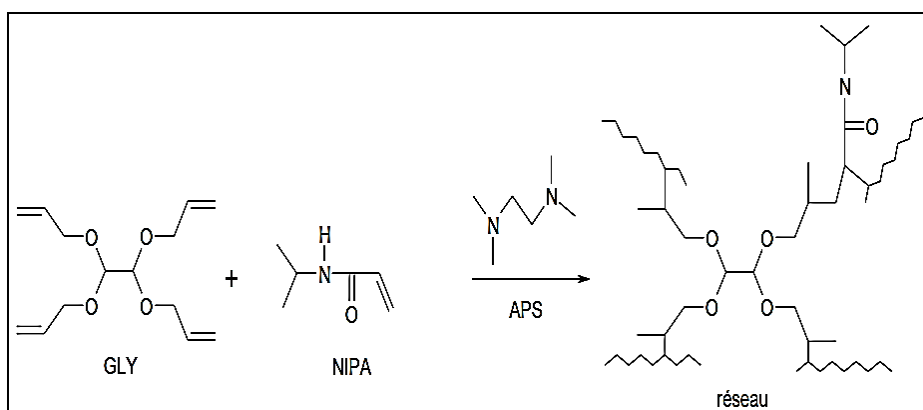
Les nœuds de réticulation du réseau ont un caractère permanent et ne dépendent pas de facteurs extérieurs (température, pH, concentration, déformation mécanique...). Il existe de méthodes principales de préparation des gels. L'une consiste en une polymérisation multifonctionnelle, l'autre par polymérisation d'un monomère ou deux monomères en présence d'un réticulant qui, assure le pontage entre ses chaînes.

La présence de groupes fonctionnels comme des  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  sur la chaîne polymère peuvent être utilisés pour former des liaisons covalentes entre les chaînes polymères par réactions complémentaires entre amine / acide carboxylique, isocyanate / OH ou  $NH_2$ . Du fait

de l'existence de ces liaisons covalentes entre chaînes, les matériaux formés sont donc insolubles quel que soit le solvant.

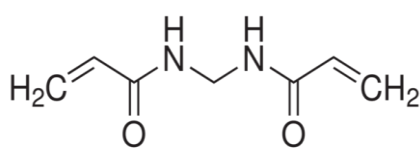
**a) La polymérisation en chaîne (ou polyaddition) :**

Il s'agit de réactions de copolymérisation en présence d'une quantité faible d'un monomère plurifonctionnel, ou de polymérisation de macromonomères plurifonctionnels.

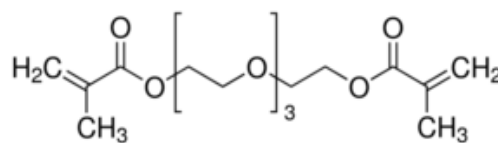


**Figure I.3 :** Copolymérisation du NIPAA avec le GLY amorcée par le tétraméthyléthylènediamine

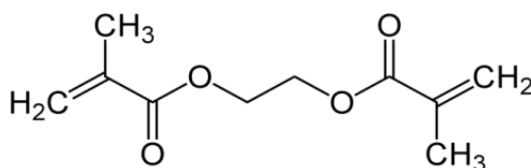
Les agents réticulant sont des composés multifonctionnels (di-,tri-, et tétra- fonctionnel) et dont les plus couramment utilisés sont [14-15] :



**N,N' –méthylènebisacrylamide (NMBAA)**



**Tétraéthylèneglycoldiméthacrylate (TEGDMA)**

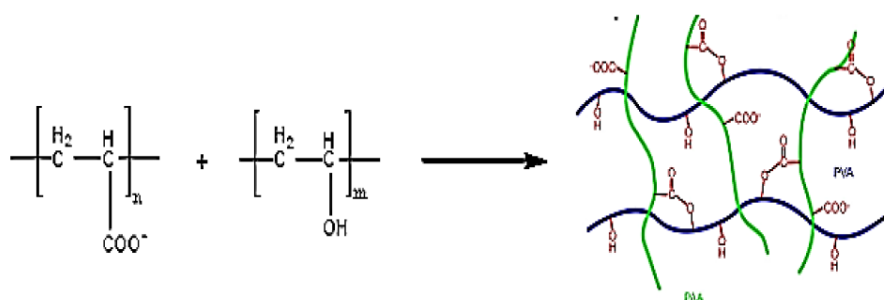


**Ethylène glycol di méthacrylate (EGD)**

**Figure I-4 :** les formules des agents réticulant

**b)- Réticulation par réaction de polycondensation :**

La réticulation chimique peut aussi avoir lieu par interaction entre les groupements fonctionnels des polymères, par variation de pH ou de la force ionique. Lu et al. [16] ont utilisé poly vinyle alcool avec poly acide acrylique par variation de pH il se forme un réseau tridimensionnel de chaînes réticulées chimiquement entre elles (figure I.8).



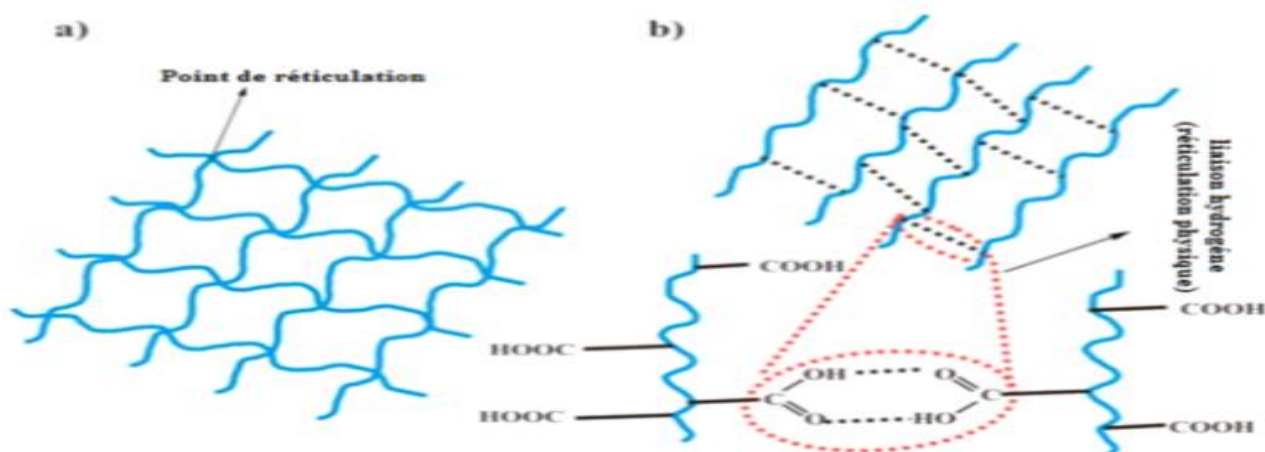
**Figure I.5 :** Méthode de synthèse des hydrogels par réaction entre groupements fonctionnels [16].

**2.2.Hydrogel physique :**

Contrairement aux hydrogels précédents, Les hydrogels physiques [17] appelés aussi réversibles occupent une place très importante en raison de la grande facilité de mise en œuvre sans avoir besoin d'utiliser un agent réticulant [18].

Dans ce cas, les chaînes macromoléculaire sont connectées entre elle par des nœuds de réticulation non –permanents, d'où leur réversibilité sont des association intermoléculaires dues à des liaisons faibles tel que (Interactions hydrophobiques, Dipôle/dipôle, forces de Van der Waals, Liaisons hydrogène Interactions de type colloïdales)[19]. (Figure I-4)

Les hydrogels physiquement réticulés ont connu à leur tour un essor considérable surtout les applications biotechnologiques .Toutefois les liaisons mises en jeu dans ces hydrogels, pouvant être rompues et reformées en fonction des paramètres externes (température, pH,.), font que ces gels ont une tenue mécanique généralement moindre en comparaison avec les hydrogels chimiques[20].



**Figure I-6** : réticulation a)chimique b)physique(exemple de liaison hydrogéné)[18].

### III-3 selon l'origine des polymères utilisés pour leur élaboration

Les hydrogels peuvent être classés en fonction de la source, il peut être divisé en naturel, synthétique et hybride ou semi-synthétique [21]

#### a) Hydrogels à base de polymères Naturels (bio polymères)

Le terme biopolymères est utilisé pour désigner deux réalités distinctes : l'origine de la ressource (biosourcé) et la gestion de la fin de vie (biodégradable et compostable) [22]

Les polymères naturels issus de source végétale, animale ou encore de bactéries, sont appelés hydrogels naturels [13] ont des applications pharmaceutiques, biomédicales et sont encouragées en raison de leurs caractéristiques intéressantes telles que leur non toxicité, leur biocompatibilité, leur biodégradabilité et de leur bon marché [23]

#### b) Les hydrogels à base de polymères Synthétiques

Les polymères synthétiques issus de la pétrochimie, tels que le poly (éthylène glycol), poly(acrylamide) [24] dérivés de l'acide acrylique et méthacrylique [25] ont d'excellentes caractéristiques en termes de poids moléculaire, de dégradation et de propriétés mécaniques, avec l'avantage d'avoir des profils de propriétés sur mesure pour des applications spécifiques, présentant une large utilisation en raison de leur contrôlabilité, reproductibilité. En plus de leurs meilleures propriétés mécaniques présentent l'avantage d'être moins réactifs que les hydrogels naturels [17]. Les hydrogels d'origine synthétique peuvent être fabriqués grâce à une grande variété de monomères synthétiques, ils peuvent présenter un caractère hydrophile ou hydrophobe et ne sont donc pas forcément solubles dans l'eau.

**c) *Hydrogels mixte (hybride):***

Appelé aussi : Hydrogel polymérique interpénétré multipolymère (IPN) . Les hydrogels de bio polymères ou de polymères synthétiques précédemment décrits, présentent parfois des limitations pour une application donnée afin de pallier aux défauts de chacun et d'associer leurs propriétés intéressantes, les biomatériaux de dernière génération sont, le plus souvent, formés par l'association de ces deux types de matériaux [26].

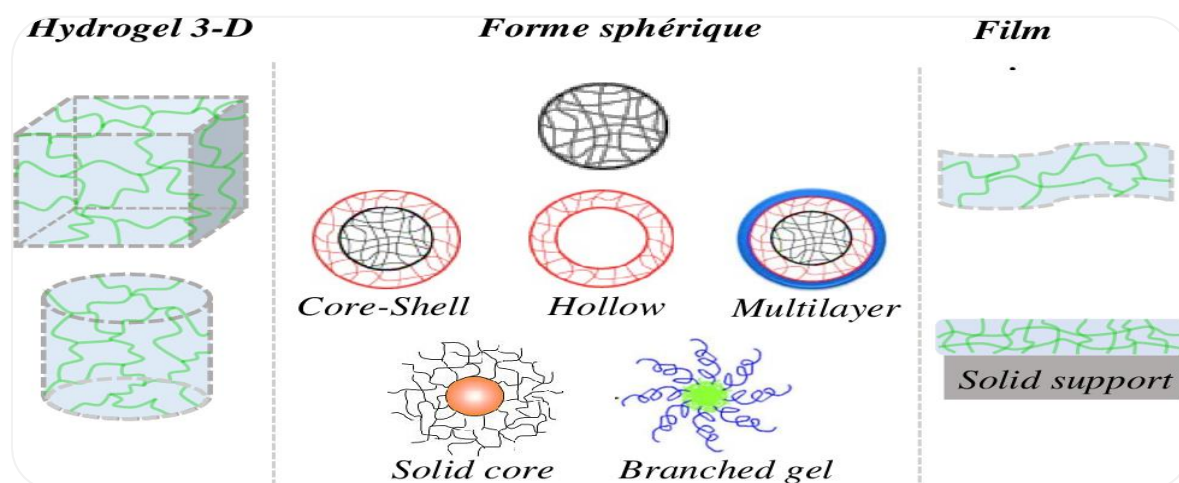
Ces biomatériaux peuvent contenir généralement un mélange de polymères synthétiques (pour leur fonctionnalité) et naturels (pour leur biocompatibilité et biodégradabilité). Leur voie d'élaboration correspond soit à la formation de co-réseaux par polymérisations radicalaire, soit à la formation de réseaux interpénétrés ou semi-interpénétrés de polymères [27].

Tableau I.1. Résumé des différents types d'hydrogels en fonction de leur source et de leurs avantages et désavantages.

Type d'hydrogel	Exemples	Avantages	Désavantages
<b>Naturel</b>	Algues, algues brunes, polysaccharides, collagène, gélatine, fibrine	Excellente biocompatibilité.	1. Mauvaise résistance mécanique.
<b>Synthétique</b>	Polyacrylamide, polyéthylène glycol, acide hyaluronique.	Longue durée de conservation. Plus facilement modifiable qu'hydrogels naturels. Résistance et capacité pour la teneur en eau que les hydrogels naturels.	. Taux de dégradation plus lents par rapport aux naturels hydrogels.
<b>Hybride</b>	Hydroxyapatite Nanoparticules + polyéthylène glycol matrice, tétra hydroxyle PEG acrylate + thiol peptide.	- Combine structure et organisation des deux synthétique et naturel molécules. - Des propriétés physiques, électriques et chimique hautement modifiables pour répondre aux besoins d'une étude. - Améliorer la force mécanique	Long terme non concluant la biocompatibilité, nanotoxicité, et force mécanique.

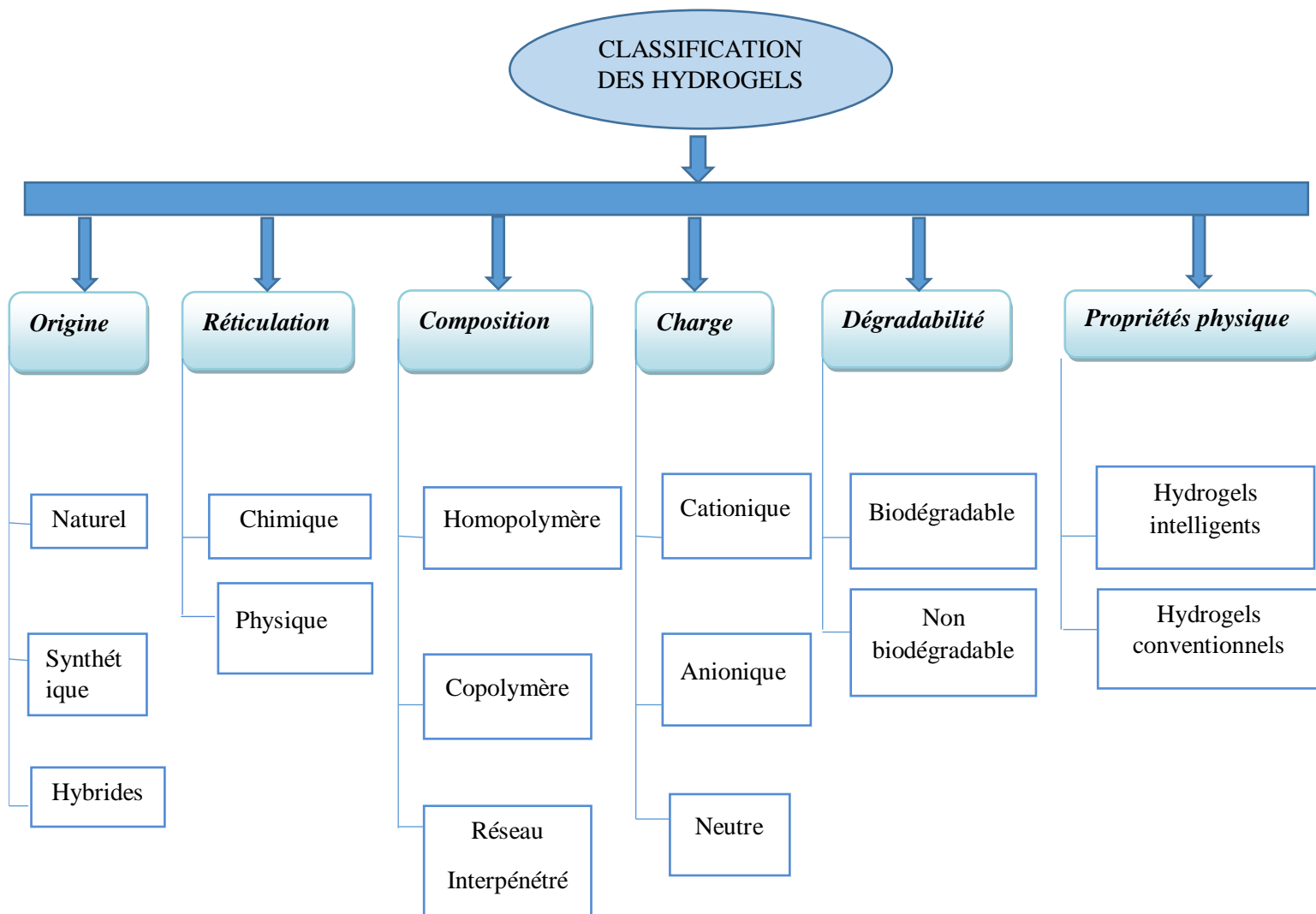
**III-4 Selon leur morphologie**

Les hydrogels peuvent être classés en trois formats génériques (Figure I-7) : hydrogel 3-D, forme sphérique, et film mince. Les hydrogels 3-D prennent la forme du contenant dans lequel le sol est coulé avant la gélification [13]



**Figure I-7** : Classification des hydrogels selon leur morphologie[23]

Un schéma récapitulatif des différentes classifications décrites dans ce chapitre ainsi que d'autres que nous n'avons pas développées sont présentées en schéma



**IV-Propriétés des hydrogels**

Comme la propriété la plus importante des hydrogels est leur capacité d'absorption de l'eau leurs propriétés mécaniques, leurs propriétés de surface et leurs comportements aux interfaces biologiques, sont tous une conséquence directe de la quantité et de la nature de l'eau emmagasinée dans l'hydrogel [2].

**a) Propriétés de gonflement [28] :**

Une autre propriété très importante d'un hydrogel est le gonflement, déterminé comme la quantité d'eau retenue dans le réseau 3D. Les propriétés de gonflement de l'hydrogel sont influencées par de nombreux facteurs tels que la densité de réticulation, la nature de l'agent réticulant, le caractère neutre ou chargé du polymère, la méthode de réticulation, les techniques de séchage et d'autres facteurs environnementaux comme le pH, la température et la force ionique.

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

$$Q_{eq} = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (\text{equation (I-1)})$$

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

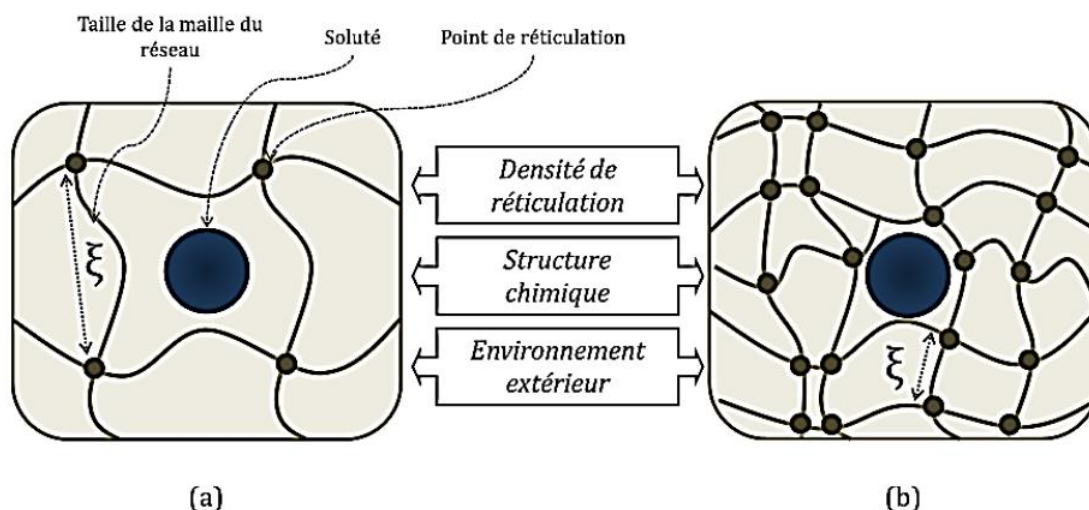
**b) Taux de réticulation**

La structure réticulée des hydrogels est caractérisée par les noeuds de réticulation formés à partir de liaisons chimiques fortes (comme les liaisons covalentes et ioniques), d'enchevêtrements physiques permanents ou temporaires et d'interactions faibles (telles que des liaisons hydrogène) [29,30].

Un taux d'agent réticulant élevé conduit à une structure rigide, empêchant ainsi la mobilité des chaînes polymériques et par conséquent diminue le gonflement de l'hydrogel [19-21-23].

c) *Porosité :*

De nombreuses applications sont basées sur la diffusion de soluté dans un hydrogel. La porosité du gel (taille des pores du réseau) et les paramètres qui affectent la diffusion d'un soluté dans le gel sont donc des caractéristiques importantes à déterminer. Les chaînes de polymères bloquent ou retardent le mouvement des solutés en réduisant le volume libre moyen disponible, [31].



**Figure I.8 :** Schéma d'un soluté dans un hydrogel : **(a)** La taille du soluté est petite par rapport à la maille du réseau, il peut diffuser librement. **(b)** Le soluté a une taille de l'ordre de la taille de maille du réseau, il est piégé par les polymères.

La porosité du gel peut être "réglée" en jouant sur différents paramètres tels que la densité de réticulation, la structure chimique du polymère et l'environnement extérieur (pH, température, force ionique etc...).

d) **Propriétés mécaniques [32] :**

Les propriétés mécaniques d'un hydrogel sont très importantes pour le choix du matériau à utiliser au regard d'une application. Pour mieux comprendre le comportement mécanique des hydrogels, on utilise les théories d'élasticité et viscoélasticité basées sur la réponse temporelle du gel soumis à une contrainte. On peut distinguer les gels mous, comme les élastomères. Les gels plus rigides possèdent des modules d'Young supérieurs : ils sont moins déformables et peuvent se casser lorsque la contrainte dépasse une contrainte seuil de rupture.

La rigidité d'un polymère réticulé provient essentiellement de la densité de réticulation et de l'énergie des liaisons. On peut également augmenter la densité de réticulation d'un gel en augmentant la quantité d'agent réticulant ou la concentration en polymère [33].

Les conditions de formation de l'hydrogel telles que le temps de réaction, la température, la quantité et le type de solvant influent sur la structure finale du gel et peuvent également affecter les propriétés mécaniques du gel. Par exemple, lorsque le temps de réaction avec l'agent réticulant est court, la densité de points de réticulation sera faible et le gel sera moins rigide. Enfin, le degré de gonflement d'un réseau d'hydrogel est intimement lié à sa résistance mécanique : plus il est gonflé d'eau, plus la densité de réticulation est faible.

#### *e) La structure chimique*

Le taux de gonflement des hydrogels comportant des groupements hydrophiles tels que -OH, -COOH et -CONH<sub>2</sub>, est plus important comparé à celui des hydrogels ayant des groupements hydrophobes [21]. Les propriétés des hydrogels dépendent étroitement de leur structure chimique, en particulier de la nature des groupes fonctionnels, du degré de réticulation et de la configuration tridimensionnelle du réseau polymère. Par exemple, les hydrogels à base de polyacide acrylique (PAAc), riches en groupes carboxyliques hydrophiles, présentent une forte capacité de gonflement grâce à la formation de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau [34]. Le taux de réticulation, contrôlé par la quantité d'agent réticulant, influence directement la densité du réseau : un réseau faiblement réticulé permet une plus grande absorption d'eau, tandis qu'un réseau plus dense la limite [35]. En outre, la copolymérisation de l'AAc avec d'autres monomères tels que l'acrylamide (AAm) permet de moduler les propriétés mécaniques et la sensibilité aux stimuli environnementaux [36]. Ces caractéristiques sont particulièrement importantes dans les applications biomédicales, où les hydrogels peuvent être conçus pour répondre à des stimuli spécifiques [37]. Par ailleurs, la structure chimique du réseau influence également l'activité antimicrobienne lorsque des agents bioactifs ou des nanoparticules, tels que TiO<sub>2</sub>, sont intégrés dans la matrice polymère [38], permettant ainsi de développer des matériaux multifonctionnels adaptés à la cicatrisation ou à la désinfection.

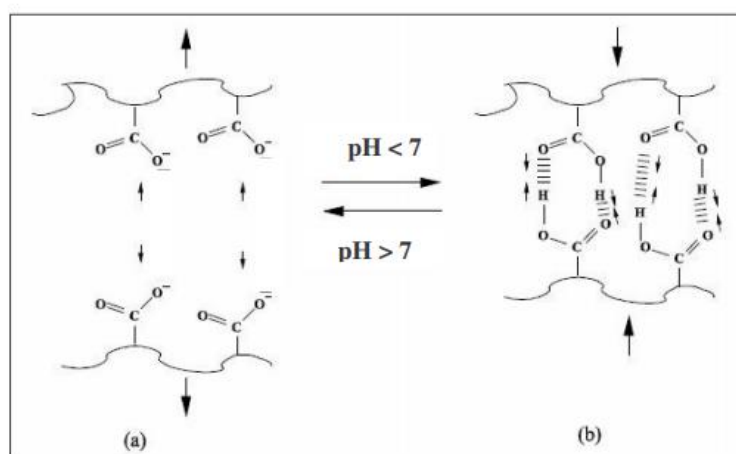
*f) Sensibilités aux stimuli environnementaux*

Les hydrogels sont généralement utilisés pour protéger les molécules bioactives d'un environnement hostile, c'est-à-dire, présence d'enzymes ou variation du pH de l'organisme, ils peuvent libérer ces molécules par simple réponse à des stimuli physiques ou chimiques [39]. Aujourd'hui, une nouvelle classe d'hydrogels, capable de réagir aux différents stimulants environnementaux, d'origine physique ou chimique :

- ✓ **Les stimuli physiques** incluent principalement la température, mais également le champ électrique, la lumière, la pression, le son ou le champ magnétique [40].
- ✓ **Les stimuli chimiques** ou biochimiques comprennent le pH et force ionique du milieu gonflant) connaissent des changements inattendus dans leurs actions de croissance, leur structure de réseau, leur résistance mécanique et leur perméabilité.

*d) Sensibilité des hydrogels aux variations du pH :*

Les hydrogels sensibles à la variation de pH contiennent des groupements acides tels que les groupements carboxyliques (Figure I-9), des groupements basiques tels que les amines, qui libèrent, ou captent des protons en fonction du pH de l'environnement. Les anioniques, dans lesquels les groupes pendants peuvent être des groupes carboxyliques, ou les cationiques dans lesquels des groupes pendants peuvent être des amines. Les hydrogels poly électrolytes présentent de grandes différences dans les propriétés de gonflement, en fonction du pH de l'environnement. Les groupes acides et basiques des hydrogels subissent une ionisation qui entraîne le gonflement qui résulte de la répulsion électrostatique entre les groupes ioniques formés.



**Figure I-9:** Les forces attractives et répulsives

*e) Sensibilité des hydrogels à la température*

Le comportement des hydrogels thermosensibles [26] dépend de leurs structures chimiques. Les hydrogels possédant majoritairement des groupements hydrophiles gonflent plus avec la température comparativement à ceux contenant des motifs monomères substitués par des groupements alkyles (groupements hydrophobes). La thermosensibilité peut également se manifester de manière positive, où une augmentation de température mènera à une augmentation du volume. Les copolymères d'acide acrylique (AAc) et d'acrylamide (AAM) possèdent ce type de comportement. Ces hydrogels ont été utilisés dans des applications nombreuses tels que, les membranes de séparation, absorbant et matériaux pour les systèmes de libération de médicaments [41].

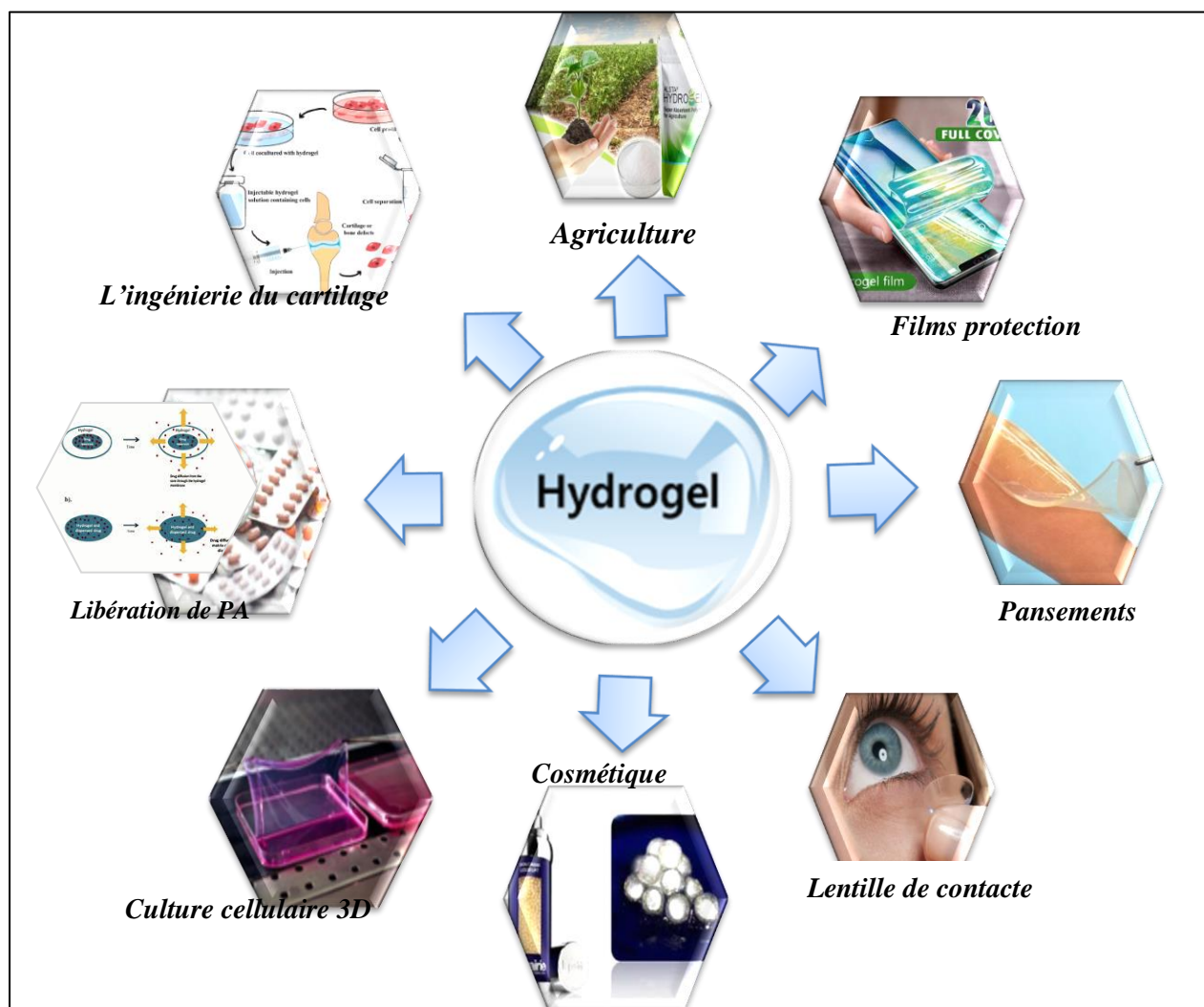
**Caractéristiques techniques des hydrogels**

Les caractéristiques techniques des hydrogels sont répertoriées comme suit :

- Stabilité et constance maximales dans un environnement gonflant et pendant le stockage.
- Capacité d'absorption maximale (gonflement à l'équilibre maximum) dans la saumure.
- Taux d'absorption, granulométrie et porosité préférés.
- pH neutre, incolore, inodore et absolument non toxique.
- Stabilité photoélectrique, faible teneur soluble et monomère résiduel et prix bas.
- Capacité de remouillage (si nécessaire).

**V- Domaines d'application des hydrogels**

Du à leur différentes propriétés (gonflement, thermo- sensibilité et pH- sensibilité) [20] .Les hydrogels Ont une très grandes attention significative en raison de leur intérêt exceptionnel dans une importante variété d'application [42] différents domaines tels que Médicales [43], biomédicales et pharmaceutique [44] cosmétique, agriculture, agroalimentaire [45], etc.....



**Figure I-10:** Principales applications des hydrogels

### *V-1 Domaine pharmaceutique*

Bien que les hydrogels aient différents domaines d'application comme nous venons de le citer ci-dessus, il semble que leur utilisation dans les domaines de la médecine et la pharmacie est le plus réussi. Plus de 30 années de recherches dans ce domaine ont abouti à l'utilisation des hydrogels comme lentilles de contact souples, pansements, systèmes de libération contrôlée de médicaments [46].

Les hydrogels obtenus à partir de monomère méthacrylamide N-substitués, d'acide acrylique ou méthacrylique, permet d'administrer des médicaments à base de peptides et de protéines de manière spécifique dans un site et plus particulièrement dans le colon. Cet hydrogel va protéger le médicament contre l'environnement acide de l'estomac, puis gonfler à une vitesse réglée chimiquement dans l'environnement de l'intestin grêle qui possède un pH plus élevé pour être ensuite dégradé dans le colon par des enzymes et, plus précisément, par des azoréductases[47].

**V-2 *Domaine biomédical***

- L'hydrogel poly (hydroxy éthyle méthacrylate) a été utilisé dans la chirurgie reconstructive du tissu du cartilage nasal et dans le développement d'un pancréas artificiel et d'une cornée artificielle. Ce gel, par sa structure macroporeuse, peut retenir une grande quantité d'eau, ce qui permet aux cellules dans la matrice de croître [48].
- Les hydrogels ont différentes applications intéressantes dans le domaine de l'ingénierie tissulaire du fait, de leurs biocompatibilité, haute porosité et hydrophilie[13- 49].A titre d'exemple, les films d'alginate de calcium gélifié [50] sont utilisés comme matrices pour la régénération osseuse guidée (encapsulation des cellules vivantes).

**V-3 *Cosmétique***

On utilise aussi beaucoup les hydrogels dans le domaine de la cosmétique. Ils permettent d'encapsuler des ingrédients cosmétiques actifs et de les libérer de façon contrôlée, grâce à un stimulus extérieur comme une variation de pH par exemple. De plus, les actifs piégés dans l'hydrogel sont protégés de l'environnement extérieur pouvant éventuellement les dégrader. Les propriétés mécaniques des hydrogels confèrent aux formulations une stabilité et une résistance utiles pour le stockage pendant plusieurs mois, voire plusieurs années, dans un flacon soumis éventuellement à des contraintes et des chocs (transport).

**V-4 *Autre applications***

Les hydrogels sont à la base d'un large spectre d'application dans de nombreux domaines technologique, du fait de leurs propriétés réservoirs et de leur fonction barrière. Ils ont connu un développement croissant dans de nombreux domaines technologiques telle que les techniques séparatives entant que tamis moléculaire (électrophorèse, chromatographie d'exclusion stérique, agriculture (fertilisants), l'emballage alimentaire (agent de contrôle de l'humidité), la câblerie électrique et optique en tant qu'agent d'étanchéité, les produits hygiénique (couche bébés..). En plus dans les applications non médicales, les hydrogels peuvent être utilisés pour l'immobilisation des microorganismes pour le traitement des eaux usées.

**VI- *Conclusion :***

La première partie bibliographique nous a conduit à exposer diverses notions concernant les hydrogels en précisant leur structure, leur classification, leurs caractéristiques, ainsi que les secteurs dans lesquels ils sont utilisés. Nous proposons ensuite un aperçu succinct des diverses techniques de synthèse des hydrogels.

Dans le cadre de notre recherche, nous avons principalement étudié la préparation des hydrogels dérivés de l'acide acrylique et de l'acrylamide via les techniques de réticulation physique et chimique.

**Références bibliographiques:**

[1] Alan H. Muhr and John M. V., Blanshard Food Science Laboratories, Department of Applied Biochemistry and Food Science, Nottingham University, Sutton Bonington, Loughborough, Leicestershire, UK, POLYMER, Vol 23 (1982).

[2] Kokkarachedu Varaprasad et al ., A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications., Materials Science and Engineering C 79, 958–971 (2017) .

[3] Jenifer Joseph et al ., 3D Printing Technology of Polymer Composites and Hydrogels for Artificial Skin Tissue Implementations., Polymer Nanocomposites in Biomedical Engineering pp 205-23 (2019).

[4] Muhammad Yar et al., Triethylorthoformate mediated a novel crosslinking method for the preparation of hydrogels for tissue engineering applications: Characterization and in vitro cytocompatibility analysis., Materials Science and Engineering C, 56:154-64. (2015) .

[5] Marguerite Rinaudo., Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials., Polymer International., 57:397–430 (2008) .

[6] Lewis D. Blackman et al., Chemical Society Reviews., An introduction to zwitterionic polymer behavior and applications in solution and at surfaces ., (2019).

[7] Sarada Prasanna Mallick., Strategies toward development of biodegradable hydrogels for biomedical applications, Polymer-Plastics Technology and Materials ., (2020)

[8] BRADAI Masika., synthèse et étude physico-chimique de nouveaux polyelectrolytes à base d'hydrogels de poly (styrene sulfonate de sodium-réticulé- Tetraethylene glycol diméthacrylate, université d'Oran Ahmed Ben Bella (2018)

[9] Takashi Iizawa et al., Synthesis of porous poly(N-isopropylacrylamide) gel beads by sedimentation polymerization and their morphology, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 104, 842–850 (2007).

[10] Enas M. Ahmed., Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review, Journal of Advanced Research, 2090-1232 Production and hosting by Elsevier B.V. on behalf of Cairo University (2013).

- [11] Monica Boffito et al., Thermosensitive Block Copolymer Hydrogels Based on Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) and Polyethylene Glycol for Biomedical Applications: State of the Art and Future Perspectives. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 103(3):1276-90 (2015).
- [12] Jingwen ZHAO., Structure et propriétés des hydrogels à réticulation chimique et physique, Université de recherche Paris Sciences et Lettres, (2018).
- [13] Allan S. Hoffman ., Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64 ,18–23(2012).
- [14] N.A. Peppas , W. Leobandung, *Rev. J. Biomater. Sci. Polym. Edn*, 15, 125-144, (2004)
- [15] DRIA ZAKIA ., synthèse d'une série d'hydrogels a base d'acrylate caractérisation et cinétique de gonflement , UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE « HOUARI BOUMEDIENE (2010).
- [16] Y. Lu : Poly (vinylalcohol /poly(acrylicacid) hydrogel coatings for improving electrode-neural tissue interface, *Biomaterials*, 30, 4143-4151 (2009).
- [17] A.M. Lowman, N.A. Peppas, *Encyclopedia of controlled Drug Delivery*, ed. E. Mathiowitz, New York : Wiley , 397-418, (1999).
- [18] Rizwan M., Yahya R., Hassan A., Yar M., A. Zazhari A. D., Material Selection and Applications, *Polymers* 9, 137-174) (2017)
- [19] BOUMALAHA HANANE., élaboration de matériaux composites polymères superabsorbants/additifs et étude leurs performances, pour une application dans les produits d'hygiène., Université des sciences de la technologie Houari Boumediene . (2019)
- [20] BOUNABI Leila ., synthèse et caractérisation d'hydrogels application dans la libération contrôlée de principes actifs , Université des Sciences et de la technologie Houari Boumediene ,(2018)
- [21] S.H. Aswathy ., U. Narendrakumar., I. Manjubala ., Commercial hydrogels for biomedical applications., jubala) ., journal homepage ,(2020).
- [22] H. Mittal, S. Sinha Ray , M. Okamoto., Recent Progress On the Design and Applications of polysaccharide-Based Graft Copolymer Hydrogels as Absorbents for Waste Water Purification *Macromol. Journal of Materials Engineering* , 301, 496-522 (2016)
- [23] Anam Ahsan et al., An overview of hydrogels and their role in transdermal drug delivery , *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials.*, (2020).
- [24] J. Krstic et al In vitro silver ion release kinetics from nanosilver/poly(vinyl alcohol) hydrogels synthesized by gamma irradiation. *Journal of applied polymer Science*, 131, 40321-40335 (2014).

- [25] AmirsalarKhandan et al.,Hydrogels: Types, structure, properties, and applications, Bentham Science Publishers |,Pp. 143-169 (27) (2017)
- [26] H.Ferfera-Harrar,D. Berdous ,T. Benhalima ,Hydrogel nanocomposite based on chitosan-g-polyacrylamide and silver nanoparticles synthesized using Curcuma longa for antibacterial applications. Polymer Bulletin, 105 ,1,1025-1042 (2017).
- [27]Michael Berger., Surface-modified Nano cellulose hydrogels for wound dressing,Nanowerk,(2014).
- [28] AhdiHadrich. Nouveaux hydrogels à base de polysaccharide obtenus par voie biomimétique ou par photoréticulation. Polymères.Thèse de doctorat, Normandie Université, France ;56-57(2019).
- [29]Ève HUI., Caractérisation et optimisation d'hydrogels de chitosane bioactifs et injectables pour applications biomédicales , ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE UNIVERSITÉ DU QUÉBEC MONTRÉAL, (2017).
- [30] S.Ziane,Devloppement et caractérisation d'un therapeutique pour la regeneration du tissu osseux, Thèse de doctorat, France. 74-75 (2012).
- [30] Peppas NA. Time-and position-dependent drug delivery in controlled-release systems. *J PharmSci.*, 76 :267, (1987)
- [31] Amsden, B. Solute Diffusion within Hydrogels. Mechanisms and Models. *Macromolecules*31(23) :8382–8395. (1998).
- [32] Leslie Rolland. Propriétés physico-chimiques de capsules d'hydrogel à coeur liquide. Matériaux.. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 24-26 (2013).
- [33] Anseth, K. S., Bowman, C. N., and Brannon-Peppas, L..Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination. *Biomaterials*, 17(17) :1647–1657(1996)
- [34] Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105–121.
- [35] Li, J., & Mooney, D. J. (2016). Designing hydrogels for controlled drug delivery. *Nature Reviews Materials*, 1, 16071. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.71>
- [36] Peppas, N. A., & Hoffman, A. S. (2012). Hydrogels. In *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine* (3rd ed., pp. 153–166). Academic Press.
- [37] Qiu, Y., & Park, K. (2001). Environment-sensitive hydrogels for drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53(3), 321–339. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(01\)00203-4](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(01)00203-4)

- [38] Zhao, X., Wu, H., Guo, B., Dong, R., Qiu, Y., & Ma, P. X. (2017). Antibacterial anti-oxidant electroactive injectable hydrogel as self-healing wound dressing with hemostasis and adhesiveness for cutaneous wound healing. *Biomaterials*, 122, 34–47. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2017.01.01>
- [39] BARTIL TAHAR., Systèmes de Libération d'un agent anti-inflammatoire à base de Poly (éthylène glycol) et de Poly (méthacrylique acide): Synthèse, Caractérisation, et Libération, UNIVERSITE FERHAT ABBAS DE SETIF, (2007).
- [40] HAMIMED Fatiha ., Élaboration de Billes à Base D'alginate Étude Rhéologique et de Comportement, FS/U.M.B.B, (2016) .
- [41] C. Elvira, J.F. Mano, J. San Román, R.L. Reis *Biomaterials*., Starch-based biodegradable hydrogels with potential biomedical applications as drug delivery systems , *Biomaterials*, 23(9):1955-66 (2002).
- [42] Radhika Narayanaswamy and Vladimir P. Torchilin., Hydrogels and Their Applications in Targeted Drug Delivery, *Molecules* , 24, 603 ,(2019).
- [43] Jayaramudu et al., Development of novel biodegradable Au nanocomposite hydrogels based on wheat: For inactivation of bacteria. *Carbohydr. Polym.* 92, 2193–2200 (2013).
- [44] Bárbara Tomadoni et al ., Biopolymer-Based Hydrogels for Agriculture Applications: Swelling Behavior and Slow Release of Agrochemicals, *Polymers for Agri-Food Applications* pp 99-125 (2019).
- [45] K. Jindrich, K. Pavla, A. Emmanuel, Y. Pin-Yang, U. Karel, (1997).
- [46] J. Rosiak, A. Rucinska-Rybus, W. Pekala, *US. Pat.*, 4, 871- 490, (1989).
- [47] A. Khademhosseini, R. Langer, *Biomaterials*, 28, 5087-5092, (2007).
- [48] Vernon Tebong Mbah et al., A Sacrificial PLA Block Mediated Route to Injectable and Degradable PNIPAAm-Based Hydrogels., *Polymers*, 12, 925, (2020).
- [49] LOUZRI FATMA., SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION D'HYDROGELS À BASE D'ACIDE ACRYLIQUE , USTHB, (2009).

***Chapitre II :***  
***Synthèse et caractérisation***

***I - Introduction :***

Un hydrogel est un gel dans lequel l'agent gonflant est l'eau. La matrice d'un hydrogel est généralement un réseau de polymères. Ces derniers sont insolubles dans l'eau, mais sont capables de gonfler en présence d'une grande quantité d'eau ou de solutions aqueuses telles que les fluides biologiques. Les hydrogels peuvent être préparés aussi bien par des méthodes chimiques que physiques.

Dans ce mémoire, notre objectif est la synthèse des hydrogels par la réticulation chimique et plus particulièrement par voie radicalaire et par la réticulation physique dans le but d'étudier leurs propriétés de gonflement en solution. Pour cela, il est indispensable de suivre deux étapes de synthèse différente :

- La première partie consiste à la préparation d'hydrogels à base de polyacide acrylique et d'autres types d'hydrogels par copolymérisation d'acide acrylique avec l'acrylamide dans le but d'étudier l'effet de ce dernier sur les propriétés de gonflement des hydrogels.
- La deuxième partie consiste à synthèse d'hydrogel polyacide acrylique par réticulation physique en présence de  $\text{CaCl}_2$ .
- D'autre part, nous avons intégré de  $\text{TiO}_2$  avec du PAAc pour faciliter la création de systèmes hybrides intelligents qui peuvent inhiber la croissance bactérienne tout en préservant des propriétés physico-chimiques bénéfiques pour les utilisations pharmaceutiques.

***II- Partie 1 : Synthèse et caractérisation des hydrogels à base d'acide acrylique par réticulation chimique :******- Produits utilisés :******1. Acide acrylique (AA) :***

L'Acide acrylique est un composé organique de formule brute  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$  et de formule semi développée  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ . La capacité de gonflement élevée du réseau de polyacide acrylique a permis d'utiliser ce polymère comme un matériau super-absorbant et sa fonction carboxylique lui confère de bonnes propriétés d'échange d'ions [1].

***1. Acrylamide (AAm):***

L'acrylamide est un produit synthétique toxique qui n'existe pas à l'état naturel. Il se présente sous la forme de cristaux blancs, très solubles dans l'eau et dans de nombreux solvants tels que (le méthanol, l'éthanol, l'acétone ...). 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).

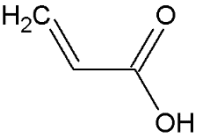
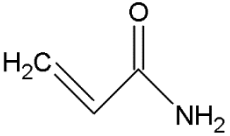
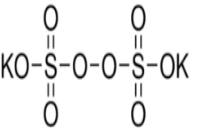
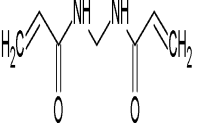
**2. Le persulfate de potassium (KPS) :**

Est un composé inorganique de formule  $K_2S_2O_8$ . Ce sel solide, très soluble dans l'eau est un oxydant puissant, couramment utilisé pour initier une polymérisation.

**3. Le bis-acrylamide (MBA)**

Le N,N –méthylène, bis-acrylamide utilisé comme agent de réticulation dans la préparation des hydrogels par polymérisation radicalaire en solution. Utilisé comme agent de réticulation dans la préparation des hydrogels par polymérisation radicalaire en solution. [2]

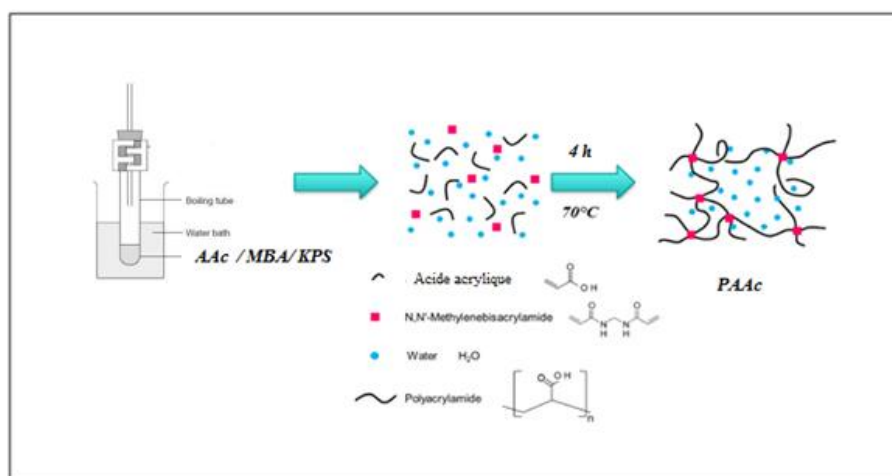
Le **Tableau II-1** regroupe les principales Caractéristiques et les structures des monomères et réactifs utilisés.

Nom	Formule chimique	Aspect	Masse Molaire (g/mol)
Acide acrylique (AA)	$C_3H_4O_2$ 	Liquide transparent	72.06
Acrylamide (AAm)	$C_3H_5NO$ 	Poudre blanche	71.079
Persulfate de potassium (KPS)	$K_2S_2O_8$ 	Poudre blanche	270,322
Bis-acrylamide (MBA)	$C_7H_{10}N_2O_2$ 	Poudre blanche	154,17

Les hydrogels de poly acide acaylique (PAA) sont obtenus par polymérisation radicalaire du monomère acide acrylique (AAc) ou copolymérisation avec l'acrylamide (AAm) en présence d'un agent réticulant, le N,N'-méthylène bisacrylamide (MBA) et Persulfate de potassium comme initiateur

### II-1. Synthèse d'hydrogel à base de polyacide acrylique :

Tout d'abord, AA (2g) a été versé dans un tube de polymérisation sous agitation dans 20 mL d'eau distillée pendant une demi-heure pour être complètement dissous. Ensuite, on ajoute 0.02 g de MBA comme agent de réticulant et 0.02 KPS comme initiateur [3] (figure II-1).. La solution est barbotée par l'azote pendant une vingtaine de minutes. Le tube a été immergée dans un bain d'huile thermostatique à 70 ° C ; l'agitation a été poursuivie jusqu'à ce que le mélange de réaction devienne trop visqueux et gélifie (environ 4 h) . Le tube a ensuite été retiré du bain et laissé à refroidir à température ambiante. La structure d'hydrogel obtenu a été caractérisée par IR et DSC.



**Figures II-1:**préparation d'hydrogel polyacide acrylique

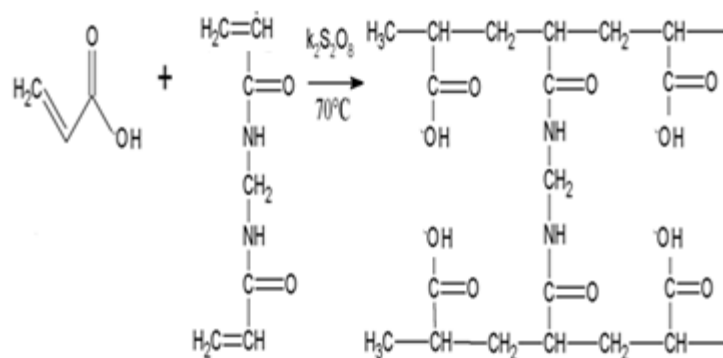


Schéma II-1 : Mécanisme réactionnel d'hydrogels à base de polyacide acrylique

**II-2. Synthèse des copolymères hydrogels poly(AAm-co- AAc) :**

Les hydrogels ont été préparés par une procédure de copolymérisation réticulée par radicaux libres [4-5] dans de l'eau distillée, qui est le solvant pour tous les composants du mélange. Cette méthode consiste à copolymériser par voie radicalaire les monomères acrylamide et l'acide acrylique dans les mêmes conditions opératoires précédentes (figure II-4). Tout d'abord, le monomère hydrophile AAc a été utilisé comme base monomère dans la synthèse de copolymères d'hydrogel; le comonomère était un groupe amide portant AAm. Des solutions aqueuses d'AAm ont été préparées dans de l'eau distillée. Différentes quantités d'AA ont été ajoutés à une solution d'AAm avec des rapports molaires AAc / AAm, (40/ 60, 50/50 et 60/40) .

Les hydrogels obtenus ont été purifiés par rinçage plusieurs fois à l'eau distillée pour solubiliser les monomères non réagis. Il est à noter que les rendements de nos copolymérisations sont bien quantitatifs.

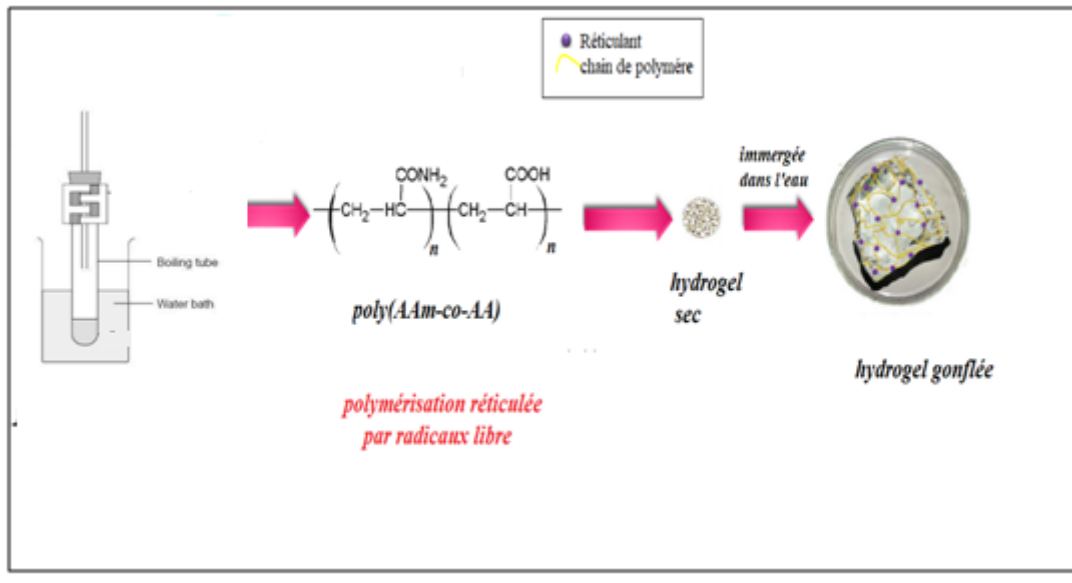


Figure II-3 : processus de synthèse des hydrogels poly(AAc-co -AAm)

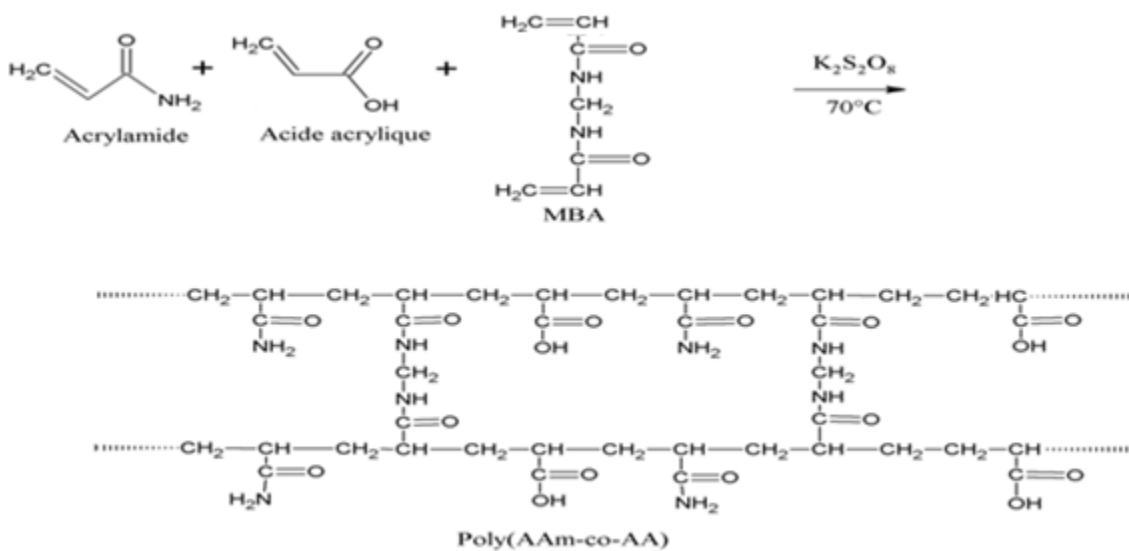
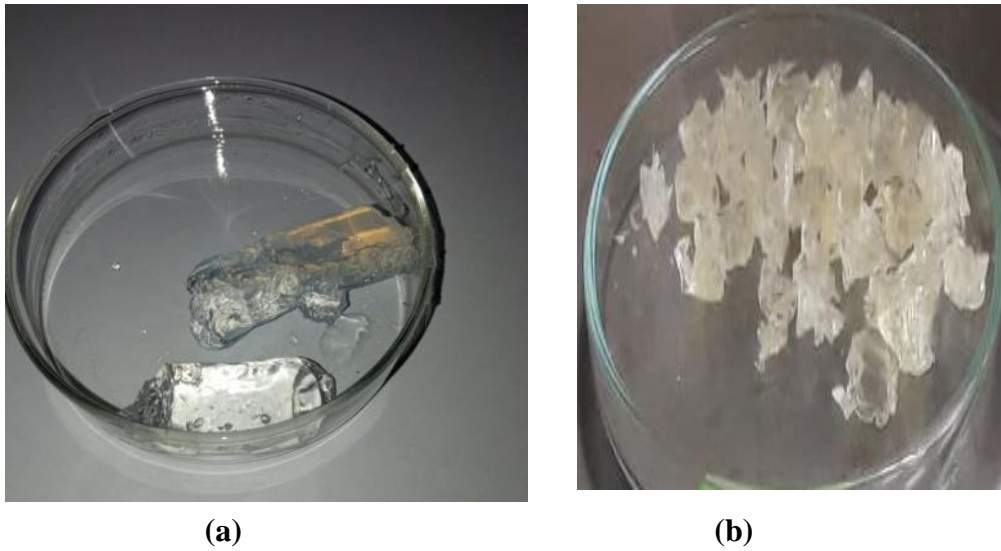
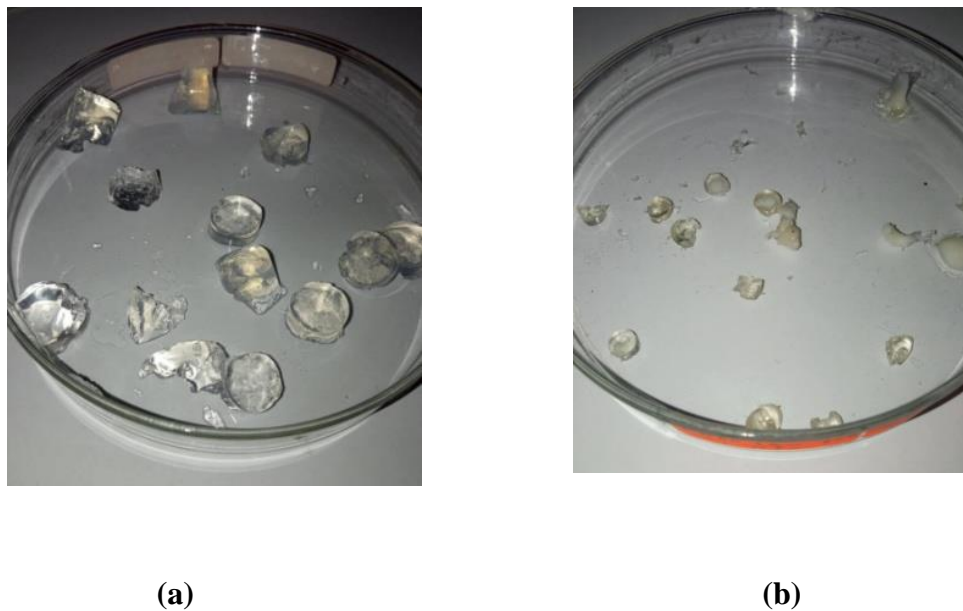


Schéma II-2 : Structure de l'hydrogel poly(AAm-co-AAc)[9]

Les hydrogels, lorsqu'ils sont complètement gonflés, présentent des propriétés uniques telles que la douceur et le caoutchouc avec des aspects spongieux, transparents.



**Figure II-4 :** Photographie des hydrogels formés à l'état gonflé (a) et à l'état sec (b) d'hydrogel *Poly (AAc)*



**Figure II-5 :** Photographie des hydrogels formés à l'état gonflé (a) et à l'état sec (b) d'hydrogel *Poly (AAc-co-AAm (50/50))*

**III- Partie 2: Synthèse d'hydrogel à base d'acide acrylique par réticulation physique en présence de chlorure de calcium  $\text{CaCl}_2$  :**

L'hydrogel à base d'acide acrylique peut être synthétisé par polymérisation radicalaire suivie d'une réticulation physique, qui repose sur des interactions non covalentes telles que les liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques ou les forces de Van der Waals. Contrairement à la réticulation chimique, la réticulation physique ne nécessite pas d'agent réticulant et conduit à des réseaux réversibles, sensibles aux conditions environnementales (pH, température, force ionique).

**1- Préparation du polyacrylate de sodium :**

- ✓ Dissoudre 5 gr d'acide acrylique dans 50 ml d'eau distillée.
- ✓ Ajouter l'APS comme initiateur (environ 0,5 % en masse de AAc).
- ✓ Chauffer à 60–70 °C sous agitation pendant 4 heures jusqu'à la formation d'un solide (PAAc).
- ✓ Refroidir à température ambiante et récupérer le polymère en précipitant dans le méthanol et en séchant le polymère PAA dans une étuve à 50 °C jusqu'à ce que le poids se stabilise.
- ✓ Dissoudre le 1 g r PAAc dans 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$
- ✓ Ajuster le PH = 6.5 -7 pour favoriser la formation de  $\text{COO}^-$

**2- Réticulation physique par  $\text{CaCl}_2$** **- Préparation des solutions de  $\text{CaCl}_2$  :**

- Préparer des solutions de  $\text{CaCl}_2$  à différentes concentrations ( 0,1 M, 0,2 M 0,5 M).
- Ajouter lentement la solution de  $\text{CaCl}_2$  à une quantité fixe de solution de PAA à pH = 6.8 sous agitation douce.
- Mesurer la viscosité des différentes formulations (PAA +  $\text{CaCl}_2$ ) à l'aide d'un viscosimètre Rotatif (Laboratoire U.AT) à différentes concentrations de  $\text{CaCl}_2$  ( 0,1 M, 0,2 M , 0,5 M).
- Formation du gel au bout de quelques minutes.

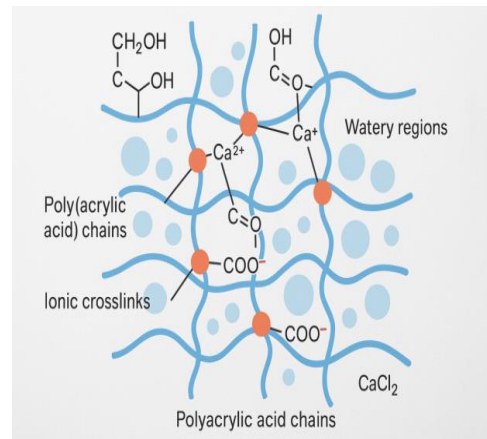
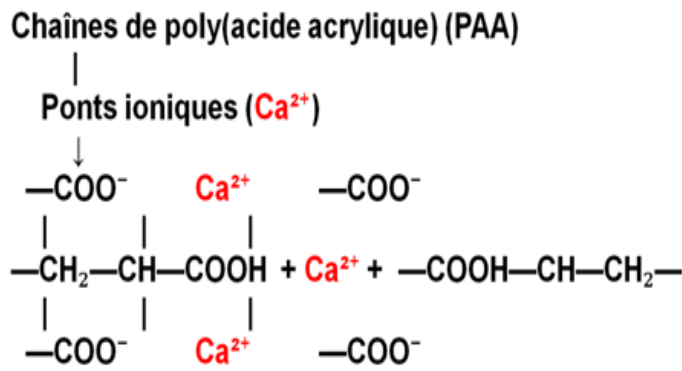
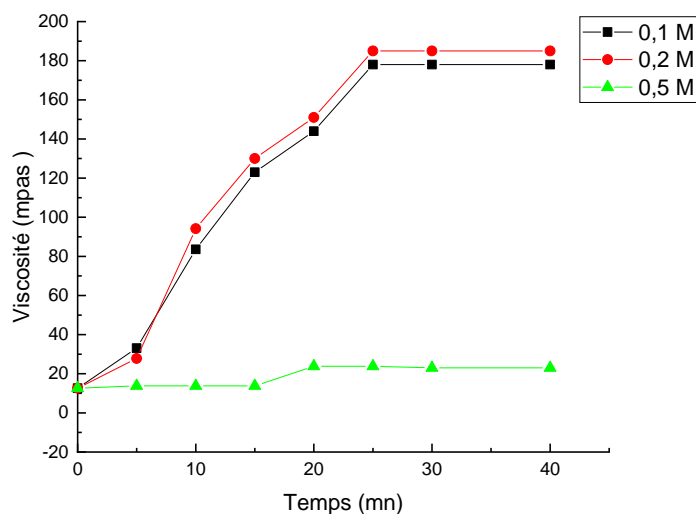


Figure II-6: Formation d'hydrogel PAAc par association ionique



Figure II-7 : Photographie d'hydrogel formé par réticulation physique

La figure II-8 montre la variation de la viscosité en fonction du temps à différentes concentrations en  $\text{CaCl}_2$ . La concentration en  $\text{CaCl}_2$  permet d'obtenir une structure d'un hydrogel physique. Cette réticulation physique repose sur la formation de ponts ioniques entre les groupes carboxyles du PAA et les ions  $\text{Ca}^{2+}$ .



**Figure II-8 :** Variation de la viscosité du PAAc en fonction du temps à différentes concentrations de  $\text{CaCl}_2$

Le suivi de la viscosité en fonction du temps pour différentes concentrations de  $\text{CaCl}_2$  montre qu'une concentration de 0,2 M permet une réticulation efficace du poly(acide acrylique), traduite par une augmentation rapide et significative de la viscosité tandis, à 0.5 puis une forte baisse de la viscosité, ce qui indique une saturation ou un déséquilibre du réseau réticulé. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer la baisse de viscosité.

### 1. Saturation des sites de réticulation :

- Tous les groupes carboxyles disponibles ont déjà été complexés par les ions  $\text{Ca}^{2+}$ .
- L'excès d'ions  $\text{Ca}^{2+}$  ne forme plus de nouveaux ponts, ce qui n'améliore plus la réticulation.

### 2. Effet de blindage ionique :

- Un excès de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  dans le milieu provoque un écran électrostatique.
- Cela réduit les interactions électrostatiques entre les chaînes polymériques → le réseau devient moins stable.

### 3. Effet d'agrégation ou de floculation :

- À forte concentration ionique, il peut y avoir précipitation ou floculation du polymère.
- Ceci perturbe la structure homogène du gel et peut entraîner une diminution de la cohésion du réseau, donc une baisse de viscosité.

**IV- Teste insolubilités d'hydrogels synthétisés à différentes solvant :**

Afin de nous assurer, qu'il s'agit bien des hydrogels, nous avons soumis les produits à des tests de solubilité dans des solvants polaires disponibles au niveau de notre laboratoire. Les hydrogels ont été testé dans les solvant suivants (éthanol, acétone, THF, chloroforme , CCl<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>) à température ambiante .Les résultat obtenus sont regroupés dans le Tableau II-2.

**Tableau II-2 :** Tests de solubilité des copolymères synthétisés à T ambiante

Nature de solvant	Hydrogels réticulation chimique <sup>(1)</sup>	Hydrogels réticulation physique <sup>(2)</sup>
H <sub>2</sub> O	Insoluble (gonflement)	Soluble temporairement en diluant fortement le gel
THF	Insoluble	Insoluble
Acétone	Insoluble	Insoluble
Ethanol	Insoluble (gonflement)	Insoluble (gonflement)
Chloroforme	Insoluble	Insoluble
CCl <sub>4</sub>	Insoluble	Insoluble

<sup>(2)</sup> Les chaînes polymères rendues hydrogels par la présence de groupements hydrophiles se connectent entre-elles via des nœuds, formant un réseau. La présence de groupes hydrophiles comme -OH, -CONH<sub>2</sub>, forment des domaines hydrophiles dans les polymères et permet à la matrice de se gorger d'eau. Ce réseau forme dans l'eau un système hétérogène constitué de deux phases (la solution et le gel gonflé). Les hydrogels sont hydratés (parfois à plus de 90 % en poids) selon la nature de l'environnement aqueux et la composition des polymères [6].

<sup>(3)</sup> La réticulation physique du poly(acide acrylique) par le CaCl<sub>2</sub> repose sur la formation de ponts ioniques entre les groupes carboxyles et les ions Ca<sup>2+</sup>. Cette interaction étant non covalente, elle est réversible. Elle peut être démontrée par des tests de dilution, qui permettent de dissocier temporairement le réseau, prouvant ainsi le caractère non permanent et réversible de la structure du gel.

**III- Partie 3 : Synthèse du Nanocomposite polyacide acrylique (PAAc) / TiO<sub>2</sub> :**

La synthèse du composite PAAc/TiO<sub>2</sub> a été réalisée en deux étapes principales : la polymérisation de l'acide acrylique (AAc) pour obtenir le polyacide acrylique, suivie de l'incorporation des nanoparticules d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) dans la matrice polymère.

**2. Préparation du polyacide acrylique (PAAc)**

Dans un tube, une quantité de 5g d'acide acrylique a été mélangée avec l'initiateur (persulfate de potassium) dissous dans de l'eau distillée. Ensuite, la solution a été dégazée à l'azote pendant 15 minutes pour éliminer l'oxygène dissous. La polymérisation a été effectuée à une température contrôlée (environ 60 °C) pendant 4 heures.

**3. Incorporation du TiO<sub>2</sub>**

Une dispersion homogène de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> a été préparée dans de l'eau distillée pendant 30 minutes avec une forte agitation. Cette dispersion a été ajoutée lentement à la solution polymère préalablement formée, sous agitation vigoureuse afin d'assurer une bonne répartition des nanoparticules dans la matrice de PAAc. Le mélange final a été laissé sous agitation pendant 1 heure supplémentaire, puis séché à température ambiante ou sous vide.

**4. Séchage et conservation**

Le composite obtenu a été lavé à l'eau distillée pour éliminer les résidus non réagis, puis séché à température ambiante jusqu'à obtention d'un matériau solide. Le composite sec a été conservé dans un dessiccateur jusqu'à utilisation pour les tests antibactériens.

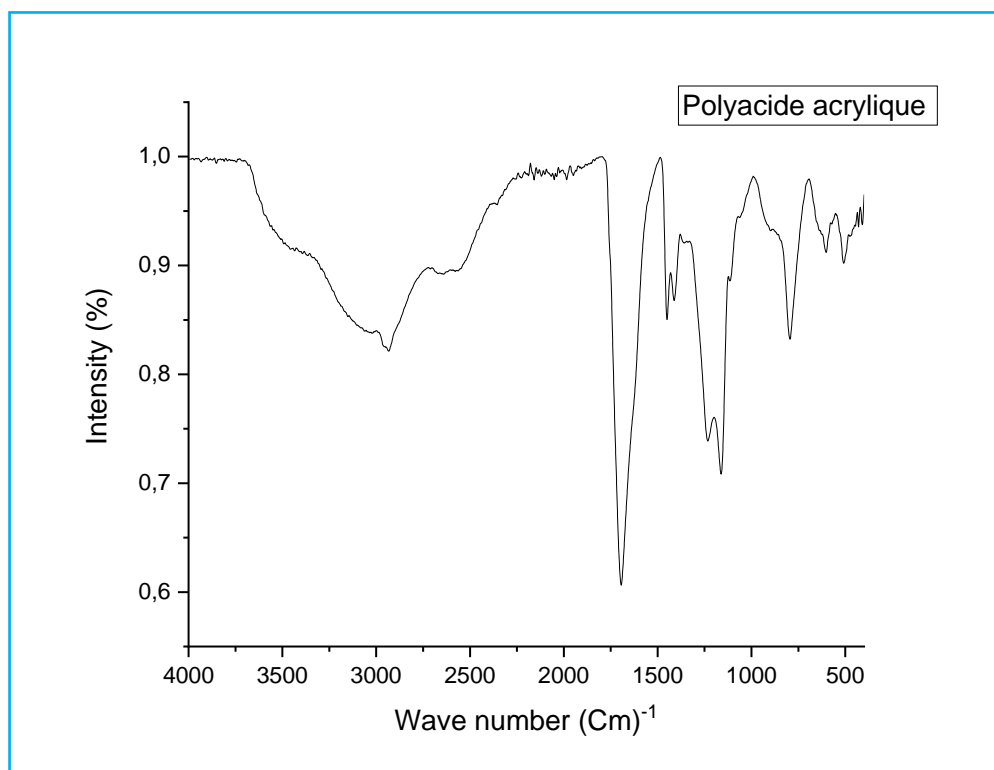
#### IV- Caractérisation hydrogels poly acrylamide (PAAm) :

##### 1 - Spectre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Le spectre FTIR de l'hydrogel homopolymère simple polyacide acrylique PAAc analysé à l'état sec illustré par la figure II-9 et dont les attributions des bandes d'absorption principales sont résumées dans le tableau II-3. On peut noter la présence de deux bandes d'absorption situées respectivement à 3334  $\text{cm}^{-1}$  caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison O-H des groupes carboxyliques ( $-\text{COOH}$ ). Les pics de l'étirements à 2938  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à C-H et à 1464  $\text{cm}^{-1}$  du a  $-\text{CH}_2-$ . De plus une bande intense observée à 1700  $\text{cm}^{-1}$  due à la vibration d'élongation de la liaison **C=O** [7].

**Tableau II- 3:** Attribution des différentes bandes de vibration du polyacrylamide

Fréquence $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attributions	Nature
3334 - 3186	O-H	Elongation
2938	C-H	Elongation
1700	C=O	Elongation
1464	-CH <sub>2</sub> -	Déformation



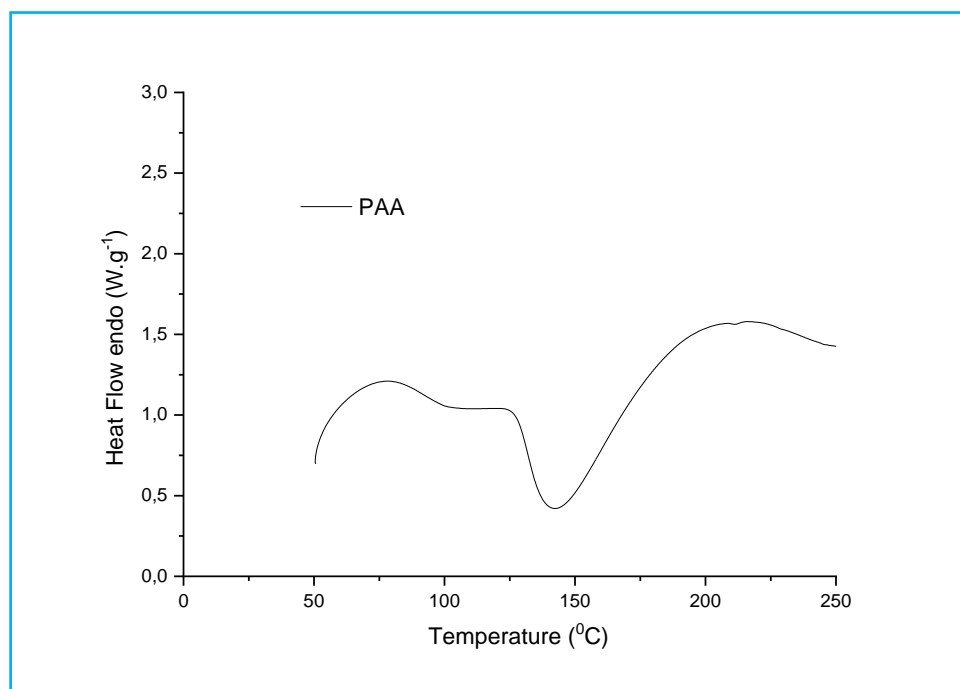
**Figure II-9 :** Spectre FTIR du polyacide acrylique (PAAc)

**2) - L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) du PAAc :**

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) (Figure II-10) réalisée sur l'acide polyacrylique (PAA) révèle deux événements thermiques majeurs caractéristiques de ce polymère.

Tout d'abord, une transition vitreuse ( $T_g$ ) est observée à environ  $106\text{ }^\circ\text{C}$ , traduisant le passage du polymère d'un état vitreux rigide à un état amorphe plus souple. Ce changement endothermique indique une mobilité accrue des chaînes macromoléculaires au-dessus de cette température.

En poursuivant le chauffage, une fusion est détectée autour de  $145\text{ }^\circ\text{C}$  ( $T_f$ ), marquée par un pic endothermique.



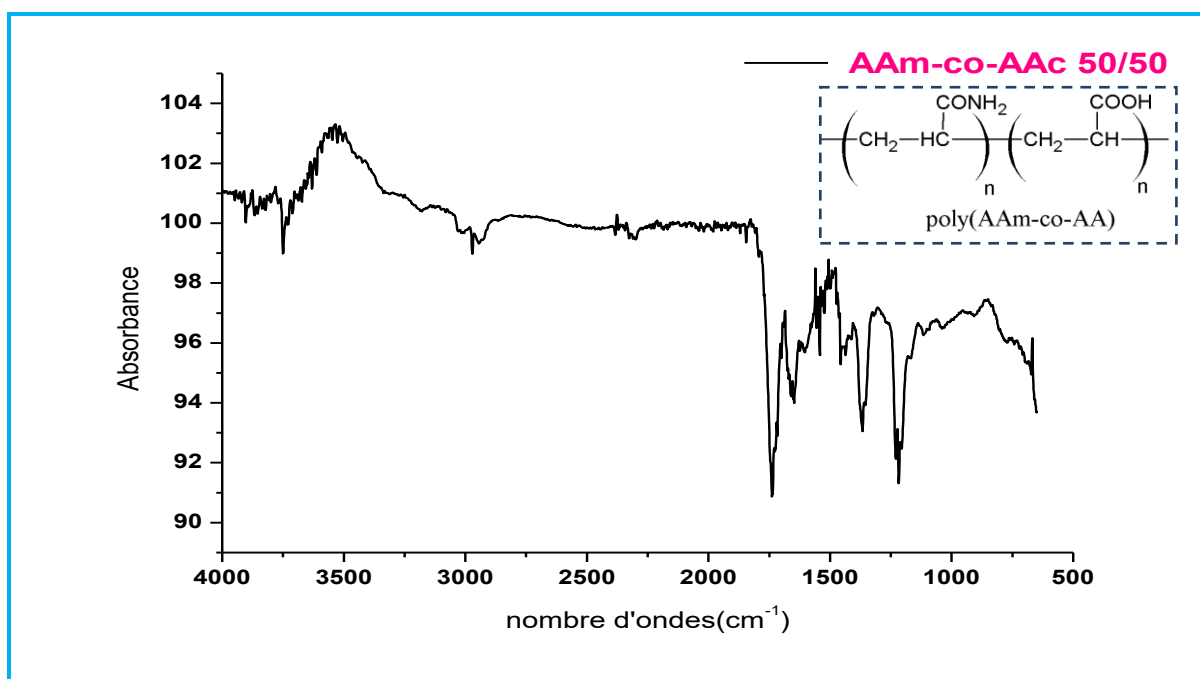
**Figure II-10** : Spectre DSC du polyacide acrylique (PAAc)

**b) Caractérisation hydrogels poly(acrylamide-co-acide acrylique) poly(AAc-co-AAm) :**

Les spectres FT-IR de divers hydrogels poly (AAc-co-AAm) synthétisés ont été présentés sur les Figures II-12. Bien que les hydrogels partagent les mêmes pics, les pics étaient d'intensités variables, suggérant que des interactions similaires se sont produites entre les monomères AAm et les AA pendant la formation et réticulation d'hydrogels.

A titre d'exemple, le spectre FTIR en figure II-11 de l'hydrogel poly (AAm-co-AAc) (50/50) a montré l'apparition d'une bande supplémentaire due à (C = O) de l'acide acrylique apparue à

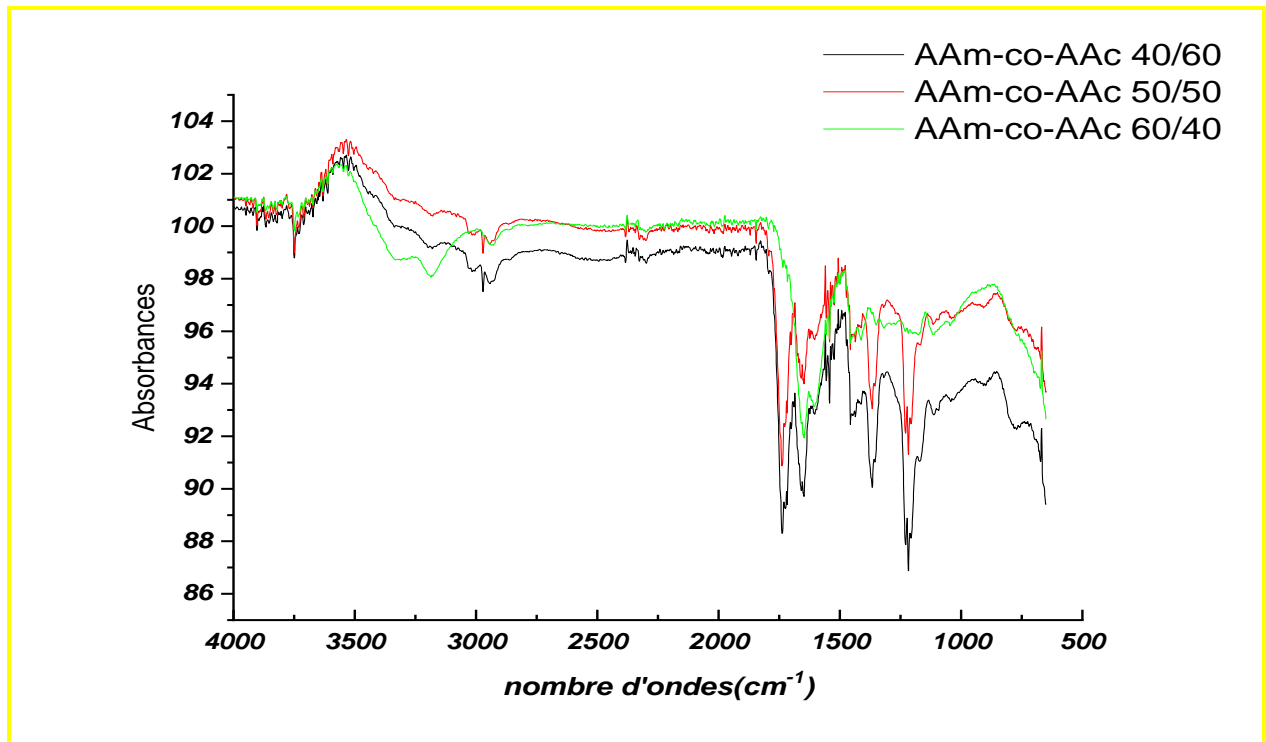
1738  $\text{cm}^{-1}$ . Les pics caractéristiques (1300-1400)  $\text{cm}^{-1}$  sont dus à la présence d'une vibration (C-N), et le pic vers 1208  $\text{cm}^{-1}$  est dû à (C-O). Le pic à environ 2941-2957  $\text{cm}^{-1}$  est dû à l'étirement (C H) du squelette polymère [8]. Les pics à 1662  $\text{cm}^{-1}$  sont du Absorption du groupe  $\text{CONH}_2$  en gel et Un fort pic a également été observé à 1362 $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à l'étirage C = O de l'ester méthylique des unités BMA . Les résultats infrarouges indiquent que les monomères (AAm, BMA, AAc) sont convertis en polymères et que les groupes hydrophiles caractéristiques  $-\text{COOH}$  et  $-\text{CONH}_2$  sont toujours présents sans être affectés[9-10].



**Figure II-11** : Spectre FTIR poly(AAm-co-AA)(50/50)

- La présence d'un pic intense aux alentours de 1725  $\text{cm}^{-1}$  caractérise les vibrations carbonyle C=O reliée au groupe carboxyle de AAc .
- Un pic vers 1662  $\text{cm}^{-1}$  lié à la vibration du groupe C=O connecté au groupe amide.
- La présence d'un pic à 3443-3199  $\text{cm}^{-1}$  lié aux vibrations N-H .

Une superposition des spectres FT-IR d'hydrogel poly(AAm-co-AA) à différent % d'acide acrylique est présentée dans la figure II-12 :



**Figure II-12 :** Spectres FTIR d'hydrogels synthétisés poly (AAc-co-AAm)

L'étirement du groupe carbonyle C=O provenant de l'acide acrylique apparaît comme un faible pic à  $1725 \text{ cm}^{-1}$  dans les spectres des hydrogels en diminuant le pourcentage de l'acide acrylique dans les hydrogels.

#### **V- Conclusion :**

Nous avons préparé deux série d'hydrogels l'une à base de polyacide acrylique par polymérisation et copolymérisation radicalaire on utilisant comme le Bisacrylamide comme agent réticulant d'une part. D'autres part, nous avons synthétisé d'hydrogels par réticulation physique en présence du  $\text{CaCl}_2$ . L'incorporation du  $\text{TiO}_2$  nous a permis de préparer un composite susceptible de présenter des propriétés fonctionnelles intéressantes, notamment une activité antimicrobienne potentielle liée à la présence de l'oxyde de titane dans la matrice polymère.

**Références bibliographiques :**

- [1] Nannan Sun et al ., Structural evolution in poly(acrylic-co-acrylamide) pH-responsive hydrogels by low-field NMR., *Materials Today Communications* (2019).
- [2] Mlle MEBARKI Zeyneb., Préparation des Composites Bentonites /Polymères Application à la Rétention des Colorants, Université de Tlemcen, (2018)
- [3] Rodrigo C. da Silva., Effect of microwave on the synthesis of polyacrylamide-g-chitosan gel for azodyeremoval, *Journal Pre-proof*, Volume 148, 104491( **2020**)
- [4] Farzaneh Sabbaghetal ., Physical and Chemical Characterisation of Acrylamide-Based Hydrogels, AAm, AAm/NaCMC and AAm/NaCMC/MgO., *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* (2017) .
- [5] A. Mignon, G.J. Graulus, D. Snoeck, J. Martins, N. De Belie, P. Dubruel, S. Van Vlierberghe., pH-sensitive superabsorbent polymers: a potential candidate material for self-healing concrete, *J. Mater. Sci.* 50 ,970–979(2015).
- [6] Indu Gupta ., Synthesis and characterization of poly(AAm-co-BMA-co-AAc) hydrogels: effect of acrylamide content on swelling behavior., *Designed Monomers and Polymers*, 9:6, 589-605, (2012).
- [7] MOHAMMED ABDELHADI dadi., Synthèse de nanocomposites à base de polyacrylamides /argile et étude de leurs activités antibactériennes ,UDL (SBA) (2019).
- [8] Tamara Ercegetal., The properties of conventionally and microwave synthesized poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels., *Polymer Bulletin.*, 77, pages 2089–2110(2020).
- [9] H. Musa, Y. Musa and M. Suleiman, Synthesis and Characterization of Starch-Graft-Acrylamide Hydrogel for Oral Drug Delivery, *Nigerian Journal of Basic and Applied Science* 27(2): 16-21 (2019).
- [10] Guanghua He , Wanwan Ke et al., Preparation and properties of quaternary ammonium chitosan-g-poly(acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels , *Reactive and Functional Polymers* , Volume 111, February, Pages 14-21 (2017).

*Chapitre III :*  
***RESULTATS ET DISCUSSION***

**I- Introduction**

Dans ce chapitre, nous exposons et discutons les résultats obtenus suite aux manipulations décrites au chapitre précédent. La première partie consiste l'étude de propriétés de gonflement en fonction du temps, de pH et de température. Le deuxième volet contient l'étude de l'effet antimicrobien du composite PAAc/TiO<sub>2</sub> préparé.

**II- Etude de propriétés de gonflement des hydrogels :**

La technique de gonflement consiste à peser une masse connue du réseau de PAAc , poly(AAc-co-AAm) à l'état sec, puis de l'immerger dans un bêcher contenant du H<sub>2</sub>O en excès à une température fixe .Immédiatement après, on déclenche un chronomètre pour suivre le comportement de la cinétique de gonflement de ce réseau réticulé en fonction du temps. A un instant donné, on prélève le volume absorbée à l'aide d'une pipette graduée. Ensuite le solvant est remis dans le bêcher pour continuer son phénomène de gonflement et il faut que tous ces étapes se passent rapidement pour éviter le dégonflement de la pastille. On prend les mesures toutes les cinq minutes pendant deux heures et ensuite chaque dix minutes pendant deux heures, après tous les quarts heures et puis chaque deux heures jusqu'à six heures, en fonction du taux d'équilibre du gonflement.

**II-1 Protocole expérimental**

Les échantillons utilisés sont en forme de disques, dont les diamètres et l'épaisseur sont respectivement de l'ordre de 4 et 5mm. Ces échantillons sont caractérisés par pesée à 0.5 g près à sec. Les pourcentages en masse (état gonflé/état sec) sont représentés graphiquement en fonction du temps, de PH et de la température. Nous avons systématiquement considéré deux échantillons séparément dans deux récipients différents, dans les mêmes conditions expérimentales pour vérifier la reproductibilité des résultats obtenus pour le gonflement. La même expérience a été répétée et la valeur moyenne des mesures a été utilisée dans l'analyse des résultats.

**II-2 Le taux de gonflement :**

Le taux de gonflement des hydrogels, à l'instant t et à l'équilibre, a été déterminé par les équations suivantes [1]:

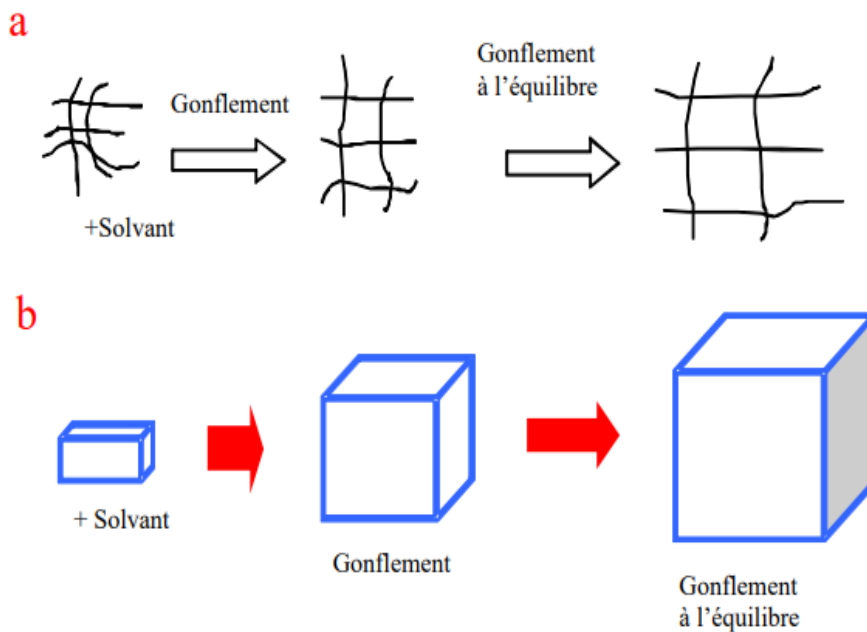
$$Q (\%) = \left( \frac{m_{eq} - m_0}{m_0} \right) \times 100 \quad (eq. II-1) [2]$$

Dans lesquelles

Q : Taux de gonflement des hydrogels

$m_0$  : masse de l'hydrogel sec à  $t=0$

$m_t$  : masse de l'hydrogel gonflé à l'instant t et de l'hydrogel à l'équilibre



**Figure III-1 :** Gonflement d'un hydrogel

a- Etat microscopique

b- Etat macroscopique

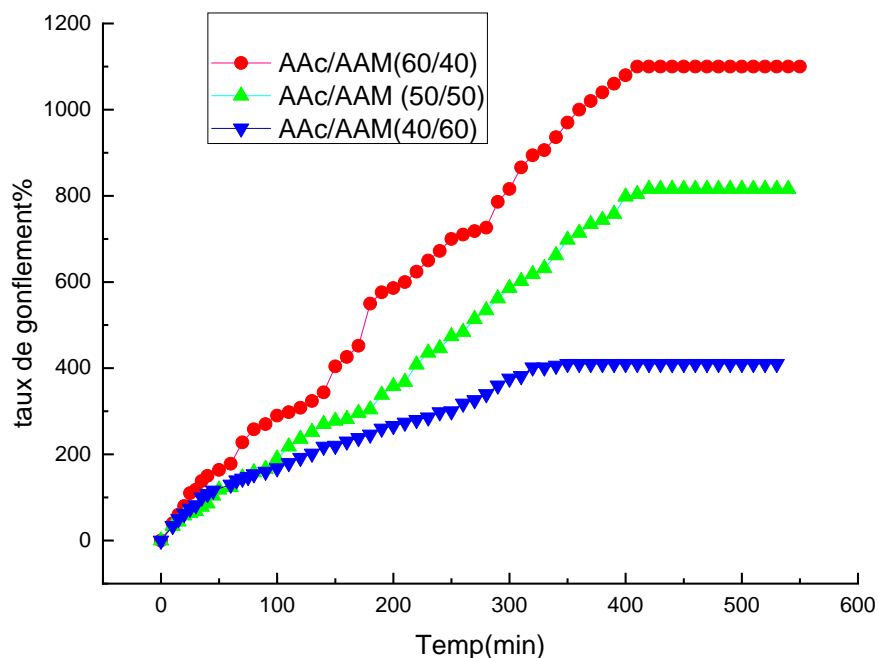
**II-3- Etude de gonflement des hydrogels :**

Nous avons étudié le gonflement des hydrogels poly(AAc-co-AAm) en fonction de la teneur de l'acide acrylique (PAAc) d'une part et d'autre part en fonction du pH et de la température .

**a)- L'influence de l'acide acrylique sur le gonflement des hydrogels**

La figure III-2 montre l'effet de la composition du copolymère sur le **taux de gonflement** des hydrogels poly(acide acrylique-co-acrylamide) à température ambiante.

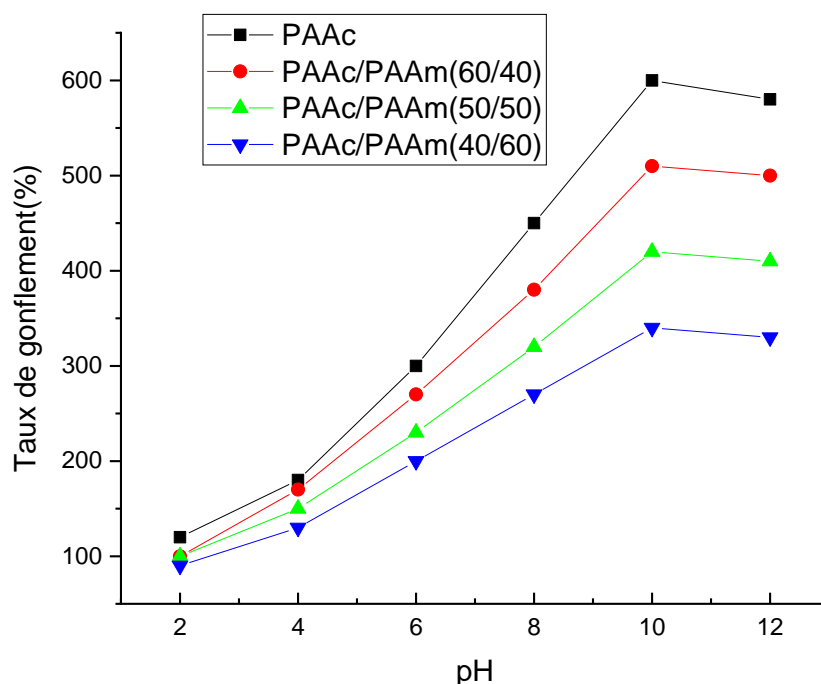
- Nous constatons que les valeurs des taux de gonflement à l'équilibre sont proportionnelles aux pourcentages du monomère d'acide acrylique incorporé dans ces hydrogels. Ainsi l'introduction de plus en plus importante de (AA) hydrophile provoque une augmentation du taux de gonflement à l'équilibre.
- L'augmentation initiale du gonflement pourrait être attribuée à une présence de fonctions hydrophiles ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{COO}^-$ ) [1-2] et des groupes  $-\text{COO}^-$  le long des chaînes macromoléculaires augmente également avec l'augmentation du nombre d'ions  $\text{H}^+$  libres (contre ions) dans la phase de gel.
- On observe que le taux de gonflement varie en fonction de la quantité d'acrylamide (AAm) incorporée dans le réseau. Cette variation peut être expliquée par les propriétés hydrophiles distinctes des deux monomères : l'acide acrylique (AAc), grâce à ses groupements carboxyliques, présente une forte affinité pour l'eau, tandis que l'acrylamide apporte une flexibilité au réseau sans pour autant contribuer autant à l'hydrophilie globale [3]
- Avec l'augmentation des AA Cela provoque une amélioration de la relaxation de la chaîne en raison de la répulsion facturés - groupes COO.
- À faible teneur en acrylamide, la prédominance des groupes  $-\text{COOH}$  de l'AAc favorise un gonflement plus élevé par interaction ionique avec l'eau. À mesure que la proportion d'acrylamide augmente, le taux de gonflement peut initialement s'améliorer en raison de la flexibilité accrue du réseau, facilitant la pénétration de l'eau. Toutefois, au-delà d'une certaine concentration en AAm, une diminution du gonflement peut être observée, liée à une réduction des interactions hydrophiles ou à une densité de réticulation accrue [4-5]. Ce comportement reflète un équilibre entre la souplesse du réseau et la densité des groupes fonctionnels capables de retenir l'eau.



**Figure III- 2 :** Variation du taux de gonflement des hydrogels Poly(AAc/AAM) en fonction du monomère acrylamide à température ambiante

**b)- Effet du pH sur le taux de gonflement**

- PAA seul montre le gonflement le plus élevé, particulièrement en milieu basique, grâce à l'ionisation maximale des groupements  $-\text{COOH}$ .
- À mesure que la proportion de PAAm augmente (60 % PAAm dans 40/60), le gonflement diminue nettement et devient moins sensible au pH.
- Les formulations intermédiaires 50/50 et 60/40 présentent des comportements de gonflement progressifs, corrélés à la teneur en PAA, avec un meilleur équilibre entre sensibilité au pH et stabilité mécanique.



**Figure III- 3 :** Variation du taux de gonflement des hydrogels Poly(AAc/AAm) (50/50) en fonction du pH à température ambiante

*c) Influence de la température sur le taux de gonflements des hydrogels :*

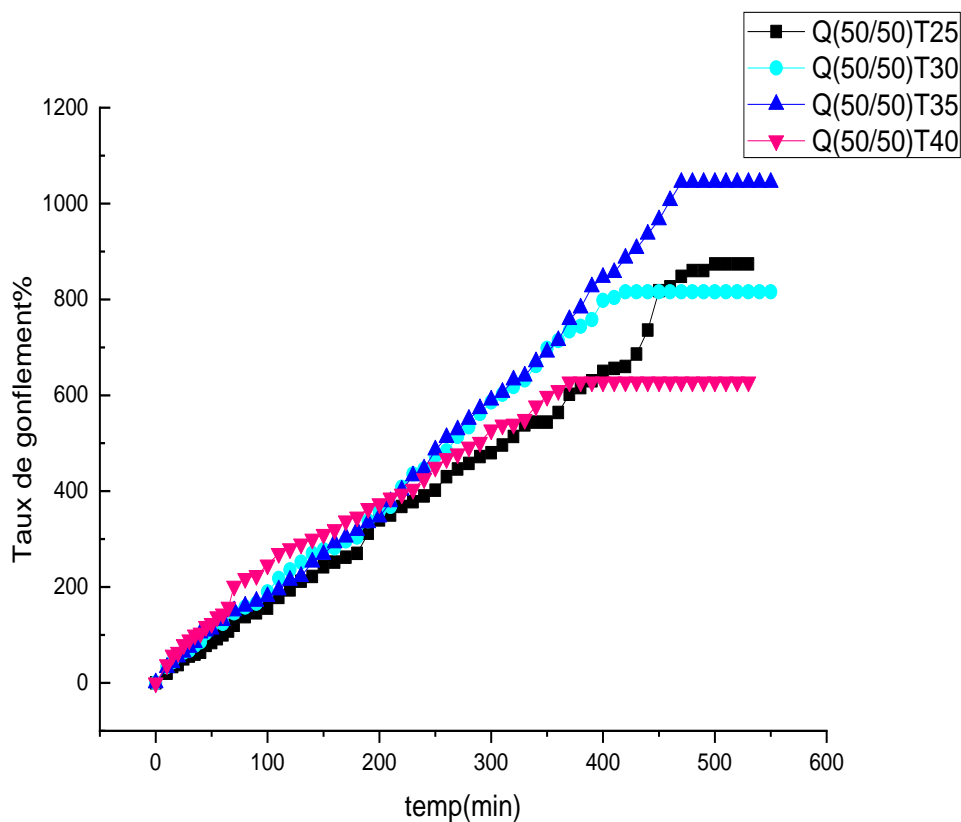
*Cas du l'hydrogels poly(AAc-co-AAm)à(50/50)*

La figure III-4 illustre la cinétique de gonflement du copolymère poly(acide acrylique-co-acrylamide) à un ratio molaire de 50/50 à différentes températures (25, 30, 35 et 40 °C).

Pour toutes les températures, le gonflement augmente avec le temps jusqu'à atteindre un état d'équilibre, où la courbe se stabilise (plateau).

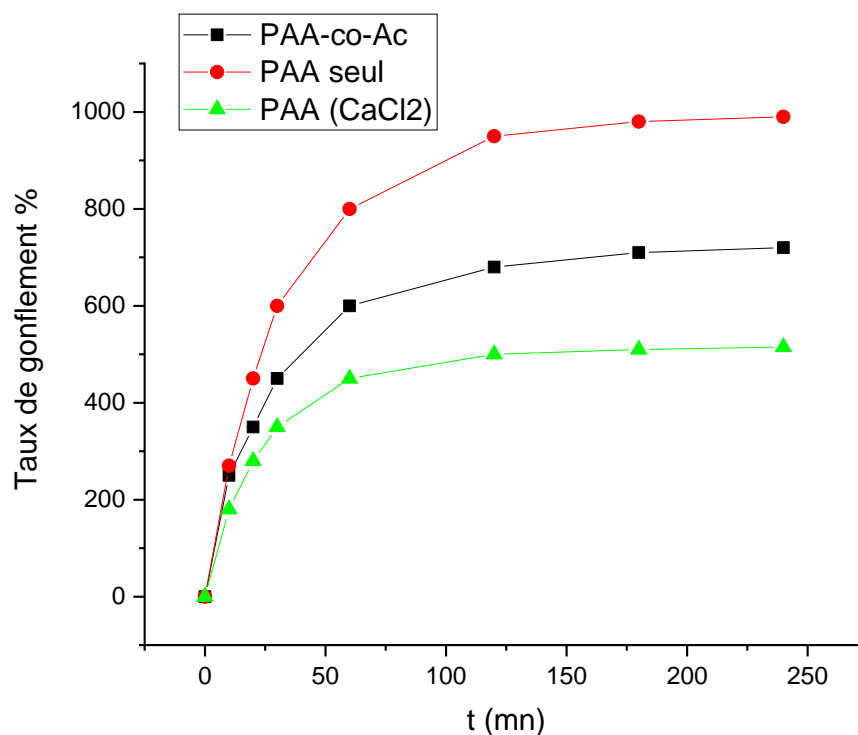
Il apparaît que le gonflement augmente rapidement dans les premières heures, avant d'atteindre un état d'équilibre. Ce comportement est typique des hydrogels, où l'eau diffuse dans le réseau polymérique jusqu'à saturation des sites hydrophiles [6]. L'effet de la température est manifeste : le gonflement augmente progressivement de 25 °C à 35 °C, atteignant un maximum à 35 °C, ce qui suggère une plus grande flexibilité des chaînes polymériques et une réduction des interactions intermoléculaires [7]. Cependant, à 40 °C, une légère diminution du gonflement est observée, probablement en raison d'une réorganisation du réseau tridimensionnel ou d'un début de déshydratation du gel, comme rapporté dans

d'autres études sur les hydrogels sensibles à la température [8]. Ce comportement indique que le réseau copolymérique possède une température optimale de gonflement, au-delà de laquelle la stabilité du gel peut être compromise.



**Figure III-4** : Cinétique de gonflement du poly(AAc-co-AAm) à différente température en fonction du temps

1- Effet de type de réticulation sur le taux de gonflement



**Figure III- 5 :** Variation du taux de gonflement des hydrogels Poly(AAc) , Poly(AAc/AAm) (50/50) et Poly(AAc) réticulé par CaCl<sub>2</sub> à température ambiante

**Tableau III-1 :** Etude comparative des hydrogels préparés par différentes méthodes

Hydrogels	Taux de gonflement	Type de réticulation	Commentaire
<b>PAAc</b>	990–1000 %	Chimique	Bonne stabilité, gonflement modéré
<b>PAAc-co-AAm</b>	720 %	Chimique (copolymérisation)	Meilleure absorption grâce à l'hydrophilie d'AAm
<b>PAA (CaCl<sub>2</sub>)</b>	520 %	Physique	Absorption plus faible : réseau plus réversible

**III- Test biologique du composite polyacide acrylique/ TiO<sub>2</sub> :**

Pour la mise en évidence de l'activité microbienne, quatre souches bactériennes et une fongique ont été testées vis à vis du *composite polyacide acrylique/ TiO<sub>2</sub>*.

**Tableau III-2 :** Différentes souches utilisés pour les tests antimicrobiens

<i>Souches bactériennes</i>		<i>Souches fongique</i> « levure »
<i>Bactéries à gram négatif</i>	<i>Bactéries à gram positif</i>	
<i>Pseudomonasaeruginosa</i> ATCC27853	<i>Staphylococcus aureus</i> ATCC25923	<i>Candida albicans</i> ATCC10231
<i>Escherichiacoli</i> ATCC25922.		

**Milieux de culture**

La gélose de Mueller Hinton a été formulée à l'origine comme un milieu gélose simple servant à la culture de différents types de bactéries celle-ci est aujourd'hui largement utilisé[9].

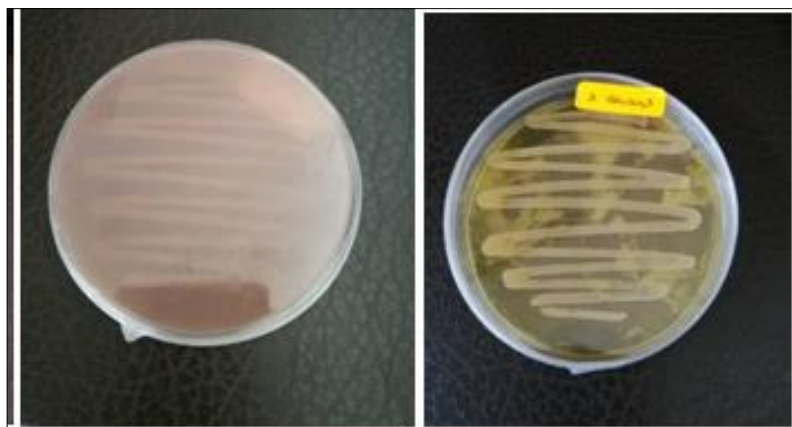
**1.1 Milieux de culture:**

La gélose de Mueller Hinton a été formulée à l'origine comme un milieu gélose simple servant à la culture de Différents types de bactéries celle-ci est aujourd'hui largement utilisé.



- **Préparation de l'inoculum**

A partir des cultures pures et jeunes on réalise des suspensions ayant une turbidité équivalente au standard McFarland 0.5 ce qui correspond à  $10^8$  unité formant colonie par millilitre (UFC/ml) , en prélevant une ou deux colonies de chaque souche et qu'on introduit dans des tubes contenant de l'eau physiologique puis on agite bien afin d'homogénéiser les suspensions, par la suite on réalise une première lecture de la concentration à l'aide d'un spectrophotomètre en estimant l'absorbance, qui doit être comprise entre 0.08-0.13 et cela à une longueur d'onde de 620 nm, si une des valeurs trouvée à la première lecture n'est pas comprise dans l'intervalle, on l'ajuste soit en ajoutant de l'eau physiologique si elle est supérieure à la valeur maximale ou en ajoutant des colonies si elle est inférieure à la valeur minimale. L'ensemencement doit se faire au bout des 15 mn qui suivent la préparation de l'inoculum. Pour les souches fongiques après un repiquage des fongiques une suspension fongique a été préparée ensuite standardisée à une turbidité McFarland



**Figure III-6 : revivification des souches**

- **Ensemencement :**

L'ensemencement est réalisé par écouvillonnage stérile sur boîtes pétriques contenant la gélose MH. Un écouvillon est trempé dans la suspension bactérienne standardisée puis frotté sur la totalité de la surface gélosée, de haut en bas stries serrées. L'opération est répétée trois fois entourant la boîte de 60° à chaque fois. Les boîtes ainsi ensemencées sont laissées pendant 15 mn.

- **Test du dépôt des composés par la méthode des puits**

**Méthode des puits**

La méthode des puits est la technique choisie pour déterminer l'activité antibactérienne de nos composés à tester. Cette méthode repose sur le pouvoir migratoire des composés sur un milieu solide à l'intérieur d'une boîte de Pétri. Cette méthode nous permet de mettre en évidence l'effet antibactérien et antifongique du composé et le oxyde de titane, ainsi que la détermination de la résistance ou la sensibilité de ces bactéries vis-à-vis de ces formulations. Cette méthode consiste à faire des puits de 10 mm de diamètre remplis d'une quantité de produits à tester à la surface de la géloseensemencée par les germes et de mesurer les diamètres d'inhibition en millimètre (mm) après incubation.

**Mode opératoire**

Couler aseptiquement le milieu de culture MH en surfusion dans les boîtes de Pétri à raison de 15 ml par boîte, on laisse refroidir et solidifier sur la paillasse. On a ajouté ensuite 10 µl de chaque suspension de culture bactérienne, puis on aensemencé à la surface du milieu gélosé MH à l'aide d'un écouvillon. Des puits de 6 mm de diamètre ont été creusés à l'aide d'une pipette Pasteur stérile. Dans le but d'éviter la surfusion des composés sous la gélose et on remplit chaque puits

**Lecture**

A La sortie de l'étuve, l'absence de la croissance microbienne se traduit par un halo translucide autour du puits, identique à la gélose stérile, dont le diamètre est mesuré à l'aide d'un pied à coulisse en (mm) (y compris le diamètre du puits de 6mm). Les résultats sont exprimés par le diamètre de la zone d'inhibition et peut être symbolisé par des signes d'après la sensibilité des souches vis-à-vis des composés préparés

- **Incubation**

Les boîtes ont été incubées à 37 °C pendant 24h pour les bactéries et à 30 °C pour les souches fongiques. La lecture se fait par la mesure du diamètre de la zone d'inhibition ou la zone claire.

**Lecture des résultats**

L'activité antimicrobienne se manifeste par l'apparition d'un halo d'inhibitions

de la croissance microbienne, Le résultat de cette activité est exprimé par le diamètre de la zone d'inhibitions. La souche ayant un diamètre:

- Résistante (-):  $D < 8\text{mm}$
- Sensible (+):  $9\text{ mm} \leq D \leq 14\text{mm}$
- Très sensible (++) :  $15\text{mm} \leq D \leq 19\text{ mm}$
- Extrêmement sensible (+ ++):  $D > 20\text{ mm}$ .

Résultats et discussions

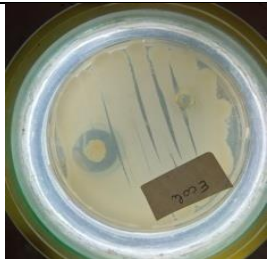
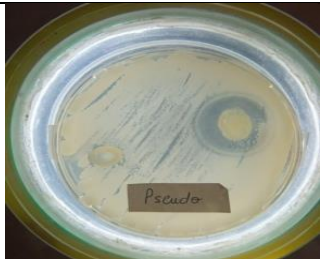
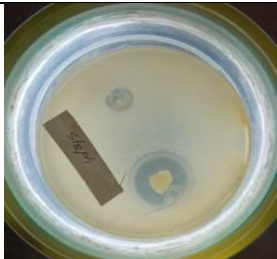
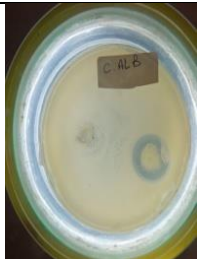
Gram-negative		Gram - positive	
<i>Escherichia coli</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
			

Figure III-7 : Etude de l'activité antimicrobienne des composés synthétisés

Tableau III-3: Comparaison de l' activité antimicrobienne entre le composite et le polymère

	PAAc (mm)	PAAc / TiO <sub>2</sub> (mm)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	10	27
<i>Escherichia coli</i>	10	21
<i>Staphylococcus aureus</i>	12	24
<i>Candida albicans</i>	13	23

Le tableau III-3 présente une comparaison de l'activité antimicrobienne entre le poly(acide acrylique) (PAAc) seul et le composite PAAc/TiO<sub>2</sub> vis-à-vis de quatre micro-organismes pathogènes : *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* et *Candida*

*albicans*. L'évaluation montre systématiquement une augmentation de l'activité antimicrobienne avec l'usage du composite, ce qui suggère une synergie entre le PAAc et le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>).

Chez *Pseudomonas aeruginosa*, pathogène opportuniste bien connu pour sa résistance aux antibiotiques, le composite montre un effet remarquable avec un diamètre d'inhibition de 27mm contre 10mm pour le PAAc seul. Cette hausse significative met en évidence la capacité du TiO<sub>2</sub> à potentialiser l'effet du polymère, probablement via des mécanismes liés à l'amplification du stress oxydatif à la surface bactérienne.

De même, l'effet est nettement amélioré sur *Escherichia coli*, un autre représentant des bactéries à Gram négatif, avec une augmentation de l'activité de 10 à 21. Les parois riches en lipopolysaccharides de ces bactéries sont souvent peu perméables aux agents antimicrobiens classiques, mais les espèces réactives de l'oxygène, générées par le TiO<sub>2</sub> peuvent les endommager efficacement.

Pour *Staphylococcus aureus*, une bactérie Gram positive, et *Candida albicans*, une levure pathogène, l'augmentation reste significative mais moins marquée, suggérant une efficacité t du composite. On observe des valeurs de 24mm et 23mm respectivement, contre 12mm et 13 mm pour PAAc seul ce qui rend les souches sensibles aux composite. La morphologie des parois cellulaires, la charge de surface et la structure des membranes peuvent influencer ces différences.

La performance du composite peut s'expliquer par :

- La capacité du TiO<sub>2</sub> à générer des espèces oxydantes (sous lumière ou à température ambiante selon la forme cristalline),
- L'amélioration de la dispersion du TiO<sub>2</sub> dans la matrice polymérique, permettant un meilleur contact avec les cellules microbiennes,
- L'effet barrière et adhésif du PAAc, facilitant la rétention du composite sur la surface microbienne.

Enfin, la présence de TiO<sub>2</sub> sous forme composite pourrait réduire sa toxicité potentielle, tout en maintenant ou renforçant son effet antimicrobien, ce qui rend ce système intéressant pour des applications biomédicales, notamment dans les domaines topique (crèmes, gels), buccodentaire, ou des revêtements de dispositifs médicaux.

Le tableau montre clairement que le composite PAAc/TiO<sub>2</sub> est plus efficace que le PAAc seul pour inhiber la croissance de différents micro-organismes. Cela justifie son utilisation préférentielle en formulation pharmaceutique , notamment :

- dans les crèmes antibactériennes
- les matériaux médicaux (pansements, implants)
- ou les revêtements de dispositifs médicaux.

#### **IV- Conclusion :**

Les caractéristiques démontrées que le gonflement sensible à la Température et au pH suggèrent que ces hydrogels sont prometteurs candidats à des systèmes contrôlés de délivrance de médicaments, car cela suggère qu'ils peuvent être développés d'une manière qui déclenche la libération de médicaments avec tout changement de pH et de température corporelle.

Les innovations récentes intègrent des agents antimicrobiens inorganiques comme le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) ou des nanocomposites, afin d'augmenter l'activité antifongique par des mécanismes complémentaires tels que la photocatalyse ou la production de radicaux libres. Ces systèmes hybrides, comme les composites TiO<sub>2</sub>/PAAc, montrent une activité renforcée contre des souches fongiques comme *Candida albicans*, suggérant une synergie entre les polymères et les nanoparticules.

**Références bibliographiques :**

- [1] Rajive Singh Tomar et al., Synthesis of Poly (Acrylamide-co-Acrylic Acid) based Superabsorbent Hydrogels: Study of Network Parameters and Swelling Behaviour, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46: 481–488, 2007
- [2] Seddiki Nesrinne, Aliouche Djamel., Synthesis, characterization and rheological behavior of pH sensitive poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogels, *Arabian Journal of Chemistry*, 1878-5352 (2013)
- [3] Pourjavadi, A., Mahdavinia, G. R., Hosseinzadeh, H., & Zohuriaan-Mehr, M. J. (2004). *Modified carrageenan. 1. Optimization of hydrogel properties*. *European Polymer Journal*, 40, 1363–1370.
- [4] Kabiri, K., Zohuriaan-Mehr, M. J., Omidian, H., & Doroudiani, S. (2003). *A novel method for preparation of fast-swelling superabsorbent hydrogels: Effect of initiator concentration*. *European Polymer Journal*, 39, 1231–1241.
- [5] Peppas, N. A., Bures, P., Leobandung, W., & Ichikawa, H. (2000). *Hydrogels in pharmaceutical formulations*. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50, 27–46.
- [6] Zohuriaan-Mehr, M. J., & Kabiri, K. (2008). *Superabsorbent polymer materials: A review*. *Iranian Polymer Journal*, 17(6), 451–477.
- [7] Chen, J., & Zhao, Y. (2000). *Effect of temperature and pH on the swelling behavior of hydrogels*. *Journal of Applied Polymer Science*, 75(7), 808–814.
- [8] Hoffman, A. S. (2002). *Hydrogels for biomedical applications*. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54(1), 3–12.
- [9] Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D. Y., Brunet, L., Liga, M. V., Li, D., & Alvarez, P. J. J. (2008). *Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: potential applications and implications*. *Environmental Science & Technology*, 42(22), 8577–8584.
- [10] Gad, M. H., Nasr, M., Sammour, O. A., & Abdellatif, M. M. (2021). *Polymeric nanocomposites in pharmaceutical applications: A review on recent advances*. *International Journal of Pharmaceutics*, 600, 12048.



# *Conclusion Générale*

## Conclusion Générale

Les hydrogels synthétisés dans ce mémoire sont des hydrogels à base de deux monomères (Acrylamide et Acide acrylique). Nous avons décrit les étapes de l'élaboration par la technique de polymérisation et copolymérisation radicalaire ou la réticulation est chimique. D'autres hydrogels ont été préparés par la réticulation physique en présence de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ).  $\text{TiO}_2$

Nous avons commencé par une synthèse bibliographique sur les hydrogels rassemblant les différentes classes appartenant à ce type de polymères, nous avons décrit leurs définitions, leurs synthèses et leurs applications.

Par la suite, nous avons synthétisés plusieurs variétés d'hydrogels à base de l'acide acrylique. Pour cela, nous avons utilisés polymérisation et la copolymérisation ce dernier avec l'acryle amide en présence d'un agent réticulant « bis-acrylamide ».

Les hydrogels obtenus ont été caractérisés par IR . Dans un travail ultérieur nous comptons utiliser d'autres méthodes de caractérisation comme MEB , DRX et DSC pour mieux caractériser nos hydrogels

La partie expérimentale a été entamée par une synthèse des hydrogels suivie d'une étude de propriétés de gonflement de ces hydrogels en milieux aqueux afin de voir l'influence des comonomères fixés d'une part et d'autre part l'effet de la méthode de réticulation sur le comportement des hydrogels.

Les propriétés de gonflement des hydrogels sont influencées par différents facteurs: le pourcentage molaire du comonomère et le pH du milieu et la Température.

La préparation de composite PAAc /  $\text{TiO}_2$  permet d'élaborer un nanocomposite présentant des propriétés antibactériennes améliorées. Le polyacide acrylique, grâce à ses nombreuses fonctions carboxyliques, joue un double rôle : il stabilise les nanoparticules en empêchant leur agglomération et facilite leur interaction avec les surfaces biologiques. L'oxyde de titane, quant à lui, est bien connu pour son activité photocatalytique, générant des espèces réactives de l'oxygène sous irradiation, capables de détruire les parois cellulaires bactériennes.

Dans un autre objectif, une étude de l'optimisation des conditions expérimentales avec chaque matrice sera envisagée pour permettre d'élaborer les hydrogels avec les propriétés désirées.

## **Résumé :**

Ce travail a eu pour objectif la conception de matériaux hydrogels à base d'acide acrylique (AAc) et l'acrylamide (AAm) par réticulation chimique en utilisant le persulfate de potassium et le Bis-acrylamide comme agent réticulant. Des hydrogels à base de (AA) ont été aussi préparés par réticulation physique en présence de  $\text{CaCl}_2$ . Par la suite, nous avons préparé un composite PAAc/  $\text{TiO}_2$  en vue d'étudier les propriétés antimicrobiennes de ce dernier.

Les hydrogels obtenues ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR. L'analyse des résultats a révélé que les capacités de gonflement dépendent de concentration d'AAc, PH, Température. L'application du composite PAAc/ $\text{TiO}_2$  dans l'activité antimicrobienne a été réalisée afin d'évaluer son efficacité contre différentes souches bactériennes, en mettant en évidence l'effet synergique entre le polymère et l'oxyde métallique dans l'inhibition de la croissance microbienne.

**Mots clés :** Hydrogels, acide acrylique, acrylamide, copolymérisation radicalaire, taux de gonflement,  $\text{TiO}_2$ , composite, activité antimicrobienne.

## **Abstract**

This work aimed to design hydrogel materials based on acrylic acid (AAc) and acrylamide (AAm) through chemical crosslinking using potassium persulfate and N,N'-methylenebisacrylamide (Bis-acrylamide) as the crosslinking agent. Hydrogels based on acrylic acid (AA) were also prepared via physical crosslinking in the presence of  $\text{CaCl}_2$ . Subsequently, a PAAc/ $\text{TiO}_2$  composite was synthesized to investigate its antimicrobial properties.

The obtained hydrogels were characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The analysis revealed that the swelling capacity depends on the concentration of AAc, pH, and temperature. The application of the PAAc/ $\text{TiO}_2$  composite in antimicrobial activity was carried out to assess its effectiveness against different bacterial strains, highlighting the synergistic effect between the polymer and the metal oxide in inhibiting microbial growth.

**Keywords:** Hydrogels, acrylic acid, acrylamide, radical copolymerization, swelling ratio,  $\text{TiO}_2$ , composite, antimicrobial activity.

## **الملخص**

يهدف هذا العمل إلى تصميم مواد هلامية (هيدروجيل) أساسها حمض الأكريليك (AAc) والأكريلاميد (AAm) عن طريق الربط المتقاطع الكيميائي باستخدام بيرسلفات البوتاسيوم وبيس-أكريلاميد كعامل ربط متقاطع. كما تم تحضير هيدروجيلات أساسها حمض الأكريليك (AA) عن طريق الربط المتقاطع الفيزيائي بوجود كلوريد الكالسيوم ( $\text{CaCl}_2$ ). بعد ذلك، تم تحضير مركب هجين PAAc/ $\text{TiO}_2$  بهدف دراسة خصائصه المضادة للميكروبات. تمت دراسة الهيدروجيلات المحضرة باستخدام تقنية مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR). وقد أظهرت نتائج التحليل أن قدرة الانتفاخ تعتمد على تركيز حمض الأكريليك، ودرجة الحموضة (pH)، ودرجة الحرارة. تم تطبيق المركب الهجين PAAc/ $\text{TiO}_2$  في النشاط المضاد للميكروبات لتقييم فعاليته ضد سلالات بكتيرية مختلفة، مع إبراز التأثير التآزري بين البوليمر وأكسيد المعدن في تثبيط نمو الميكروبات.

**الكلمات المفتاحية:** هيدروجيل، حمض الأكريليك، أكريلاميد، بلمرة جذرية مشتركة، معدل الامتصاص،  $\text{TiO}_2$ ، مركب، نشاط مضاد للميكروبات.