

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des Procédés des polymères

Intitulé du mémoire

**PREPARATION ET CARACTERISATION DES POLYMERES
SUPERABSORBANTS ETUDE DE COMPORTEMENT DU
GONFLEMENT VIS-A-VIS DES SOLUTIONS AQUEUSES**

Présenté par :

➤ *M^{elle}* BOUTEBAL FETHIA

Encadré par : *M^{me}* N. BENSACIA

Co- Encadré par : *M^{elle}* H. BOUMALHA

Année universitaire 2018/2019

REMERCIEMENTS

Tout d'abord je remercie le bon Dieu qui nous a donné la force et le courage pour persévérer dans la voie de la réussite et de nous guider vers le chemin du savoir et de la réussite.

Cette étude n'aurait pas été possible sans le soutien aimable de certaines personnes. Je suis incapable de dire les bons mots, le rôle qu'ils ont joué avec moi pour atteindre ce point. Cependant, je voudrais leur demander de saluer ici toute ma gratitude qui vient de mon cœur et d'accepter mes remerciements.

Mes premiers remerciements vont d'abord à ma directrice du mémoire, Madame N.BENSACIA, Docteur en chimie industrielle, pour la confiance qu'elle nous avons accordée en acceptant d'encadrer ce travail et qui nous a accompagnée tout au long de notre formation. Sa disponibilité et ses généreux secours au cours de certains de nos moments difficiles ont été d'une très grande qualité et d'un immense réconfort dont la disponibilité, le savoir-faire et le soutien ne nous ont jamais fait défaut; merci infiniment Madame N.BENSACIA .

Il y a une personne de très grande importance, qui nous a accompagnée et qui nous a soutenue tout le temps par la force et l'énergie qui lui sont disponibles. Il s'agit de M^{elle} HANANE. BOUMALHA, notre merveilleuse, splendide et vertueuse Co-promotrice, dont nous ne pourrai mesurer l'apport dans l'accomplissement de cette formation. Dans tout ce que nous avons pu souffrir et obtenir, elle a été derrière nous. Nous vous remercions infiniment.

Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux membres de jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Nous n'oublions pas de remercier l'équipe du laboratoire de la SARL HAYAT DHC (Service de contrôle de qualité) pour leur aide dans la réalisation des différentes manipulations, leur gentillesse et leur soutien effectif durant toute cette période.

Nous voudrions également remercier tout particulièrement nos parents pour leur soutien et leurs encouragements durant ces années de formation qu'ils trouvent ici toute notre affection et notre gratitude.

DEDICACE

Je dédie ce mémoire aux personnes que nous avons tant aimé qu'ils assistent à
notre soutenance :

À Mes chers parents

À Mes chères sœurs

À Mon cher frère

Pour leur soutien moral et leurs sacrifices le long de notre formation.

À tous mes amis, qu'ils soient de laboratoire ou de l'extérieur, et je sais qu'ils sont
nombreux, merci pour votre soutenance et votre encouragement.

Au demeurant, je m'excuse à tous ceux dont les noms ne figurent pas sur cette liste
et qui nous ont soutenus d'une manière ou d'une autre sachant que leur apport
spirituel et matériel n'a pas été vain.

Je vous adresse tous mes sentiments de reconnaissance
renouvelée.

Comment peut-on échouer avec une telle armée derrière nous ?

ملخص

يتعلق عملنا بتوليف بولي أكريلاميد والتحليل المائي له بواسطة هيدروكسيد الصوديوم عند 60 درجة مئوية. بعد بحث بيليوغرافي شامل حول توليف PAM و بولي أكريليت الصوديوم التجاري ، قمنا بدراسة سلوك هذه المواد الممتازة التي تؤدي إلى: القدرة الاستيعابية المجاني في الماء منزوع الأيونات (720.90 و 311.57) ، في محلول ملحي من كلوريد الصوديوم 0.9% (80, 37 و 53.77) و 0.9% $CaCl_2$ (9,34 et 6,08) على التوالي ؛ والقدرة الاستيعابية للاحتفاظ والامتصاص تحت الحمل. التالي من خلال دراسة توصيف هذه المواد (PAAM ، SAP). توصيف تقنيات التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR-ATR) التي تؤكد وجود مجموعات الأكريلاميد على سلاسل البوليمر وانعكاس الأشعة السينية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أيضًا أن قدرة الامتصاص تعتمد على قيمة الرقم الهيدروجيني للمحلول الممتص ، لكن تأثير درجة حرارة المحلول الممتص يصبح ملحوظًا فقط من القيم التي تزيد عن 40 درجة مئوية في محاليل تومبون. ، على عكس تأثيره على المحاليل الملحية الكلمات المفتاحية: التوليف ، البلمرة ، بولي أكريلاميد ، الامتصاص ، الامتصاص الفائق.

Résumé

Notre travail porte sur la synthèse du polyacrylamide et son hydrolyse par NaOH à 60°C. Après une recherche bibliographique approfondie sur la synthèse du PAM et sur le polyacrylate de sodium commercialisé, on a étudié le comportement des ces superabsorbants qui en résultent : la capacité d'absorption libre dans l'eau déionisée (720,90 et 311,57), dans des solutions salines NaCl à 0,9% (80, 37 et 53,77) et dans $CaCl_2$ à 0,9 % (9,34 et 6,08) respectivement ; et la capacité d'absorption de rétention et d'absorption sous charge. Suivant par une étude caractérisation de ces derniers (SAP, PAAM) .

La caractérisation par les techniques de spectroscopie infra-rouge (FTIR-ATR) qui confirme la présence des groupes acrylamide sur les chaines polymérique et la diffraction de rayon X.

Les résultats obtenus ont montré aussi que la capacité d'absorption dépend de la valeur du pH de la solution absorbée, mais l'influence de la température de la solution absorbée ne devient perceptible qu'à partir des valeurs supérieures à 40°C dans les solutions tompons, contrairement à son effet sur les solutions salines.

Mots clés : Synthèse, Polymérisation, Polyacrylamide, Absorption, Superabsorbant.

Abstract

Our work relates to the synthesis of polyacrylamide and its hydrolysis by NaOH at 60 ° C. After an in-depth bibliographic research on the synthesis of PAM and on the marketed sodium polyacrylate, we studied the behavior of these resulting superabsorbents: the capacity of free absorption in deionized water (720.90 and 311.57), in 0.9% NaCl saline solutions (80, 37 and 53.77) and in 0.9% $CaCl_2$ (9.34 and 6.08) respectively; and the absorption capacity of retention and absorption under load. Next by a characterization study of these (SAP (BAFS), PAAM). Characterization by infrared spectroscopy techniques (FTIR-ATR) which confirms the presence of acrylamide groups on the polymer chains and X-ray diffraction. The results obtained also showed that the absorption capacity depends on the pH value of the absorbed solution, but the influence of the temperature of the absorbed solution becomes noticeable only from values above 40 ° C in the solutions fall apart, unlike its effect on saline solutions.

Keywords: Synthesis, Polymerization, Polyacrylamide, Absorption, Superabsorbent.

Liste des figures

Chapitre I : Revue bibliographique

| | |
|---|----|
| Figure I-1 : Les trois types de molécule de polymères..... | 5 |
| Figure I-2 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin..... | 5 |
| Figure I-3 : Applications des polymères..... | 6 |
| Figure I-4 : Schéma d'une réaction de polycondensation..... | 7 |
| Figure I-5 : Schéma d'une réaction en chaîne..... | 9 |
| Figure I-6 : Les chaînes réticulées : d'hydrogel (a) physiquement (b) et chimiquement (c) | 15 |
| Figure I-7 : Schéma de la réticulation sur la surface des particules de SAP..... | 22 |
| Figure I-8 : Polymérisation de l'acrylamide..... | 23 |
| Figure I-9 : Structure chimique de l'hydrogel PAAm après l'hydrolyse en milieu Basique..... | 24 |
| Figure I-10 : Synthèse de poly (acrylate de sodium) à partir d'acide acrylique..... | 26 |
| Figure I-11 : Représentation schématique d'une partie du réseau de polymère..... | 26 |

Chapitre II : Matériels & Méthodes

| | |
|--|----|
| Figure II-1 : Montage de polymérisation adopté..... | 29 |
| Figure II-2 : Hydrolyse de PAAm..... | 30 |
| Figure II-3 : Répartition de la taille des particules par tamisage..... | 31 |
| Figure II-4 : L'opération de mesure de l'humidité..... | 31 |
| Figure II-5 : Tests d'absorption libre et de rétention des superabsorbants par la méthode Tea-bag..... | 34 |
| Figure II-6 : Test d'absorption sous charge AUL d'un matériau superabsorbant..... | 36 |

Chapitre III : Résultats & Discussion

| | |
|--|----|
| Figure II-1 : Morphologie de PAAm synthétisé..... | 37 |
| Figure III- 2 :Spectres FTIR-ATR du PAAm synthétisé..... | 39 |
| Figure III-3 : Spectres FTIR-ATR du SAP commercial (polyacrylate de sodium).... | 40 |
| Figure III-4 : Diffractogrammes DRX d'hydrogel SAP commercial (polyacrylate de sodium)..... | 41 |
| Figure III-5 : CAL suivant les différentes tailles des particules de polyacrylate de sodium dans l'eau dé-ionisée et dans la solution NaCl à 0,9%..... | 42 |
| Figure III-6 : CRC suivant les différentes tailles des particules de polyacrylate de sodium dans l'eau dé-ionisée et dans la solution NaCl à 0,9%..... | 44 |
| Figure III-7 : Cinétique de CAL des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans les solutions NaCl à 0,9%, CaCl ₂ à 0,9 %..... | 45 |
| Figure III-8 : Cinétique de CAL des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans l'eau dé-ionisée..... | 45 |
| Figure III-9 : (a, b, c et d) Photos illustratives des échantillons saturés PAAm ainsi que le SAP (BASF) via la méthode « Tea bag » dans l'eau dé-ionisée et les solutions NaCl 0,9 %, CaCl ₂ à 0,9 %..... | 46 |
| Figure III-10 : CRC des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans les solutions NaCl à 0,9%, CaCl ₂ à 0,9 %..... | 48 |
| Figure III-11 : CRC des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans l'eau dé-ionisée..... | 49 |
| Figure III-12 : Cinétique de CAL des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans les solutions tampons à pH acide, basique et neutre... | 49 |
| Figure III-13 : CRC des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans les solutions tampons à pH acide, basique et neutre..... | 50 |

| | |
|--|----|
| Figure III-14 : (a,b) Cinétique de CAL et la CRC des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans l'eau dé-ionisée..... | 52 |
| Figure III-15 : (a,b) Cinétique de CAL et la CRC des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans la solution NaCl 0,9 %..... | 53 |
| Figure III-16: (a,b) Cinétique de CAL et la CRC des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans la solution CaCl ₂ à 0,9 | 54 |
| Figure III-17 : Cinétique de CAL des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans les solutions tampons à pH acide, basique et neutre à différentes températures..... | 56 |
| Figure III-18 : (a et b) CRC des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans les solutions tampons à pH acide, basique et neutre à différentes températures..... | 57 |
| Figure III-19: (a et b) Photos illustratives des échantillons saturés (PAAm ainsi que le SAP (BASF))..... | 58 |
| Figure III-20: Capacités d'absorption sous charge (AUL) des hydrogels PAAm et le SAP (BASF), dans la solution NaCl 0,9 % pour des durées de 1 h (a) et une cinétique de plus de 4h de test..... | 59 |

Liste des tableaux

Chapitre I : Revue bibliographique

| | |
|---|----|
| Tableau I-1 : Classification des gels..... | 11 |
|---|----|

Chapitre II : Matériels & Méthodes

| | |
|--|----|
| Tableau II-1 : Caractéristiques physico-chimiques du SAP commercialisé par BASF.. | 27 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| Tableau II-2 : Les produits chimiques et les solutions physiologiques utilisés..... | 28 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| Tableau II-3 : Conditions de synthèse des hydrogels PAAm..... | 30 |
|--|----|

Chapitre III : Résultats & Discussion

| | |
|---|----|
| Tableau III-1 : Bandes d'absorption principales du polyacrylamide..... | 40 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| Tableau III-2 : La capacité d'absorption libre suivant les différentes tailles des particules de polyacrylate de sodium..... | 43 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| Tableau III-3 : Capacité de rétention (CRC) suivant les différentes tailles des particules de polyacrylate de sodium..... | 44 |
|--|----|

| | |
|---|----|
| Tableau III-4 : L'effet de la température sur le taux de gonflement des superabsorbants PAAm et de SAP(BASF) dans des solutions pH (4,7 et 10)..... | 56 |
|---|----|

| | |
|---|----|
| Tableau III-5 : L'effet de la température sur le taux de gonflement des superabsorbants PAAm et de SAP(BASF) dans des solutions pH(4,7 et 10)..... | 57 |
|---|----|

| | |
|--|----|
| Tableau III-6 : Capacités d'absorption sous charge (AUL) de superabsorbant le SAP (BASF), dans la solution NaCl 0,9% pour des durée de 1h et une cinétique de 4h de test..... | 59 |
|--|----|

| | |
|--|----|
| Tableau III-7 : Capacité d'absorption sous charge (AUL) de superabsorbant PAAm et , dans la solution NaCl 0,9% pour des durées de 1h et une cinétique de 4 h de test..... | 60 |
|--|----|

LISTE DES ABREVIATIONS

| | |
|-----------------|--|
| AAm | : Acrylamide |
| AUL | : Absorption sous charge |
| CAL | : Capacité d'absorption libre |
| CALs | : Capacité d'absorption libre à l'équilibre à la saturation |
| CRC | : Capacité de rétention après centrifugation |
| DI | : Eau dé-ionisée |
| DRX | : Diffraction des rayons X |
| FTIR-ATR | : Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier type de réflexion totale atténuée |
| MBA | : N, N-méthylène-bisacrylamide |
| PAAm | : Polyacrylamide réticulé simple |
| PSK | : Persulfate de potassium |
| SAP | : Polymère superabsorbant commercial (polyacrylate de sodium) |
| Tea bag | : Méthode de test de performances d'absorption |

Sommaire

| | |
|----------------------------|---|
| Remerciement | |
| Dédicace | |
| Résumé | |
| Liste des figures | |
| Liste des tableaux | |
| Liste des abréviations | |
| Introduction générale..... | 1 |

Chapitre I : *Revue bibliographique*

| | |
|--|-----------|
| I-1. GENERALITES SUR LES POLYMERES..... | 3 |
| I-1-1. Definition..... | 3 |
| I-1-2. Classification des polymères..... | 4 |
| I-1-3. L'intérêt des polymères dans notre vie..... | 6 |
| I-1-4. Applications des polymères..... | 6 |
| I-1-5. La synthèse des polymères | 7 |
| I-1-5-1. Polycondensation (ou polymérisation par étapes) | 7 |
| I-1-5-2. Polymérisation en chaine | 7 |
| I-1-5-2-A. Polymérisation radicalaire. | 8 |
| I-1-5-2-B. Polymérisation ionique | 9 |
| I-1-5-2-B-1. Polymérisation anionique | 9 |
| I-1-5-2-B-2. Polymérisation cationique..... | 9 |
| I-2.GÉNÉRALITÉS SUR LES GELS..... | 10 |
| I-2-1.Définition d'un gel..... | 10 |
| I-2-2.Classification..... | 10 |
| I-2-2-1.Classification générale..... | 10 |
| I-2-2-2.Gels physiques et gels chimique..... | 11 |
| I-3. Notion D'hydrogels Et De Polymères Superabsorbants | 13 |

| | |
|--|-----------|
| I-3-1. Les hydrogels..... | 13 |
| I-3-2. Classification des hydrogels | 14 |
| I-3-2-1. Classification basée sur le type de réticulation..... | 14 |
| I-3-2-2. Classification basée sur la structure chimique du polymère..... | 15 |
| I-3-2-3. Classification basée sur la source des polymères..... | 16 |
| a) Biodégradabilité..... | 16 |
| b) Compostabilité..... | 16 |
| c) Biocompatibilité | 16 |
| I-3-2-4. Hydrogels à base de polymères synthétiques | 17 |
| I-4. Caractéristiques Requises d'un Matériau Hydrogel | 18 |
| I-5. Domaines D'applications Des Hydrogels (Polymères Superabsorbants)..... | 19 |
| I-6. Application Des Hydrogels Dans Les Produits Absorbants D'hygiène | 20 |
| I-6-1. Conception des couches jetables pour bébés | 20 |
| I-6-2. Mécanisme d'absorption du liquide dans le SAP | 21 |
| I-6-3. Test de fluide pour les polymères superabsorbants | 22 |
| I-7. Hydrogel de polyacrylamide (PAAm)..... | 23 |
| I-7-1. Structure, propriétés et applications..... | 23 |
| I-7-2. Formation d'hydrogel PAAm ionique | 24 |
| I-8. Les Acrylates | 25 |
| I-9. Hydrogel de Polyacrylate de sodium | 25 |
| I-9-1. Structure, propriétés et applications | 25 |
| I-9-2. Utilisations des polyacrylates | 26 |

Chapitre II : *Matériels et méthodes*

| | |
|--|----|
| II-1. Matériels | 27 |
| II-2. Synthèses des hydrogels superabsorbant | 29 |
| II-2-1. Protocole de synthèse | 29 |
| II-2-2. Purification et séchage d'hydrogel synthétisé..... | 30 |
| II-2-3. Hydrolyse alcaline | 30 |
| II-3. Tamisage des hydrogels synthétises | 31 |
| II-4. Humidité | 31 |
| II-5. Mesure de pH | 32 |
| II-6. Densité | 32 |
| II-7. Caractérisation des hydrogels | 32 |
| II-7-1. Spectroscopie infra rouge a transformé de Fourier | 32 |
| II-7-2. Diffraction des rayons X (DRX) | 33 |
| II-8. Mesure des capacités d'absorption et de rétention | 33 |
| II-8-1. Mesures des capacités d'absorption libre (CAL) et de rétention (CRC) | 34 |
| II-8-2. Mesure de la capacité d'absorption sous charge (AUL) | 36 |

Chapitre III : *RESULTATS & DISCUSSION*

| | |
|--|----|
| III.1. Synthèses de l'hydrogel superabsorbant polyacrylamide | 37 |
| III-2. Etude structurale et morphologique des hydrogels superabsorbants | 38 |
| III-2-1. Les Tests effectués sur les matières premières commerciales | 38 |
| III-2-1-1. Test de l'humidité (SAP)..... | 38 |
| III-2-1-2. Test de densité (SAP)..... | 38 |
| III-2-2. Etude structurale par spectroscopie FTIR-ATR | 38 |

| | |
|---|-----------|
| III-2-2-1.Cas de PAAm synthétisé..... | 38 |
| III-2-2-2.Cas de SAP commercial..... | 40 |
| III-2-3. Etude structurale par diffraction de rayon X (DRX)..... | 40 |
| III-2-3-1.Cas d'hydrogel PAAm réticulé | 40 |
| III-2-3-2.Cas d'hydrogel superabsorbant SAP | 41 |
| III-3. Etude des performances des hydrogels superabsorbants..... | 41 |
| III-3-1. Etude de propriétés de gonflement..... | 42 |
| III-3-1-1.Etude de propriétés de gonflement suivant la taille des particules de superabsorbant..... | 42 |
| III-3-2. Effet de salinité sur les comportements de gonflement des Superabsorbants..... | 44 |
| III-3-2-1. Capacité d'absorption libre (CAL) | 44 |
| III -3-2-2 .Capacité de rétention par centrifugation (CRC)..... | 48 |
| III-4. L'effet de pH du milieu..... | 49 |
| III-5. L'effet de la température sur le taux de gonflement des superabsorbants dans des différentes solutions..... | 51 |
| III-6. L'effet de la Température sur le taux de gonflement des superabsorbants dans des solutions pH (4,7et 10)..... | 55 |
| III-7. Capacité d'absorption sous charge (AUL)..... | 57 |
| Conclusion Générale..... | 61 |
| Références bibliographies | |

Introduction générale

Les polymères sont omniprésents dans notre environnement quotidien. Ils représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à leur faible densité allié à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées. Leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels); leur possibilité de recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques les rendent de plus en plus utiles [1].

Les polymères superabsorbants ou hydrogels sont des réseaux de chaînes polymères hydrophiles réticulées entre elles via des interactions physiques ou chimiques. Ils ont la capacité de gonfler et d'emmagasiner une très grande quantité d'eau ou des solutions aqueuses par rapport à leur masse, ce qui en fait d'excellents absorbants [2].

Toutefois, la plupart de ces hydrogels sont à base de polymères synthétiques, comme l'acide acrylique et l'acrylamide. Les polyacrylates de sodium sont des polymères réticulés qui se transforment en gel dès qu'ils absorbent un liquide. Les polyacrylamides présentent un double intérêt : industriel et fondamental. Des masses moléculaires élevées peuvent être obtenues par polymérisation radicalaire, ils trouvent leurs applications les plus importantes en tant qu'épaississants, flocculants pour le traitement des eaux [3], agents de traitement de sol.etc. En particulier, les gels et les membranes faits à partir des polyacrylamides ont été intensivement utilisés ces dernières années pour la séparation des protéines [4].

Ce travail repose sur une étude comparative entre les propriétés d'hydrogels d'un polymère superabsorbant commercial et un hydrogel à base de polyacrylamide qui a été synthétisé au cours de ce travail. Une étude de propriétés d'absorption (taux de gonflement) a été menée le long de ce travail, afin de tester l'efficacité des hydrogels, spécialement celui qui a été synthétisé en utilisant des solutions salines physiologiques habituellement utilisée pour caractériser l'absorption des produits hygiéniques.

Le manuscrit présentant ce travail est entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance du thème abordé tout en exposant clairement l'objectif visé.

Le chapitre I est consacré à une synthèse bibliographique sur les hydrogels, permettant de mieux appréhender, de façon générale les concepts théoriques de base des polymères en solution que nous avons utilisés dans cette étude.

Le chapitre II présente le matériel, les méthodes de synthèse et les différentes techniques de caractérisation et les tests de performances (d'absorption et de rétention).

Le chapitre III regroupe l'ensemble des résultats des différentes techniques d'analyse et des tests de performance qui ont été réalisés au cours de cette étude.

Enfin, nous achevons le manuscrit par une conclusion générale qui récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail avec des recommandations future.

Chapitre I

Partie Théorique

I-1. GENERALITES SUR LES POLYMERES

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

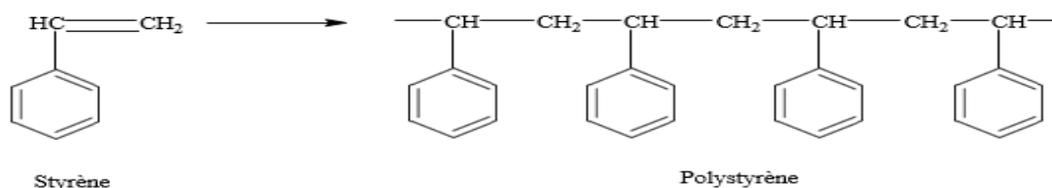
La chimie des polymères consiste à l'étude des propriétés à l'échelle moléculaire qui dépendent fortement de leur nature chimique. Tandis que la physique des polymères suppose décrire ces propriétés par un nombre restreint de paramètres à partir desquels elle s'efforce d'obtenir des résultats plus généraux: solubilité, configuration, élasticité, viscosité, etc. Les macromolécules sont le centre de grands intérêts scientifiques, économiques, industriels et autres. Elles présentent une grande variété de propriétés très utiles pour des applications pratiques mécaniques, thermiques, électriques, optiques,...

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

I-1-1. Définition

Le mot polymère est dérivé du mot grec signifiant « *plusieurs parties* », poly qui veut dire plusieurs et le terme mère qui signifie partie. Chimiquement parlant, un polymère est une matière organique de haut poids moléculaire constituant une grosse molécule avec des motifs répétitifs liés entre eux par des liaisons chimiques covalentes. Ainsi cette grosse molécule est appelée macromolécule [5]. A titre d'exemple, la réaction ci-dessous représente la polymérisation de styrène.

Example:



Les polymères peuvent être d'origine biologique (par exemple, protéines, cellulose, ADN, et ARN), ou d'origine synthétique (par exemple, polyéthylène, polystyrène, nylon, et polyester).

I-1-2. Classification des polymères :

Il existe plusieurs critères [6] permettant de classer les macromolécules tels que :

a) leurs natures chimiques :

- Polymères minéraux
- Polymères organiques
- Polymères mixtes.

b) leurs origines :

- Polymères naturels : caoutchouc naturel, cellulose.
- Polymères artificiels : obtenus par modification de polymères naturels.
- Polymères synthétiques : obtenus à partir de monomères qui n'existent pas dans la nature.

c) leurs domaines d'application :

- Polymères techniques : ces polymères peuvent remplacer les matériaux traditionnels (métaux, céramiques...).
- Polymères spéciaux : ces polymères possédant une propriété particulière (adhésion...) qui permet leur utilisation dans une application spécifique.

d) Selon leur structure : Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement Variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont Amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [7].

- Les polymères linéaires: les motifs s'enchaînent de manière unidimensionnelle comme le montre la figure I.1-a, c'est le cas des polymères thermoplastiques [8].
- Les polymères ramifiés: s'il existe des ramifications sur la chaîne, elles peuvent être courtes (polymère branché) ou longues et reliées entre elles (polymère réticulé). Ils sont montrés sur la figure I.1-b et I.1-c respectivement [8].

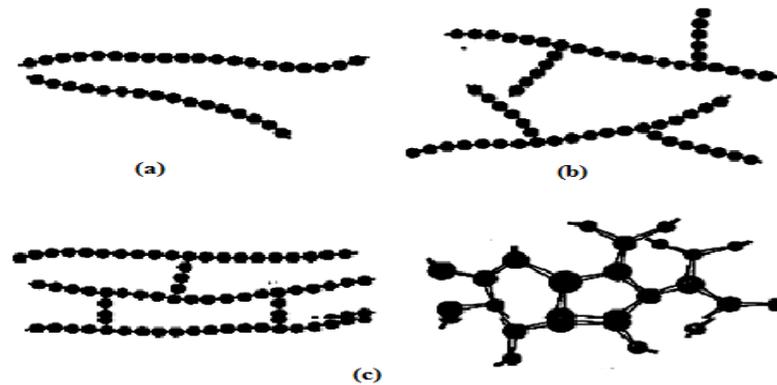


Figure I-1: Les trois types de molécule de polymères [8].

- Les polymères amorphes: dans ce cas les chaînes macromoléculaires ne sont pas arrangées, il y'a un désordre total.
- Les polymères cristallins : il existe dans ce cas les zones cristallines (les chaînes sont ordonnées).
- Les polymères semi-cristallins : ils se composent d'une phase cristalline (l'ordre) et une phase amorphe (désordre) comme l'indique la figure ci-dessous.

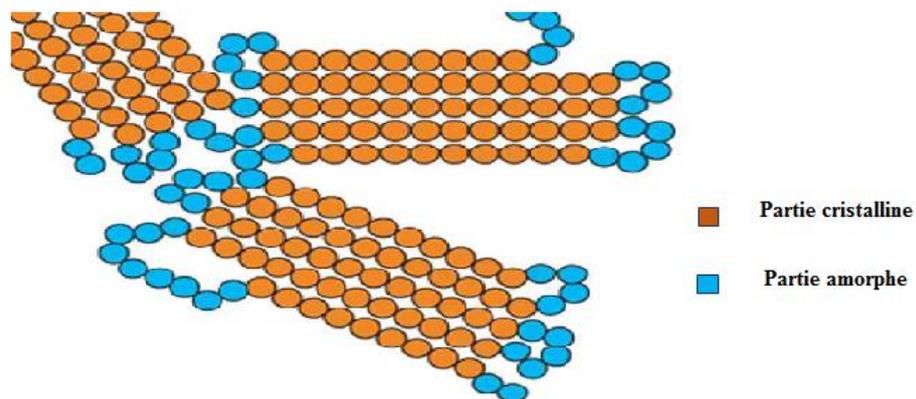


Figure I-2: Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin [8].

e) Selon leur comportement thermique et mécanique:

- Polymères thermoplastiques

Ce sont des polymères linéaires, fusibles et soluble dans les solvants organiques et ils sont en générale recyclable, c'est-à-dire, ils permettent le chauffage et le refroidissement plusieurs fois lors du moulage des pièces [9].

- Polymères thermodurcissables

Ils durcissent au cours de la polymérisation lors de la montée en température en formant un réseau tridimensionnel de monomères liés par liaisons covalentes. La transformation est

unique et donne lieu à une pièce définitive. Donc, il n'existe pour eux ni solvant, ni phase fondue. Les thermodurcissables ne sont pas recyclables et leur mise en forme est plus complexe [10].

➤ Les élastomères

Ce sont des polymères qui peuvent être étirés à au moins deux fois leur longueur d'origine et qui se rétractent à leur dimension initiale dès que la force d'étirement cesse et cela sans vulcanisation. Parmi les avantages des élastomères, il faut citer une excellente mise en œuvre, de bonnes propriétés mécaniques, un très faible échauffement interne et une très bonne tenue au froid [11].

I-1-3. L'intérêt des polymères dans notre vie

Les polymères jouent un rôle très intéressant à cause de :

- Leurs propriétés, thermiques, chimiques, mécaniques et élastiques intéressantes.
- Abondance et disponibilité à coût réduit.
- Possibilité d'avoir des matériaux de toutes les formes, de toutes les épaisseurs.
- Taux de vieillissement faible en fonction du temps.
- Flexibilité et légèreté.

I-1-4. Applications des polymères

Les polymères sont fortement utilisés dans:

- l'emballage des produits alimentaires, emballage de transport.
- les secteurs du bâtiment, les secteurs de l'automobile, l'aéronautique et les bateaux.
- l'industrie de l'électroménager, du textile, de l'électricité et de l'agriculture.

La figure ci-dessous présente quelques domaines d'application.



Figure I-3 : Applications des polymères.

I-1-5.Synthèse des polymères :

Les polymères synthétisés sont préparés à partir de molécules de faible masse moléculaire (monomères) par deux grands procédés : la polycondensation (ou polymérisation par étapes) et la polymérisation en chaîne (radicalaire, cationique, anionique). La plupart des procédés industriels découlent de ces deux méthodes de synthèse.

I-1-5-1. Polycondensation (ou polymérisation par étapes)

La polycondensation est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents. Cette réaction mène à l'élaboration des macromolécules nommés polycondensats [12]. Les réactions de condensation font en général intervenir des réactifs monofonctionnels. En polycondensation, la structure moléculaire se fait au départ de monomères di-ou plurifonctionnels. La chaîne se construit par l'intermédiaire de réactions de condensation entre groupements fonctionnels portés par les molécules de monomère et par les molécules de polymère en formation. Les réactions de polycondensation se schématisent selon le mécanisme illustré par la figure I-4 [12].

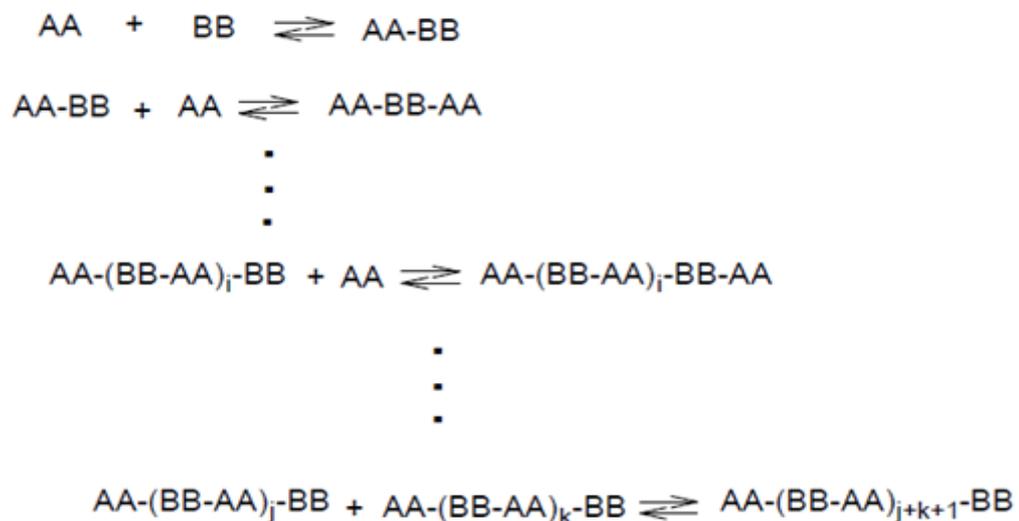


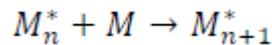
Figure I-4: Schéma d'une réaction de polycondensation [12].

Chaque groupement réactionnel de fin de chaîne conserve sa réactivité et l'édification des molécules de polycondensat se poursuit durant toute la durée de la réaction. En polycondensation, tous les groupes fonctionnels restent actifs et la croissance d'une

macromolécule s'étend sur toute la durée de la réaction (plusieurs heures) même pour des molécules de petites tailles (~200 à 300 unités structurales par molécule) [12].

I-1-5-2. Polymérisation en chaîne

La polymérisation en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule de monomère M_n^* est actif porté par la chaîne en cours de croissance. Si on appelle M une chaîne comportant n unités constitutives et munie d'un centre actif, la polymérisation peut être schématisée par la réaction suivante:



Le signe étoile indique le site d'un électron non apparié se trouvant sur la chaîne moléculaire et avec lequel une nouvelle liaison pourra s'effectuer, causant ainsi une augmentation de la taille de la chaîne. On rappelle que l'atome de la chaîne muni de cet électron non apparié constitue le centre actif.

Les réactions en chaîne se font en 3 étapes :

- L'initiation (ou amorçage).
- La propagation (ou croissance).
- La terminaison.

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des unités constitutives (monomères),

on classe la polymérisation en chaîne dans l'un des deux groupes suivants :

- La polymérisation radicalaire.
- La polymérisation ionique (cationique ou anionique).

I-1-5-2-A. Polymérisation radicalaire

La littérature est particulièrement abondante sur la polymérisation radicalaire [12]. Sa facilité de mise en œuvre et ses attraits économiques lui ont conféré une importance particulière dans l'industrie. Les réactions de polymérisation en chaîne font intervenir des centres actifs R^* très réactifs (radicaux, anions, cations). Ces centres actifs additionnent, en un laps de temps très court (généralement inférieur à la seconde), un grand nombre de monomères (10³ à 10⁵ molécules par seconde). La figure I-5 montre un schéma explicatif d'une réaction en chaîne [12].

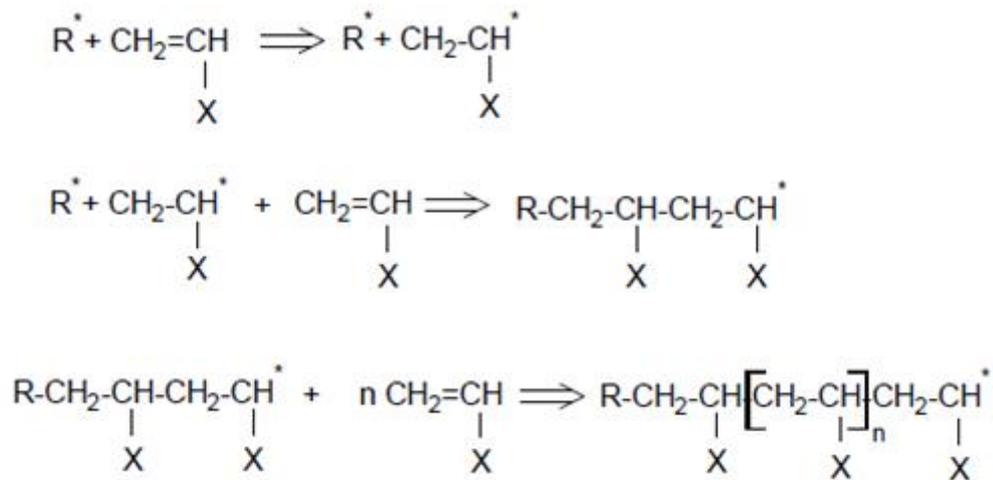


Figure I-5: Schéma d'une réaction en chaîne [12].

I-1-5-2-B. Polymérisation ionique

Dans ce type de réaction, le centre actif est constitué par un ion. On distingue cependant, la polymérisation anionique et la polymérisation cationique.

I-1-5-2-B-1. Polymérisation anionique

Une polymérisation par voie anionique [12] permet de contrôler la croissance des chaînes et leur architecture par: (1) une phase d'amorçage efficace et rapide de toutes les chaînes; (2) la croissance simultanée de toutes les chaînes (amorçage rapide par rapport à la propagation) ; la réaction s'arrêtant quand tous les monomères sont consommés ; (3) la suppression des réactions de terminaison et de transfert qui sont communes dans les polymérisations radicalaires.

I-1-5-2-B-2. Polymérisation cationique

La polymérisation cationique est une réaction cinétique en chaînes qui se produit sous l'action d'un amorceur acide et d'un centre actif porteur d'une charge positive, généralement associé à un contre ion négatif [13]. Les amorceurs utilisées peuvent être des acides protiques des acides de Lewis et de leurs sels. Les centres actifs sont des électrophiles et sont choisis selon la nature chimique du monomère.

I-2. GÉNÉRALITÉS SUR LES GELS

I-2-1. Définition d'un gel

Le terme de gel échappe à toute définition précise. Le gel est un état de la matière. Il s'agit généralement d'une solution ou une suspension colloïdale qui subit une transformation physique ou chimique conduisant à un état semi-solide tout en conservant une grande partie du solvant à l'intérieur de sa structure [14].

Un gel macromoléculaire est une matrice polymère gonflée par une grande quantité de solvant. Les chaînes polymères sont connectées entre elles, formant un réseau qui sert à retenir le liquide et qui donne au gel sa rigidité.

Les gels sont doux et humides, ils ressemblent à des matériaux solides mais ils sont capables de subir de grandes déformations, ce qui est en contraste avec la plupart des matériaux industriels, tels que les métaux, les céramiques et les matières plastiques qui sont secs et durs. L'organisme vivant est en grande partie constitué de gels sauf les os, les dents et les ongles. Les couches extérieures de la peau et les tissus des mammifères sont des gels dans lesquels la teneur en eau va jusqu'à 90% (plasma - sang) ce qui permet à l'organisme de transporter les ions et les molécules tout en gardant sa rigidité.

I-2-2. Classification

I-2-2-1. Classification générale

Il existe plusieurs classifications des gels: selon leur origine tels que les gels naturels ou synthétiques; selon la matière contenue dans la matrice polymère tels que les hydrogels, les aérogels ou les organo-gels; selon le type de liaison de la matrice polymère tels que les gels chimiques ou physiques. La classification des différents gels est présentée dans le tableau I-1. La connexion entre les chaînes de polymères peut être de deux sortes, permanente (liaison covalentes) ou réversible (liaisons hydrogènes, interactions de type Van der Waals, enchevêtrements ...) ce qui permet de différencier les deux grands types de gels: les gels chimiques et les gels physiques [15]. Le processus de la gélification physique est généralement réversible.

Tableau I-1 : Classification des gels [15].

| | | |
|---------------------------|-------------------------|---|
| Milieu de gonflement | Liquide | Hydrogel (eau) Organogel(solvantorganique) Lyogel ¹ (alcool) |
| | Gaz | Xérogel Aérogel (air) |
| | Solide | Polymère – Gel polymère |
| Polymères de constitution | Gel naturel | Gel de protéine Gel de polysaccharide |
| | Gel synthétique | Gel de polymère organique Gel de polymère inorganique |
| | Gel hybride | Polysaccharide, et polymère synthétique Polymère de protéine, et gel synthétique |
| Réticulation | Liaison covalente | _____ |
| | Interaction moléculaire | Interaction Coulombienne Liaison hydrogène Liaison de coordination |

I-2-2-2. Gels physiques et gels chimiques:

- **Gels physiques**

La réticulation n'est pas nécessairement produite par une réaction chimique. Tout processus physique qui favorise une association entre certains points des différentes chaînes d'un polymère peut conduire à un gel [15].

Dans le cas des gels physiques les connexions, appelées nœuds de réticulation, ne sont pas permanentes. Ce caractère transitoire vient du fait que leur énergie est finie et du même ordre de grandeur que l'agitation thermique. Le nombre et la « force » des nœuds de réticulation dépendent donc directement des états thermodynamiques et mécaniques du gel, et induit par ailleurs une réversibilité de la gélification, les associations se cassent et se reforment continuellement [16].

Les nœuds de réticulation peuvent être de différentes natures:

- Interactions de type « association »: Interactions coulombiennes, dipôle/dipôle, liaisons H.
- Interactions de type « transition de phase »: Interactions de type colloïdales, zones cristallines ou vitreuses, enchevêtrements.

L'organisation microscopique du matériau est donc souvent très complexe, et le caractère transitoire de la réticulation influence considérablement l'ensemble de ses propriétés en créant une nouvelle échelle de temps, reliée au « temps de vie » des associations. Par rapport au temps caractéristique du réseau, le système se comportera donc comme un solide aux temps courts, et, inversement, comme un liquide aux temps longs. La nature fournit un grand nombre d'exemples de gels physiques, le plus connu étant celui d'une solution aqueuse de gélatine, les gels des molécules biologiques, tels que les protéines et certains polysaccharides. Une autre classe importante de gels comprend des polyamides, polyester, les polyuréthanes, et d'autres polymères poly condensés.

La solution de gélatine est un exemple type de gel physique. Le caractère transitoire dû au passage de la solution au gel vient du fait que l'énergie de liaison est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique.

• Gels chimiques

Les gels chimiques sont constitués de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes. Les nœuds de réticulation du réseau ont un caractère permanent et ne dépendent pas de facteurs extérieurs (température, pH, concentration, déformation mécanique...).

Il existe deux méthodes principales de préparation des gels. L'une consiste en une polymérisation multifonctionnelle, cette méthode de synthèse des gels chimiques est basée

sur la condensation des unités multifonctionnelles. L'exemple typique est la réaction de condensation entre un trialcool et le diisocyanate où la réaction conduit à des chaînes réticulées, chaque trialcool devient un point de réticulation quand ces trois groupes fonctionnels réagissent.

L'autre en une polymérisation suivie d'une réticulation des chaînes polymères après leur formation, cette approche de la synthèse des gels chimiques est la polymérisation additive. Par exemple si un radical libre réagit avec un monomère vinyle il agit sur sa double liaison pour générer une chaîne linéaire. S'il existe dans la solution un dérivé divinyle, $\text{CH}_2 = \text{CH-R} - \text{CH} = \text{CH}_2$, les deux doubles liaisons participeront à la construction de deux chaînes distinctes et - R - deviendra un pont de réticulation dans la structure [15]. Du fait de l'existence de ces liaisons covalentes entre chaînes, les matériaux formés sont insolubles quel que soit le solvant, mais, selon leur compatibilité avec ce solvant, ils peuvent l'absorber en plus ou moins grande quantité [17] et leur taux d'hydratation ou de gonflement dépendra fortement de la densité de leur réticulation [17].

I-3. Notion d'hydrogels et de polymères superabsorbants

I-3-1. Les hydrogels

Les hydrogels sont des structures tridimensionnelles de chaînes polymères hydrophiles, qui ont la propriété de gonfler dans l'eau ou dans les fluides biologiques sans se solubiliser et tout en conservant leur forme. Ils se distinguent par des propriétés réservoirs originales en interaction avec leur environnement puisqu'ils peuvent absorber l'eau de 10 à plus de 1000 fois leurs poids à l'état sec.

Un polymère peut se présenter sous forme liquide (plus ou moins visqueux) ou solide à température ambiante. À l'état solide, il peut être utilisé comme matériau moyennant des propriétés mécaniques suffisantes. Un polymère liquide à température ambiante peut être transformé en matériau s'il est réticulé ; les élastomères sont des matériaux obtenus par réticulation de polymères linéaires liquides à température ambiante.

Les polymères ont un comportement viscoélastique. En effet, ils démontrent simultanément des propriétés élastiques et un caractère visqueux. L'enchaînement des motifs monomères peut se faire de façon linéaire (polymères linéaires), présenter des ramifications aléatoires (polymères branchés et hyperbranchés) ou systématiques et régulières. Du fait des degrés de liberté de la conformation (disposition dans l'espace) de

chaque motif monomère, la conformation du polymère résulte de cet enchaînement mais également des interactions entre motifs.

Le phénomène de gélification peut être déclenché par différentes méthodes. La technique la plus simple consiste à ajouter un réticulant dans la solution de précurseurs du gel, une molécule réactive qui participe à la création du lien entre les chaînes de polymères.

D'autres méthodes utilisent une variation de pH, de température, application d'un champ électrique à la solution de précurseurs, irradiation par micro-ondes ou aux rayons gamma. Il est parfois nécessaire de modifier plusieurs paramètres pour obtenir une gélification complète, comme changeant le pH et la température à la fois. En général, les trois parties intégrantes de la préparation d'hydrogels sont le monomère, l'initiateur et le réticulant. Pour contrôler la chaleur de polymérisation et les propriétés des hydrogels finaux, des diluants sont utilisés, comme de l'eau ou d'autres solutions aqueuses.

Les polymères superabsorbants désignés par SAP (en anglais, superabsorbent polymère) sont un cas particulier d'hydrogels superabsorbants. Ils sont des polymères hydrophiles réticulés qui ont la capacité d'absorber des quantités considérables d'eau ou de fluides aqueux atteignant des milliers de fois leur poids d'origine et ce en des périodes de temps relativement courtes [18].

Les hydrogels superabsorbants acryliques, copolymères d'acide acrylique et d'acrylate de sodium réticulés, sont les plus connus et les plus utilisés, et ils sont des particules solides capables d'absorber, en quelques dizaines de secondes, jusqu'à 1000 fois leur masse d'eau.

I-3-2. Classification des hydrogels

Les hydrogels peuvent être classés selon leurs types de réticulation, méthode de préparation, origine, et charges ioniques [19].

I-3-2-1. Classification basée sur le type de réticulation

L'application ultérieure à laquelle est destiné l'hydrogel fini impose le choix du mode de synthèse et par suite le type de réticulations. Dans son état gonflé, la structure tridimensionnelle se maintient grâce aux réticulations qui empêchent les hydrogels de se dissoudre malgré l'absorption de quantités suffisantes de fluides. Ces réticulations sont illustrées par la figure I-6.

⇒ **Réticulations chimiques:** Les chaînes sont liées par des liaisons covalentes de forte énergie (150 et 900 kJ.mol⁻¹) permettant de former des hydrogels permanents ou irréversibles pourvus de propriétés mécaniques intéressantes.

La voie de synthèse générale est la (co-)polymérisation-réticulation de monomères. Les gels sont formés par polymérisation d'un monomère ou deux monomères en présence d'un réticulant tel que le méthylène-bis-acrylamide qui, assure le pontage entre ses chaînes.

⇒ **Réticulations physiques:** Pour ces hydrogels non-permanents aussi appelés gels réversibles, les nœuds de réticulation sont des associations intermoléculaires dues à des liaisons faibles réversibles (énergie entre 1 et 40 kJ.mol⁻¹: ponts d'hydrogène, interactions électrostatiques de type Van der Waals, ioniques ou par enchevêtrements physiques (forces hydrophobes).

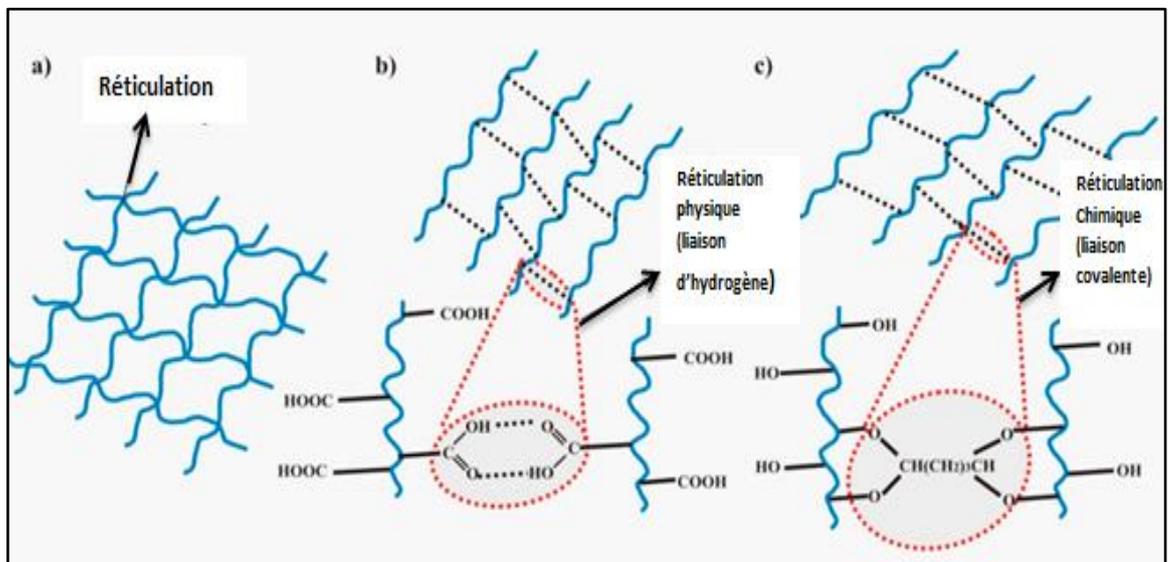


Figure I- 6 : Les chaînes réticulées : d'hydrogel (a) physiquement (b) et chimiquement (c)[19].

I-3-2-2. Classification basée sur la structure chimique du polymère

Les hydrogels peuvent être classés principalement en deux groupes :

⇒ **Hydrogel non-ionique (neutre)**

La présence des groupements hydrophiles (tels que -OH, CONH₂, -COOH, -SO₃H) sur les chaînes polymères du réseau d'hydrogel augmente le taux de gonflement comparativement aux systèmes contenant des groupes hydrophobes. Quand l'hydrogel neutre est immergé dans l'eau tant que liquide gonflant, une pression osmotique à l'extérieur et à l'intérieur du gel est générée à cause de la concentration initiale élevée du polymère. Cette pression entraîne le liquide à pénétrer vers l'intérieur du réseau dispersant

ainsi ses chaînes. L'hydrogel voit son volume s'accroître de plus en plus, faisant naître de la sorte la réaction élastique du réseau due à l'élongation des chaînes. Le réseau continu à absorber le solvant jusqu'à ce que les forces élastiques contrebalancent la pression osmotique. On dit alors que l'hydrogel a atteint un équilibre de gonflement.

⇒ **Hydrogel ionique (polyélectrolyte)**

Dans les hydrogels polyelectrolytes les chaînes porteuses de groupements ionisables leur donnant un caractère anionique ou cationique ou les deux à la fois (amphotères). Ces groupements qui vont se dissocier en réseau polymérique chargé et contre-ions libres [20].

Les contributions osmotiques et forces élastiques rétractives restent opérationnelles, mais les forces motrices du gonflement dans cette classe d'hydrogels, sont les forces répulsives électrostatiques entre les groupements chargés. En effet, les contre-ions à l'intérieur du réseau vont engendrer une pression osmotique supplémentaire appelant plus de molécules de liquide vers l'intérieur. De plus les charges de même signe se repoussent mutuellement induisant une plus grande expansion des chaînes. Par conséquent, le réseau polyélectrolyte absorbe beaucoup plus que son homologue neutre. Aussi, les hydrogels anioniques s'ionisent au-dessus du pKa des groupements chargés. Donc, ils absorbent de l'eau à pH élevé et se rétrécissent en milieu acide. Les hydrogels cationiques, quant à eux, se gonflent à faible pH et se rétrécissent à pH basique.

I-3-2-3. Classification basée sur la source des polymères

Les hydrogels peuvent être classés en fonction de leurs origines naturelles ou synthétiques.

a. Biodégradabilité : elle correspond à la défragmentation des chaînes polymères sous l'action des microorganismes. Elle est très complexe, et impose de connaître à la fois le milieu dans lequel la biodégradation a lieu (terrestre, aquatique, aérobie, anaérobie).

b. Compostabilité : la biodégradabilité seule n'est pas suffisante. En effet, pour tirer profit de cette propriété, les matériaux biopolymères doivent être compostables. La compostabilité introduit la notion de délai et des conditions de température et d'humidité spécifiques à la biodégradation.

c. Biocompatibilité : les matériaux biocompatibles sont acceptés par les cellules vivantes en assurant une fonction désirée, avec une réponse appropriée et sans effets indésirables.

Ainsi, la mise au point d'hydrogels respectueux de l'environnement super gonflants à base de biopolymères a suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs ressources abondantes, leur faible coût de production, leur propriétés intrinsèques (biodégradabilité, biorésorbabilité, biocompatibilité, compostabilité). Toutes ces caractéristiques leurs

confèrent différentes applications médicales, pharmaceutiques, les produits hygiéniques et l'emballage.

Les hydrogels à base de polysaccharides sont les plus étudiés, de sorte que le terme d'hydrogel naturel implique souvent l'hydrogel avec un composant polymère glucidique [21].

I-3-2-4. Hydrogels à base de polymères synthétiques

Ils sont à base de polymères synthétiques issus de la pétrochimie, tels que le poly(éthylène glycol), poly(acrylamide) et le poly (acide acrylique)[22].

Les hydrogels peuvent être conçus avec des réponses contrôlables quant au rétrécissement ou à l'expansion avec des changements dans les conditions environnementales externe. L'absorption des hydrogels est influencée par plusieurs paramètres à savoir :

- **Degré de réticulation**

Les hydrogels fortement réticulés ont une structure plus compacte et serrée et gonflent moins que ceux dont le réseau est plus lâche (nœuds de réticulation en nombre plus faible).

- **Structure chimique du polymère**

Les hydrogels contenant des groupements hydrophiles gonflent à des degrés très élevés comparés aux hydrogels contenant des groupements hydrophobes. L'existence de ces derniers sur les chaînes de l'hydrogel font que celui-ci se contracte minimisant ainsi leur exposition à l'eau. Il en résulte une plus faible teneur en eau des hydrogels porteurs de groupements hydrophobes.

- **Stimulants environnementaux**

Les hydrogels sensibles aux stimuli d'origine physique (température, champ électrique, lumière)ou chimique (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.

Plus la force ionique de la solution externe est élevée, plus faible est la capacité d'absorption. En règle générale, la capacité d'absorption d'eau des hydrogels en solution saline est bien inférieure à celle dans de l'eau distillée.

Les hydrogels thermosensibles et les hydrogels sensibles au pH sont les plus utilisés dans diverses applications, ils sont nommés hydrogels intelligents [23].

- **Granulométrie et structure poreuse des hydrogels**

Le gonflement rapide des particules d'hydrogels est principalement assuré par leurs petites tailles, ce qui permet de fournir le meilleur rapport performance/coût.

Un autre paramètre important qui affecte les capacités d'absorption et de rétention d'un hydrogel est sa porosité et la taille moyenne de ses pores. Ces pores sont les sites d'interaction des stimulants externes avec les groupements hydrophiles du polymère réticulé. Une structure poreuse favorise la pénétration des molécules d'eau (fluide) dans le réseau.

Le réseau peut être macroporeux (0,1 - 1 μ m), microporeux (100 - 1000Å) ou nanoporeux (10 - 100Å), en fonction du type de polymère réticulé, la méthode de préparation et le taux d'hydratation.

Généralement, la taille des pores diminue quand la concentration en polymère et le taux du réticulant augmentent dans le réseau.

Par ailleurs, la connaissance de la porosité d'un hydrogel est souvent primordiale pour sa mise en application. Des études ont montré que la structure poreuse peut être augmentée par l'introduction d'un agent qui génère des pores appelé agent porogène[24].

La méthode la plus fréquente est l'utilisation des tensioactifs qui peuvent s'auto-assembler pour former des micelles en milieu aqueux, et servent de modèle générant des pores durant le processus de gélation.

Par conséquent, des hydrogels absorbants poreux, pourvu de gonflement rapide et dont la taille des pores peut être contrôlée en faisant varier la concentration en tensioactif, ont été développés par cette approche qui est économique et techniquement réalisable. Parmi les tensioactifs, nous citons le Triton X-100 et le sodium n-dodecylbenzenesulfonate (SDBS) qui ont été utilisés pour préparer des superabsorbants d'amidon-greffé-poly (acrylic acide) [25] et de sodium alginate-greffé-poly (acrylic acide-co-acrylamide), respectivement [26].

I-4.Caractéristiques requises d'un matériau hydrogel

Les caractéristiques fonctionnelles d'un hydrogel idéal [27] peuvent être listées comme suit:

- Capacités d'absorption et de rétention de liquide appropriées aux exigences de l'application.
- Grandes capacités d'absorption libre ou sous charge (AUL) dans la solution saline.
- Faible teneur en monomère résiduel.
- Grande durabilité et stabilité dans l'environnement de gonflement et pendant le stockage.
- La biodégradabilité la plus élevée sans formation d'espèces toxiques suite à la dégradation.
- Le cout le plus bas.
- Neutralisation du pH après enflure dans l'eau.
- Inodore et non toxique.
- Une bonne capacité de remouillage (si nécessaire), l'hydrogel doit être en mesure de restituer la solution imbibée ou de la maintenir; en fonction de l'exigence de l'application par exemple, dans des applications agricoles ou hygiéniques.

De toute évidence, il est impossible qu'un échantillon d'hydrogel remplisse simultanément toutes les caractéristiques requises mentionnées ci-dessus. En fait, l'utilisation de composants synthétiques pour atteindre le niveau maximal de certaines de ces caractéristiques entraînera une inefficacité du reste. Par conséquent, dans la pratique, les variables de réaction de production doivent être optimisées pour l'application visée de sorte qu'un équilibre approprié entre les propriétés soit atteint.

Par exemple : les hydrogels utilisés dans l'administration de médicament doivent répondre au pH ou à la température.

I-5.Domainses d'applications des hydrogels (polymères superabsorbants)

Les hydrogels sont à la base d'un large spectre d'applications dans de nombreux domaines technologiques, du fait de leurs propriétés réservoirs et de leur fonction barrière. Ils ont connu un développement croissant dans de nombreux domaines technologiques telles que les techniques séparatives entant que tamis moléculaires (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 hygiéniques (couches bébés, produits d'hygiène féminine), domaine médical et biomédical (implants en chirurgie plastique, l'ingénierie de tissus vasculaires, matériaux biomimétiques destinés à la fabrication des cornées et des cartilages), domaine pharmaceutique particulièrement dans les systèmes à libération contrôlée, traitement des eaux polluants (adsorbants de métaux toxiques, colorants) [28].

I-6. Application des hydrogels dans les produits absorbants d'hygiène

I-6-1. Conception des couches jetables pour bébés [29]

La majorité des travaux de recherche rapportés sont consacrés à la synthèse d'hydrogels SAP pourvu d'une forte capacité de gonflement alors que le taux ou vitesse de gonflement est d'une importance primordiale pour certaines applications telles que les produits d'hygiène corporelle qui représentent à elles seules 80-85% des parts de marché.

La conception des produits sanitaires absorbants, dont les couches jetables pour bébés représentent les plus grands pourcentages, a subi des modifications importantes depuis le début des années 1960. En effet, les exigences actuelles pour les matériaux polymères absorbants destinés à être appliqués dans les produits hygiéniques sont complexes: une absorption instantanée des liquides, une importante rétention et un très faible remouillage sont nécessaires.

Les principaux composants d'un matériau absorbant sont le support fibreux cellulosique renforcé par un polymère superabsorbant (SAP) dispersé sous forme de poudre. Bien que ce support soit capable d'avoir une absorption efficace et instantanée, mais sa rétention est plutôt faible. Son réseau fibreux n'est pas assez élastique et, au mouillé, il tend à s'effondrer, dans ces conditions sa résistance mécanique est négligeable. Le polymère SAP joue un rôle décisif dans la gestion du liquide dans le noyau absorbant des produits d'hygiène. Son principal avantage est sa capacité à absorber et à immobiliser les liquides de façon complète et permanente.

Il est essentiel que le liquide absorbé par le SAP soit fortement retenu, et que ce niveau de rétention doit être maintenu même si le SAP est soumis à une charge.

Les couches pour bébés contiennent le polymère superabsorbant SAP, particules de polyacrylate de sodium réticulé (présent également dans les lingettes pour bébés), qui a une meilleure capacité d'absorption d'eau par rapport aux absorbants conventionnels (coton ou à la pâte à papier) atteignant jusqu'à huit cent fois son poids en eau.

Le SAP a considérablement amélioré les performances de ces dernières. Jusqu'au début des années 1980, environ 70 g de pâte à papier a été utilisée en tant que noyau d'absorption. Plus tard, le poids de base a été réduit à 40 g par l'introduction d'un polymère superabsorbant.

L'utilisation du SAP a fourni les avantages suivants:

- Une forte capacité d'absorption / L'absence de fuite, en particulier l'absence de fuite de côté.
- La prévention de l'érythème fessier.
- Le confort et pas d'accumulation de chaleur.
- Taille fine et un bon ajustement pour le contour du corps.

I-6-2. Mécanisme d'absorption du liquide dans le SAP

Selon le processus de fabrication et les matériaux utilisés, le taux de gonflement des SAP varie de la fraction de minute à l'heure [30]. Les réticulations entre les chaînes polymères forment un réseau tridimensionnel et empêchent le gonflement du polymère jusqu'à l'infini, c'est-à-dire la dissolution. Ceci est dû aux forces élastiques de rétraction du réseau qui s'accompagne d'une diminution de l'entropie des chaînes, car elles deviennent plus rigides que leur état initialement enroulé, montré en figure I-7. Il existe ainsi un équilibre entre ces forces de rétraction et la tendance des chaînes à gonfler à une dilution infinie. Le degré de réticulation a un effet direct sur le niveau de gonflement du polymère et la résistance du réseau, c'est-à-dire l'augmentation de la densité de réticulation diminue la capacité de gonflement et augmente la résistance du gel.

Quand un hydrogel sec (xérogel) est placé au contact avec le liquide (eau), les premières molécules d'eau entrant dans le réseau vont hydrater les régions les plus polaires des groupements hydrophiles tels que les carboxylates COO^- , conduisant à l'eau primaire liée. Dès que les groupements polaires sont hydratés, le réseau gonfle, puis les groupements hydrophobes (dans le cas des polymères amphiphiles) interagissent à leur tour avec les molécules d'eau menant à une organisation particulière de l'eau de solvation des régions hydrophobes ou une eau secondaire liée. Les molécules d'eau liées, primaire et secondaire, sont souvent combinées et sont désignées par l'eau totale liée. Quand les zones hydrophiles et hydrophobes auront interagi avec les molécules d'eau liées, le réseau va imbiber de l'eau additionnelle, en raison de son potentiel osmotique.

Ce gonflement additionnel s'oppose aux forces de liaisons qui constituent le réseau, conduisant ainsi à une élasticité du réseau par rétraction. L'eau de gonflement additionnel est appelée eau libre et est présumée remplir l'espace entre les chaînes du réseau et/ou le centre des pores plus larges. Ainsi, le polymère va atteindre un niveau de gonflement maximal d'équilibre. Le mécanisme par lequel le liquide est distribué à travers l'hydrogel superabsorbant n'est pas entièrement clair. Toutefois, d'une manière générale, le transport des liquides à travers le polymère SAP est accompli grâce à des phénomènes de capillarité et de diffusion. Le mécanisme de transport est effectué en premier lieu par capillarité dont la vitesse à laquelle le polymère sera entièrement imprégné dépend des paramètres cités préalablement.

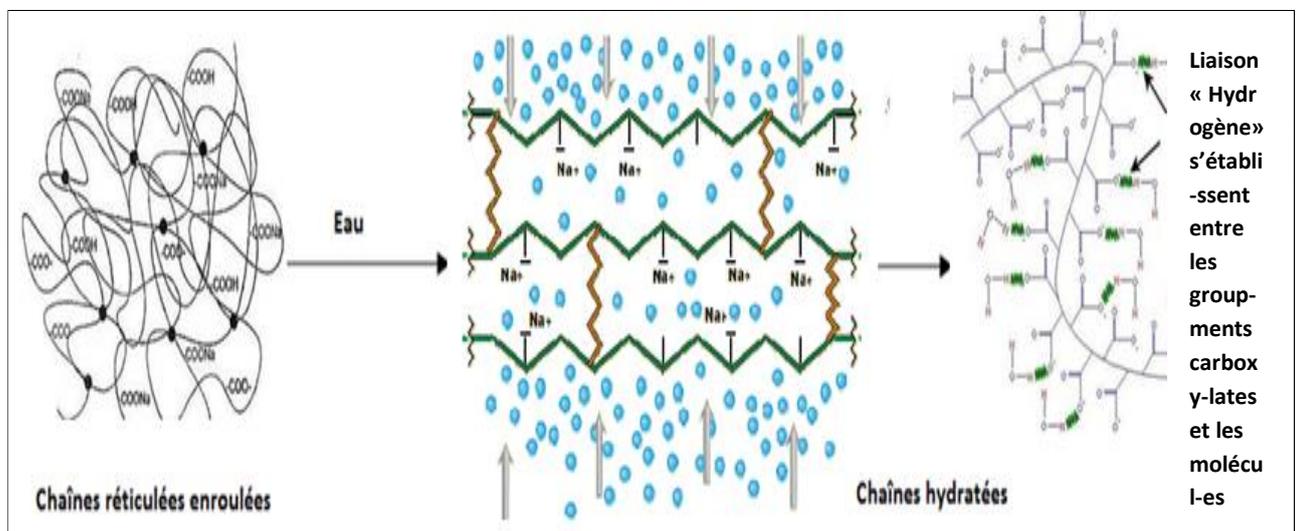


Figure I- 7 : Schéma de la réticulation sur la surface des particules de SAP[30].

I-6-3. Test de fluide pour les polymères superabsorbants

Les fluides corporels tels que l'urine contiennent des ions, y compris ceux du sodium Na^+ , qui réduisent la capacité de gonflement d'un superabsorbant de dix fois moins par rapport à l'eau pure. Ceci est dû à l'effet défavorisant de la force ionique (concentration des ions) du milieu gonflant sur les propriétés d'absorption des hydrogels. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle les couches bébés contiennent jusqu'à 15 g de SAP alors que 5 g sont suffisants pour absorber un litre d'eau pure. Afin de simuler de manière plus précise l'application d'un SAP dans les couches, il est testé dans une solution saline physiologique NaCl à 0,9 %, habituellement utilisée pour caractériser l'absorption des produits hygiéniques.

Par ailleurs, pour obtenir des produits hygiéniques performants, les fabricants ont favorisé certaines méthodes de distribution du polymère superabsorbant dans le noyau absorbant. Ainsi, une répartition à la surface est utilisée pour réduire les fuites et les effets de remouillage; par contre une distribution dans le fond du noyau est préférée pour améliorer la rétention du produit.

I-7. Hydrogel de polyacrylamide (PAAm)

I-7-1. Structure, propriétés et applications

Le polyacrylamide est synthétisé par la polymérisation d'acrylamide, comme étant un monomère. Ce dernier peut se polymériser dans certaines conditions, comme l'exposition à l'humidité, sous l'action de la chaleur ou des rayons ultraviolets, des ultrasons ; en présence d'initiateurs même sous forme de traces, comme les peroxydes et les persulfates. La réaction est exothermique et peut devenir dangereuse [31]. La polymérisation de l'acrylamide représentée par la figure ci dessous conduit à des polymères à haut poids moléculaire et les méthodes de synthèse ont été examinées [31].



Figure I-8: Polymérisation de l'acrylamide[31].

L'acrylamide de formule chimique $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$ ou le 2-propènamide, amide acrylique, monomère d'acrylamide, carboxamide d'éthylène possède les propriétés caractéristiques de la fonction amide (hydrolyse, déshydratation, estérification, condensation avec les aldéhydes) et celles du groupement vinylique (réaction d'addition, de polymérisation et de copolymérisation). L'acrylamide peut également réagir dangereusement avec les agents oxydants ou réducteurs, les acides ou les bases.

Des polyacrylamides peuvent être copolymérisés avec l'acide acrylique et d'autres monomères. Sous forme réticulée ces copolymères mélangés peuvent donner des polymères superabsorbants de spécialité.

Parmi les hydrogels intelligents figure le polyacrylamide réticulé (PAAm). Il trouve une large utilisation dans les applications biologiques et médicales, en chromatographie et en électrophorèse.

Le polyacrylamide est un matériau électro actif biocompatible non biodégradable, dont son usage à l'intérieur du corps humain est déjà testé. En effet, il possède des propriétés très proches de celles du muscle naturel et leur mode opérationnel basé sur la diffusion d'ions est similaire à celui existant dans les tissus musculaires naturels [32].

L'hydrogel simple PAAm a aussi des applications en chirurgie esthétique (remplaçant de silicone), en cosmétique, produits d'hygiène, en dermatopharmacie (agent filmogène, liant, gélifiant et épaississant pour produits destinés à former un film continu sur la peau, les cheveux ou les ongles), en industrie du papier et des colorants (agent floculant et fixateur). Il est également utilisé dans la récupération du pétrole, le traitement des eaux usées...etc.

I-7-2. Formation d'hydrogel PAAm ionique

Le polyacrylamide réticulé peut être hydrolysé à différents degrés en milieu basique pour former un hydrogel ionique ayant un caractère de polyélectrolyte.

Au cours de cette hydrolyse, illustré par le schéma représenté par la figure I-9, les groupements amides CONH_2 du PAAm sont convertis partiellement en ions COO^- avec libération du gaz ammoniac, en conduisant à un hydrogel de type polyélectrolyte [33]. Ainsi, les hydrogels superabsorbants hydrolysés partiellement possèdent les groupements NH_2 , COO^- et COONH_2 . Par conséquent, ils sont pourvus d'un caractère amphotère.

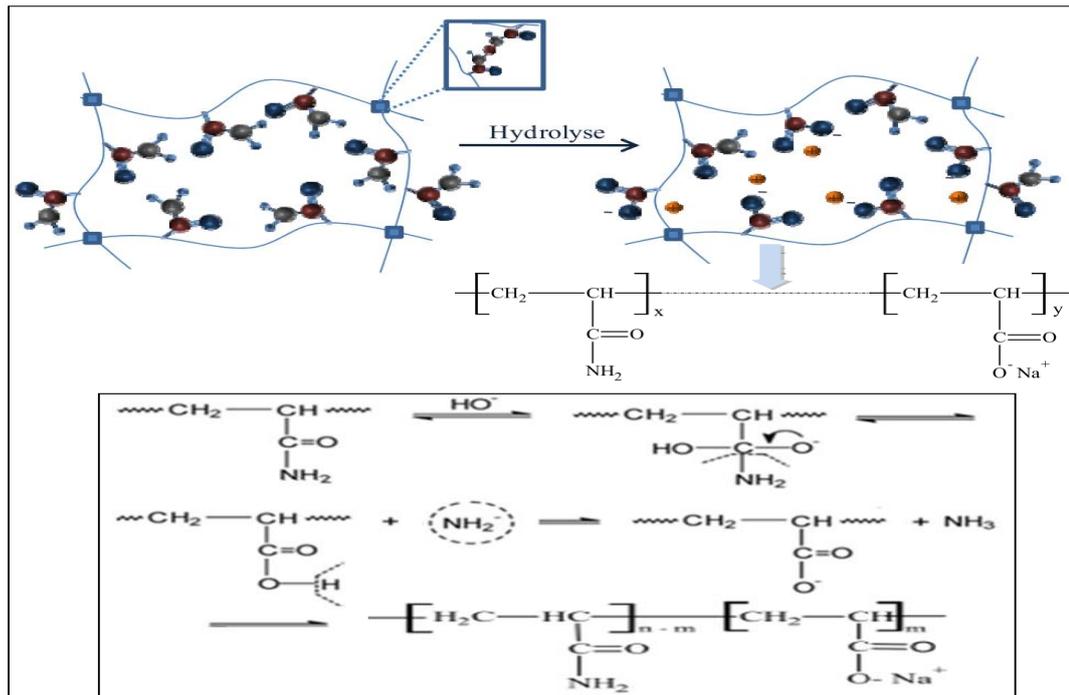


Figure I-9: Structure chimique de l'hydrogel PAAm après l'hydrolyse en milieu basique [33].

I-8. Les acrylates

Les acrylates sont des polymères de la famille des vinyloxy. Ils sont composés de monomères acrylates. Ces derniers sont des esters qui contiennent des groupes vinyloxy, c'est-à-dire deux atomes de carbone doublement liés, directement attachés au carbone du groupe carbonyle.

I-9. Hydrogel de Polyacrylate de sodium

I-9-1. Structure, propriétés et applications

Le polyacrylate de sodium est un polymère de formule $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COONa})-]_n$. Sa capacité à absorber est de l'ordre de 200 à 300 fois sa masse en eau fait qu'il est notamment très utilisé comme polymère superabsorbant dans certains biens de consommation courante, par exemple, depuis quelques années, dans les couches culottes pour enfant ou adulte. Les sels d'acides polyacryliques neutralisés par le sodium sont les plus utilisés dans l'industrie, mais il existe aussi d'autres sels de ce type disponibles sur le marché, dont de potassium, de lithium et d'ammonium. La réaction ci dessous représentée par la figure I.10 montre la réaction de polymérisation de l'acide acrylique.

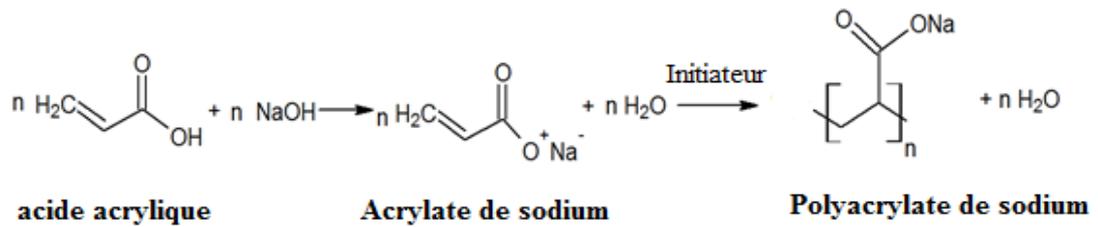


Figure I-10: Synthèse de poly (acrylate de sodium) à partir d'acide acrylique [34].

Chaque particule de superabsorbant est un réseau tridimensionnel de chaînes polymères hydrophiles attachées entre elles. La figure ci-dessous représente la morphologie de superabsorbant en état de gonflement.

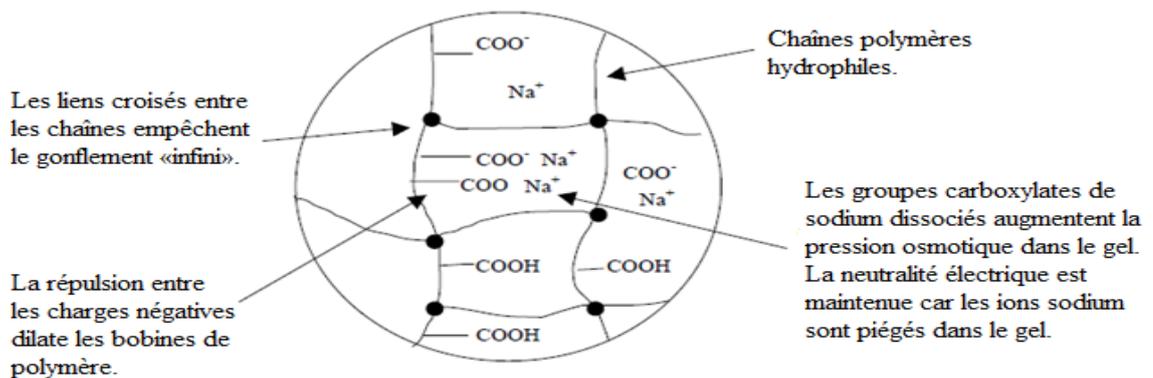


Figure I-11: Représentation schématique d'une partie du réseau de polymère [34].

I-9-2. Utilisations des polyacrylates :

Ces polymères sont par exemple utilisés comme :

- Agents séquestrant.
- Agents épaississants.
- Agent d'enrobage.
- Absorbant d'eau pour certains systèmes d'enneigement artificiel.
- Couches jetables (et vêtements super absorbants utilisés par les astronautes lors de leur sortie dans l'espace).
- Absorbants spécialisés (de produits aqueux) pour divers usages industriels.
- Lubrifiant intime.

Chapitre II

Matériels & Méthodes

Ce travail est effectué au sein de SARL HAYAT DHC laboratoire hygiène qui repose sur une étude comparative entre les propriétés d'hydrogels d'un polymère super absorbant commercial et un hydrogel à base de polyacrylamide qui a été synthétisé au cours de ce travail. Afin de bien mener cette étude une caractérisation des hydrogels a été effectuée et cela dans le cadre de déterminer leurs structures, en utilisant l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX). Ensuite une étude des propriétés d'absorption (taux de gonflement) afin de tester l'efficacité des hydrogels, spécialement celui qui a été synthétisé en utilisant des solutions salines physiologiques habituellement utilisée pour caractériser l'absorption des produits hygiéniques.

II-1. Matériels

- Les matériaux polymères sélectionnés ont été utilisés sans purification préalable.
 - **Polymère superabsorbant commercial (SAP) :** un polymère à base d'acrylate de sodium (sel sodique d'acide polyacrylique réticulé) fourni par BASF, sous forme de poudre blanche inodore. Le tableau II-1 regroupe ces caractéristiques analysées par BASF.

Tableau II- 1 : Caractéristiques physico-chimiques du SAP commercialisé par BASF.

| Paramètre caractéristique | Résultat |
|--|-----------------|
| Capacité d'absorption par centrifugation CRC (g/g) | 30,3 |
| Capacité d'absorption sous charge AUL (g/g) | 22,5 |
| pH | 6,1 |
| quantité d'humidité (%) | 0,5 |
| Monomère résiduel (ppm) | 305 |

Tableau II- 2 : Les produits chimiques et les solutions physiologiques utilisés

| Produits chimiques | Fournisseur | Solutions physiologiques | Fournisseur |
|--|----------------------|--|---|
| Acrylamide (AAM) « monomère » | Fluka | L'éthanol(agent déshydratant) | Fluka |
| Persulfate de potassium (PSK) initiateur | Fluka | L'acide acétique glacial | Fluka |
| N,N-méthylène bisacrylamide (MBA) réticulant | Fluka | Eau dé-ionisée (conductivité 0,055 μ S/cm) | Fluka |
| La soude (NaOH) | Biochem | les solutions pH (4,7) | par Louibond Water Testing Tintometer Group |
| -NaCl -CaCl ₂ | -Prolabo -Aldrich | La solution pH (10) | VWR international bvbageldenaaks ebaan 464-B-3001 Made in Belgian |

II-2. Synthèse d'hydrogel superabsorbant

II-2-1. Protocol de synthèse [35]

Le polymère superabsorbant (hydrogel) a été synthétisé en solution aqueuse à 60 °C via le processus de copolymérisation radicalaire et réticulation selon les compositions massiques (%) des réactifs dans le mélange réactionnel ont été calculées par rapport à la masse de 5g (7.10^{-2} mole) en acrylamide (AAM). Le tableau ci-dessous englobe les conditions opératoires. Les compositions massiques en PSK et MBA ont été fixées à 2 % et 1%, respectivement. Le montage expérimental de la synthèse est montré par la figure II-1. Les réactifs en question ont été solubilisés dans un volume d'eau adéquat ensuite transférer dans un ballon tricol de 250 mL muni d'un réfrigérant. Le mélange réactionnel a été mis à reflux sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique. L'arrivée du l'azote a été assurée. Afin de contrôler le débit du gaz, une ampoule à brome a été aussi traversée par un courant d'azote.



Figure II- 1 : Montage de polymérisation adopté

Tableau II- 3 : Conditions de synthèse des hydrogels PAAm.

| Hydrogel | AAm (g) | PSK (g) | MBA (g) | H ₂ O (mL) |
|----------|---------|---------|---------|-----------------------|
| PAAm | 5 | 0.1 | 0.05 | 80 |

(a) Rapports massiques en PSK et MBA sont de 2 % et 1 %, respectivement.

II-2-2. Purification et séchage d'hydrogel synthétisé

De nombreuses études [36] ont montré que le séchage des hydrogels par dégonflement ou précipitation dans des solvants organiques miscible avec l'eau entant qu'agents déshydratants tel que l'éthanol a un effet de protection sur la porosité de la structure des gels et par conséquent augmente leurs propriétés de gonflement comparativement à ceux déshydratés par un séchage direct dans l'étuve.

Les morceaux de gels gonflés ont été lavés dans des bains d'eau renouvelable plusieurs fois, puis déshydratés dans 500 mL d'éthanol pendant 24 h. Afin d'avoir un relargage total de l'eau piégée dans le réseau, l'hydrogel récupéré par filtration a été remis à deux reprises dans 50 mL d'éthanol pur pendant 48 h, récupéré pour la dernière fois, puis séché dans l'étuve à 60 °C à la pression atmosphérique pendant plusieurs jours.

II-2-3. Hydrolyse alcaline

L'hydrolyse en milieu alcalin [37] consiste à introduire dans un ballon de 100 mL, muni d'un réfrigérant, 20 mL d'une solution de NaOH 1N et 0,5 g de xérogel (hydrogel sec) puis à maintenir le mélange à 95 °C sous agitation pendant 2 h. Le pH de la solution est maintenu à pH égale à 8, par l'ajout d'une solution d'acide acétique (10 % v/v), l'hydrogel hydrolysé de couleur jaunâtre a été déshydraté par 200 mL d'éthanol, puis séché dans l'étuve (figure II-2).

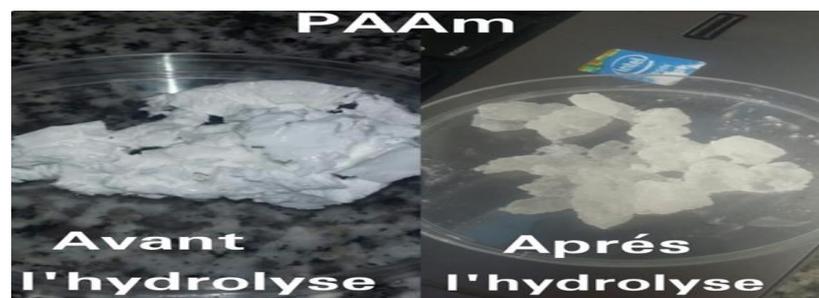


Figure II-2 : Hydrolyse de PAAm

II-3. Tamisage des hydrogels synthétisés

Afin d'éviter toute interférence d'effet des tailles des particules d'hydrogels sur la composition de ces matériaux absorbants dans l'étude et de leurs performances, l'opération de tamisage des particules de xérogel a été réalisée en utilisant un tamiseur de type RESHTER, comme illustré par la figure II-3.

La distribution des tailles des particules consiste à introduire une quantité d'hydrogel broyé (7g) dans un tamiseur qui contient cinq tamis de diamètre différent (45 μm 150 μm 300 μm 600 μm et 850 μm). Le tamiseur a été mis en marche pendant dix minutes avec une vitesse de rotation de 70 °/s.

Les autres particules de tailles variant dans les intervalles 45-150 μm , 150-300 μm , et 600-850 μm , ont été réservées pour effectuer des analyses structurales et morphologiques par les techniques de DRX et FTIR, respectivement, comme il sera détaillé ci-après.

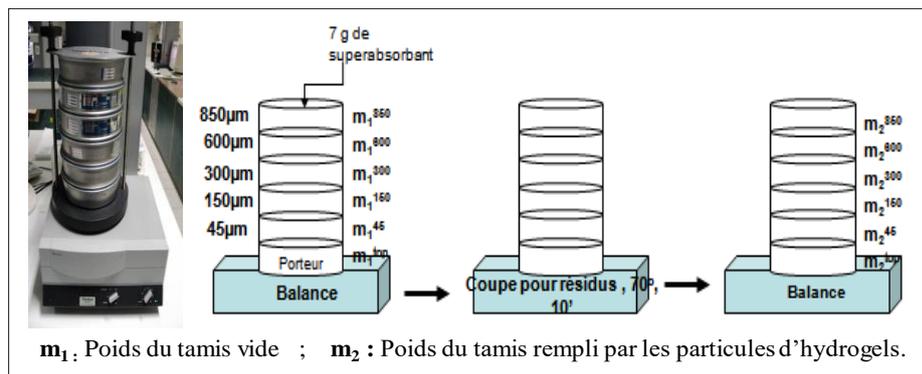


Figure II-3 : Répartition de la taille des particules par tamisage

II-4. Humidité

L'humidité a été mesurée à l'aide d'un appareil (hygromètre) de marque SARTORIUS et cela en mettant une masse de SAP de l'ordre de 5g pendant 20 min. La figure ci-dessous montre la méthode pour mesurer l'humidité.



Figure II-4: L'opération de mesure de l'humidité

II-5. Mesure de pH

Dans un bécher, on met 1g de SAP et en ajoutant 100 mL d'une solution de NaCl à 0,9% sous agitation. Après, on mesure la valeur du pH avec un pH-mètre (de marque seven compact)

II-6. Densité

On remplit un cylindre de masse connue avec une quantité de SAP et on calcule la soustraction entre cylindre plein et vide selon la formule suivante :

$$d = \text{Masse du cylindre remplie} / \text{Masse du cylindre vide.}$$

II-7. Caractérisation des hydrogels

A l'issue de la synthèse d'hydrogel superabsorbant, la caractérisation a été effectuée par différentes techniques qui se révèlent indispensable.

II-7-1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques d'analyse les plus rapides et répandues pour l'identification des groupements chimiques des molécules organiques et inorganiques à partir des propriétés vibrationnelles caractérisant leurs liaisons. Elle est fondée sur le principe d'adsorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon soumis à cette analyse et de fréquences (nombres d'onde). La désignation Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF, en anglais FTIR) indique le passage par une transformation de Fourier pour convertir les données brutes en réel résultat spectral.

L'analyse des hydrogels élaborés a été réalisée sur un spectrophotomètre de marque Perkin-Elmer muni d'un banc optique, relié à une station de données permettant de piloter l'appareil grâce au logiciel Perkin-Elmer Spectrum. Elle a été effectuée en mode réflexion totale atténuée (attenuated total réflexion) IRTF-ATR dans le domaine 4000-400 cm^{-1} avec un nombre de balayage de 32 et une résolution de 2 cm^{-1} . Les échantillons ont été analysés sous forme de grains finement broyés nous avons préparé des pastilles de KBr contenant 1 % en masse d'échantillon que nous avons analysée après et faisons un séchage dans l'étuve sous vide à 60 °C afin d'éliminer toutes traces d'humidité. Le traitement des spectres IRTF a été réalisé à l'aide du logiciel informatique GRAMS 386.

II-7-2. Diffraction des Rayons X (DRX)

Tout corps cristallisé dont les atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques, peut être analysé par la diffraction d'un faisceau de rayons-X, sur un de ces plans. Pour les structures cristallines des particules inorganiques zéolithe et diatomite, la technique de diffraction de rayons X s'avère très utilisée. L'analyse DRX a été effectuée à température ambiante, dans le domaine de l'angle 2θ compris entre 1 et 80° à l'aide d'un diffractomètre BRUKER D8 ADVANCE en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre à $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Les paramètres choisis ont une faible vitesse de rotation ($0,01^\circ/\text{s}$) avec un pas de $0,01^\circ$.

Les échantillons d'hydrogels ont été analysés à l'état solide finement broyés. Ils ont été séchés dans l'étuve sous vide à 60°C pour plusieurs jours afin d'éliminer toutes traces d'humidité.

II-8. Mesure des capacités d'absorption et de rétention

Les propriétés physico-chimiques d'hydrogel PAAm et SAP commercial, liées à leur usage dans les produits d'hygiène absorbants, ont été examinées via des mesures d'absorption et de rétention. En vue d'une étude comparative.

Les tests ont été menés dans les liquides standards, à savoir l'eau dé-ionisée et la solution saline physiologique NaCl à 0,9 %, CaCl_2 à 0,9 %, et les solutions pH (4, 7, 10) habituellement utilisée pour caractériser l'absorption des produits hygiéniques.

II-8-1. Mesures des capacités d'absorption libre (CAL) et de rétention (CRC)

Les tests d'absorption libre et de rétention des matériaux superabsorbants ont été réalisés à différentes température 25, 40 et 70 °C \pm 5 °C dans des plusieurs liquides standards. La méthode désignée par « Tea bag » a été adoptée en utilisant des sachets standards de papier thé rectangulaires (160 mm x 80 mm), comme illustré par la figureII-5.

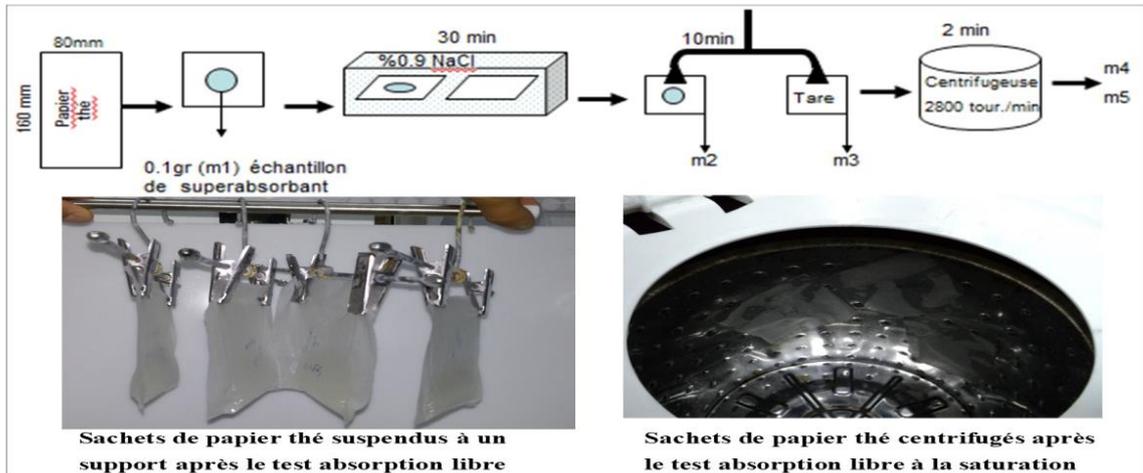


Figure II- 5 : Tests d'absorption libre et de rétention des superabsorbants par la méthode Tea-bag.

Dans une première étape, des tests d'absorption libre ont été réalisés via le suivi du gonflement libre d'un matériau superabsorbant en fonction du temps jusqu'à la saturation. Cette étude cinétique consiste à mesurer la teneur massique en liquide absorbée à un instant t donné (Q_t), qui reste associée à l'échantillon après des durées d'imprégnation et d'égouttage, par unité de masse d'hydrogel sec (xérogel). Cette quantité normalisée Q_t exprimée en (g/g) représente la capacité d'absorption libre CAL.

Au temps particulier de la saturation, le gonflement libre atteint sa valeur maximale d'équilibre, et la capacité d'absorption libre obtenue à la saturation est désignée par CALs. Pour ce faire, nous avons procédé comme suit:

- ⇒ Un échantillon hydrogel sec (xérogel), ayant une distribution des tailles des particules dans le domaine 300-600 μm , a été pesé avec précision ($m_1 = 0,1 \pm 0,0001 \text{ g}$), en suite a été introduit dans le sachet de papier thé (Tea bag), puis immergé dans 500 ml de liquide standard.
- ⇒ A des intervalles de temps réguliers de 30 mn d'immersion, les sachets Tea bag ont été suspendus à un support pendant 10 mn puis pesées (m_2).

- ⇒ Conjointement, un sachet de papier thé (Tea bag) vacant pris comme référence a été testé dans les mêmes conditions expérimentales, puis pesé après imprégnation et égouttage (m_3).
- ⇒ Simultanément, un deuxième sachet de papier thé rempli d'hydrogel sec a été testé uniquement après avoir été saturé, permettant d'accéder directement à la valeur de $CALs(g/g)$ et la comparer à celle obtenue par l'étude cinétique.
- ⇒ Pour comparaison, cette procédure Tea bag a été menée pour l'échantillon commercial SAP.

La capacité d'absorption libre CAL à t donné est calculée à partir de l'équation II-1.

La valeur maximale à la saturation $CALs$ est calculée par la même équation II-1, en considérant la prise de la pesée m_2 à l'équilibre. Cette valeur peut être également estimée par le pallier de la courbe $CAL = f(t)$ comme il sera montré en partie résultats et discussion.

$$CAL (g/g) = [(m_2 - m_3 - m_1) / m_1] \quad (II-1)$$

Où :

m_1 : masse de l'hydrogel sec (xérogel).

m_2 : masse du Tea bag rempli d'hydrogel gonflé.

m_3 : masse du Tea bag vide à l'état humide.

Dans une seconde étape, la capacité de rétention après centrifugation (CRC) a été évaluée pour chaque matériau absorbant préalablement saturé. Ce test consiste à mesurer la quantité massique du liquide retenue par l'échantillon saturé soumis à une centrifugation dans des conditions contrôlées.

Après la prise de la valeur $CALs$, les sachets humides Tea bag, ceux remplis d'échantillons gonflés et celui de référence (vide), ont été placés dans une centrifugeuse à 2800 tours/min pendant 2 mn, puis leurs masses respectives m_4 et m_5 ont été enregistrées pour la dernière fois. Ensuite, la CRC est évaluée en appliquant l'équation II-2.

$$CRC (g/g) = [(m_4 - m_5 - m_1) / m_1] \quad (II-2)$$

Où

m_1 : masse de l'hydrogel sec (xérogel).

m_4 : masse du Tea bag rempli d'hydrogel après centrifugation.

m_5 : masse du Tea bag vide après centrifugation.

II-8-2. Mesure de la capacité d'absorption sous charge (AUL) [38]

La capacité d'absorption sous charge à 0,9 psi (AUL) (en anglais, absorbency underload) désigne l'aptitude du matériau superabsorbant soumis à une charge de 0,9 psi à absorber la solution saline de NaCl à 0,9 %. Ainsi, pour accéder à la capacité AUL, la quantité de liquide absorbée sous charge à un temps t donné a été mesurée à l'aide du dispositif présenté par figure II-6, en suivant les étapes données ci-dessous:

- ⇒ Une plaque macroporeuse en verre fritté ($d = 120$ mm, $h = 7$ mm) munie d'un papier filtre rond déposé au-dessus ont été placés dans une boîte pétrie en verre ($d = 200$ mm, $h = 20$ mm).
- ⇒ Des particules d'échantillon superabsorbant sec de masse $0.9 \text{ g} \pm 0.01$ ont été uniformément dispersées à la surface d'une toile d'un piston en plastique déposé sur la plaque, dans lequel un poids cylindrique a été appliqué (pression 0,9 psi), et qui peut glisser librement dans le piston selon le dispositif utilisé
- ⇒ La solution saline à 0,9 % (NaCl) a été ensuite ajoutée à la boîte de Pétri en prenant la précaution de fixer le niveau du liquide à la même hauteur de la plaque.
- ⇒ Une heure plus tard, l'échantillon gonflé a été pesé puis immergé à nouveau dans dispositif pour mesurer l'absorption sous charge chaque une heure . Ces étapes ont été reprises pour une durée de test de 4 h.

La valeur d'AUL à un t donné est calculée selon l'équation II-3:

$$\text{AUL (g/g)} = (m_g - m_s) / m_s \quad (\text{II-3})$$

Où :

m_s : masse initiale de l'échantillon superabsorbant sec.

m_g : masse de l'échantillon superabsorbant à un instant t donné.



Figure II- 6: Test d'absorption sous charge AUL d'un matériau superabsorbant.

Chapitre III

Résultats & Discussion

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs aux travaux de recherche entreprise dans le cadre de ce mémoire portant sur d'hydrogel superabsorbant synthétisé et celui commercial utilisé par l'entreprise. L'objectif est de prospecter leur usage dans les produits d'hygiène corporelle. L'étude entreprise sur ces hydrogels est organisée en deux parties complémentaires à savoir:

- ⇒ Une partie **III-1** focalisée sur la caractérisation structurale,
- ⇒ Une partie **III-2** porte sur l'étude de leurs performances d'absorption (capacités d'absorption libre (CAL) et sous charge (AUL) et de rétention après centrifugation (CRC).

III-1.Synthèses de l'hydrogel superabsorbant polyacrylamide

Le polymère a été synthétisé en solution aqueuse à 60 °C via le processus de copolymérisation radicalaire et réticulation en utilisant l'acrylamide comme monomère et le N, N-méthylène-bisacrylamide comme réticulant selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre II. La masse obtenue du polymère synthétisé a été trouvée de l'ordre de (7g) et la figure ci-dessous représente la morphologie du polymère obtenu.



Figure III-1: Morphologie de PAAM synthétisé.

Notre travail repose sur la comparaison entre les propriétés des hydrogels étudiés au cours de cette étude à savoir l'hydrogel superabsorbant à base d'acrylamide qui a été synthétisé (PAAM synthétisé) et un polymère superabsorbant commercial (SAP) à base d'acrylate de sodium (sel sodique d'acide polyacrylique réticulé) utilisé par l'entreprise.

III-2. Etude structurale et morphologique des hydrogels superabsorbants

III-2-1. Les tests effectués sur les matières premières commerciales

III-2-1-1. Test de l'humidité (SAP)

Le test de l'humidité a été effectué à l'aide d'un hygromètre selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre II. Il a été trouvé que l'humidité de SAP commercial est d'ordre de 0.37%. Ce résultat est conforme avec les standards internes de l'entreprise EDANA pour les couches BéBé.

III-2-1-2. Test de densité (SAP)

Le test de densité a été effectué selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre II. Il a été trouvé que la masse d'échantillon est égale à 96.26g pour un volume calculé de l'ordre de 141.3 cm^3 , par conséquent la densité est de l'ordre de 0.68 ($D= 0.68$). Ce résultat est confort avec les normes internationales.

III-2-2. Etude structurale par spectroscopie FTIR-ATR

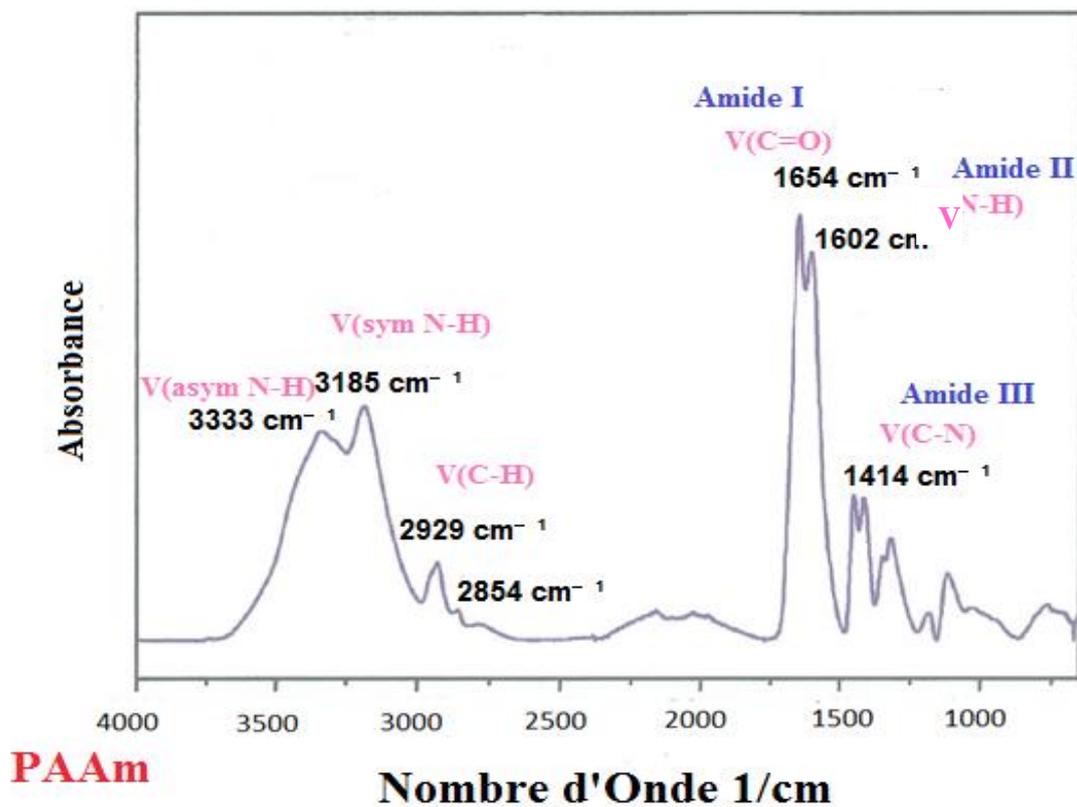
III-2-2-1. Cas de PAAm synthétisé

Le spectre de l'hydrogel PAAm analysé à l'état sec (xérogel) est illustré par la figure (III-2) et dont les attributions des bandes d'absorption principales sont résumées dans le tableau (III-1).

Ce spectre laisse entrevoir notamment une large bande centrée autour de 3333 cm^{-1} et autre située à 3185 cm^{-1} relatives aux vibrations d'élongation des liaisons N-H asymétriques et symétriques $\nu_{\text{N-H}}$, respectivement. Les bandes de la fonction amide CONH_2 observées à 1654 , 1602 et 1414 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations $\nu_{\text{C=O}}$ (amide I) des carbonyles, de $\delta_{\text{N-H(scissoring)}}$ (amide II) et $\nu_{\text{C-N}}$ (amide III) [39].

Tableau III-1 : Bandes d'absorption principales du polyacrylamide.

| Nombres d'ondes (cm^{-1}) | Attributions des bandes d'absorption |
|--------------------------------------|--|
| 3333 | Vibration $V_{\text{N-H}}$ (asym) des groupements amides. |
| 3185 | Vibration $V_{\text{N-H}}$ (asym) des groupements amides |
| 2929 | Vibration $V_{\text{C-H}}$ (asym) des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}$. |
| 2854 | Vibration $V_{\text{C-H}}$ (asym) des groupements $-\text{CH}_2$ et CH . |
| 1654 | Vibration $V_{\text{C=O}}$ (amide I) des groupements amides |
| 1602 | Vibration $V_{\text{N-H}}$ (amide II) des groupements amides |
| 1449 | Vibration $V_{\text{C-H}}$ (scissoring) des groupements $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}$. |
| 1414 | Vibration $V_{\text{C-N}}$ (amide III) des groupements amides |
| 1118 | Vibration $V_{\text{C-C}}$ des groupements carbonés. |
| 761 | Vibration $V_{\text{N-H}}$ (scissoring) en dehors du plan des amides. |

**Figure III- 2:** Spectres FTIR-ATR du PAAM synthétisé

III-2-2-2. Cas de SAP commercial

Par ailleurs, l'examen du spectre FTIR du SAP commercial, figure III-3 montre notamment une large bande centrée de 3444 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation V_{O-H} celles localisées à 1654 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation $V_{C=O}$. La bande observée à 1500 cm^{-1} est associée à la vibration V_{C-C} [40].

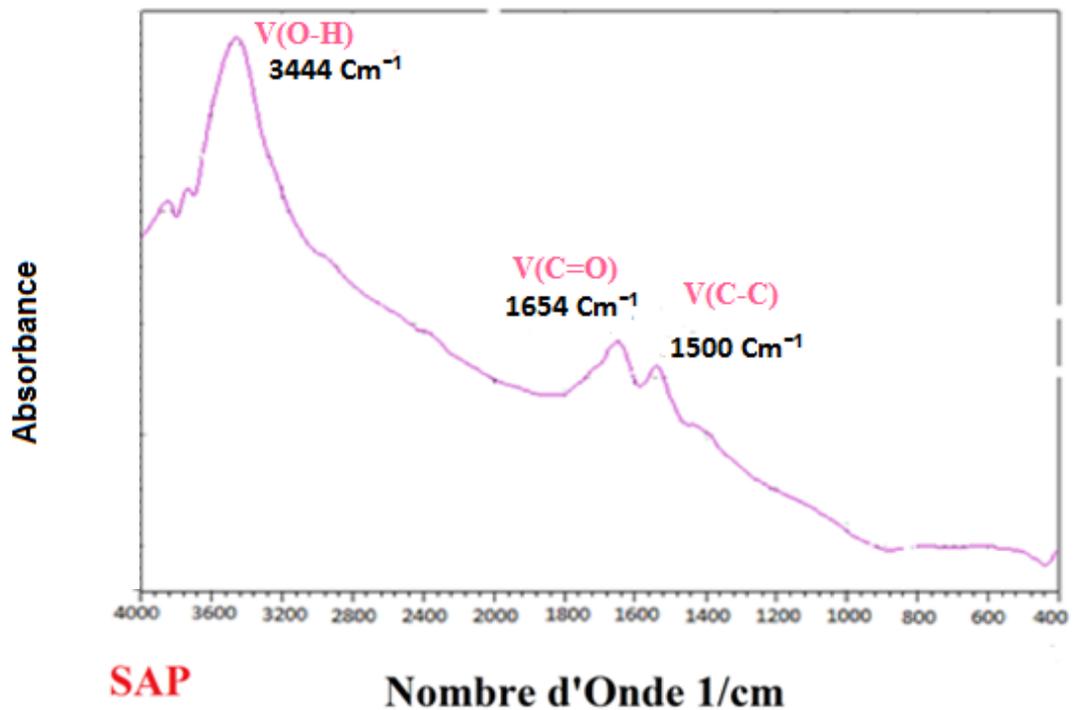


Figure III-3 : Spectres FTIR-ATR du SAP commercial (polyacrylate de sodium).

III-2-3. Etude structurale par diffraction de rayon X (DRX)

III-2-3-1. Cas d'hydrogel PAAm réticulé

Aucun pic de diffraction n'est détecté dans le diffractogramme de PAAm, cela est peut-être dû à une panne temporaire dans l'appareil et nous n'avons pas pu refaire les analyses à cause de la programmation qui nécessite beaucoup de temps.

III-2-3-2. Cas d'hydrogel superabsorbant SAP

La figure III-4 présente le diffractogramme DRX d'hydrogel SAP, analysant ce dernier, il a été remarqué que le diffractogramme montre l'apparition de trois pics à 2θ égal à 18° , 32° et 50° . Des résultats similaires ont été trouvés par N.Bnesacia [4].

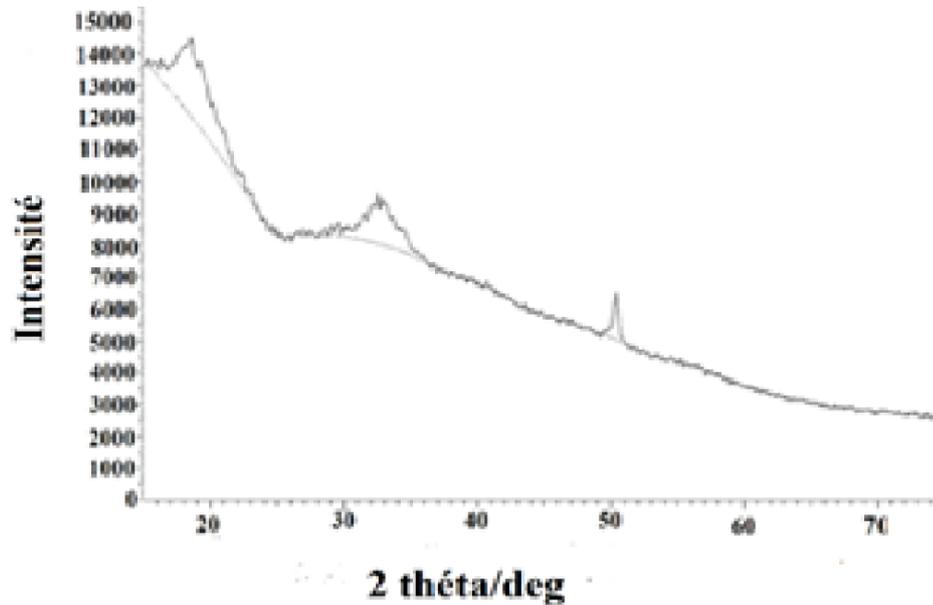


Figure III-4 : Diffractogrammes DRX d'hydrogel SAP commercial (polyacrylate de sodium).

III-3. Etude des performances des hydrogels superabsorbants

Les capacités d'absorption libre et de rétention d'un hydrogel se réfèrent à la diffusion de molécules d'eau du milieu gonflant dans son réseau et leurs interactions avec les groupements hydrophiles de celui-ci. Par conséquent, la présence de groupements hydrophiles, les forces intermoléculaires, sont les principaux facteurs qui influencent ces propriétés.

Dans cette étude, différents liquides standards ont été utilisés, à savoir l'eau dé-ionisée, les solutions salines physiologiques NaCl à 0,9 % et CaCl₂ à 0,9 % et les solutions pH (4,7,10), habituellement utilisée pour caractériser l'absorption des produits hygiéniques. Cette intéressante attitude à se gonfler a été en fonction de plusieurs paramètres et cela pour les deux polymères étudiés à savoir : le polymère synthétisé (PAAm) et le polymère superabsorbant commercialisé SAP.

III-3-1. Etude de propriétés de gonflement

III-3-1-1. Etude de propriétés de gonflement suivant la taille des particules de superabsorbant

Les résultats de capacité d'absorption libre dans l'eau et dans la solution saline (NaCl à 0,9%) suivant les différentes tailles de particules de polyacrylate de sodium sont regroupés dans le tableau et la figure ci-dessous.

Tableau III-2 : La capacité d'absorption libre suivant les différentes tailles des particules de polyacrylate de sodium.

| Taille des particules | (45-150) µm | (150-300) µm | (300-600) µm | (600-850) µm | (850) µm |
|---|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------|
| Test de gonflement libre dans (500 mL Na Cl 0.9%) (g/g) | 29,99 | 37,97 | 51,72 | 49,49 | 40,66 |
| Test de gonflement libre dans (500 mL eau dé-ionisée) (g/g) | 146,48 | 164,95 | 239,29 | 238,87 | 230,90 |

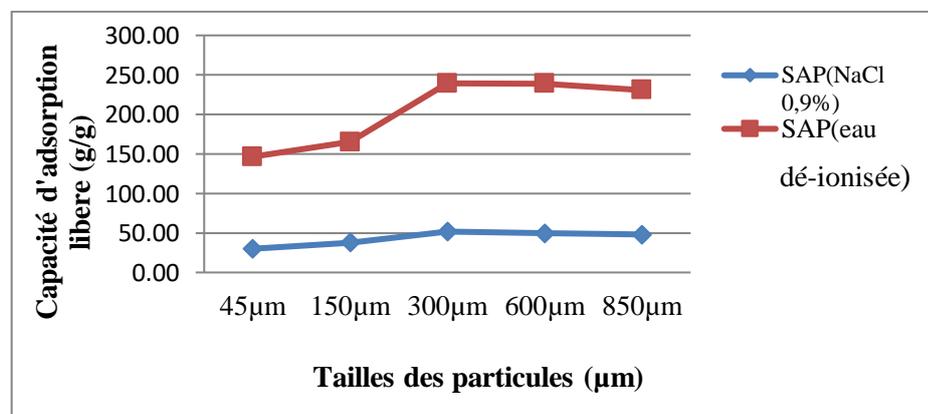


Figure III-5 : CAL suivant les différentes tailles des particules de polyacrylate de sodium dans l'eau dé-ionisée et dans la solution NaCl à 0,9%.

D'après les résultats du tableau III-2 et de la figure III-5 de capacité d'absorption libre, le super absorbant atteint son maximum dans l'eau ionisée (239,29 g/g) dans l'intervalle de tailles de particules entre [300µm - 600 µm] aussi il atteint son maximum dans la solution saline (51,72 g/g) avec le même intervalle.

Résultats de capacité de rétention (CRC) dans l'eau et dans la solution saline suivant les différentes tailles de particules de polyacrylate de sodium.

Tableau III-3 : Capacité de rétention (CRC) suivant les différentes tailles des particules de polyacrylate de sodium.

| Taille des particules | (45-150) µm | (150-300) µm | (300-600) µm | (600-850) µm | (850) µm |
|--|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------|
| Test de gonflement CRC (500 mL Na Cl 0.9%) (g/g) | 18,02 | 21,46 | 31,23 | 31,44 | 30,81 |
| Test de gonflement CRC (500 mL eau dé-ionisée) (g/g) | 73,97 | 85,64 | 119,33 | 118,04 | 98,79 |

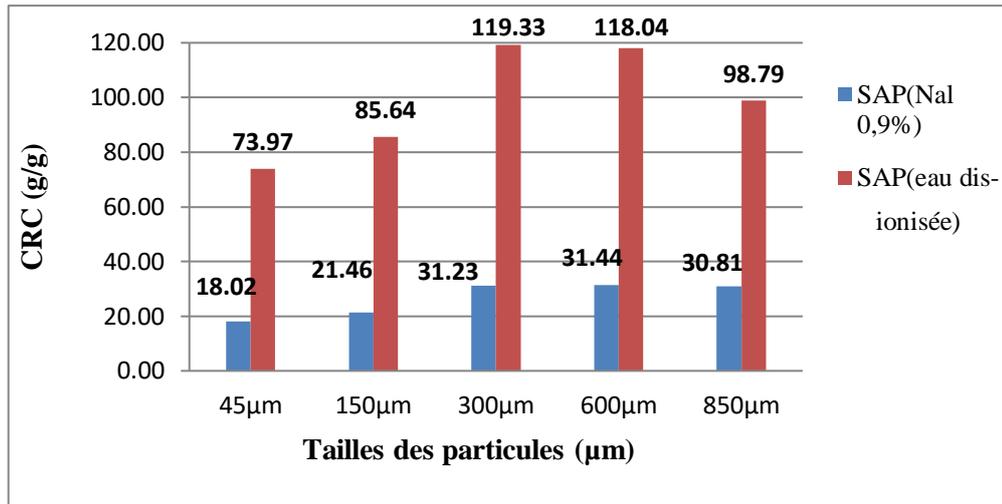


Figure III-6 : CRC suivant les différentes tailles des particules de polyacrylate de sodium dans l'eau dé-ionisée et dans la solution NaCl à 0,9%.

D'après les résultats du tableau III-3 et de la figure III-6 la capacité de rétention (CRC) indique que le super absorbant atteint son maximum de rétention dans l'eau dé-ionisée (119,33 g/g) dans l'intervalle de tailles de particules entre [300 µm - 600 µm] et il atteint aussi son maximum de rétention dans la solution saline (31,44 g/g) dans l'intervalle de tailles de particules entre [300µm - 600 µm].

Suivant les résultats obtenus les particules de taille entre 300 et 600 µm seront séparées pour faire l'étude de gonflement. Afin d'éviter toute interférence d'effet de taille de particule sur les performances de la composition absorbante.

III-3-2. Effet de salinité sur les comportements de gonflement des Superabsorbants

III-3-2-1. Capacité d'absorption libre (CAL)

La figure III-7 et la figure III-8 regroupent les courbes de l'étude cinétique de la capacité d'absorption libre (CAL) de la matrice hydrogel (PAAm et SAP (BASF)), de taille des particules entre 300 et 600 µm, dans trois milieux gonflants à savoir: l'eau dé-ionisée, la solution NaCl à 0,9 % et la solution CaCl₂ à 0,9 % respectivement. Il est à rappeler que chaque hydrogel superabsorbant sec a été testé directement après saturation et sa valeur de CALs est comparée à celle obtenue par l'étude cinétique. Les valeurs des capacités à l'équilibre ou à la saturation CALs de ces derniers ainsi que les photos illustratives après les tests dans l'eau et les solutions salines par la méthode désignée par « Tea bag » à l'état gonflé dans les trois liquides standards sont regroupées dans la figure III -7, figure III-8 et figure III-9 .

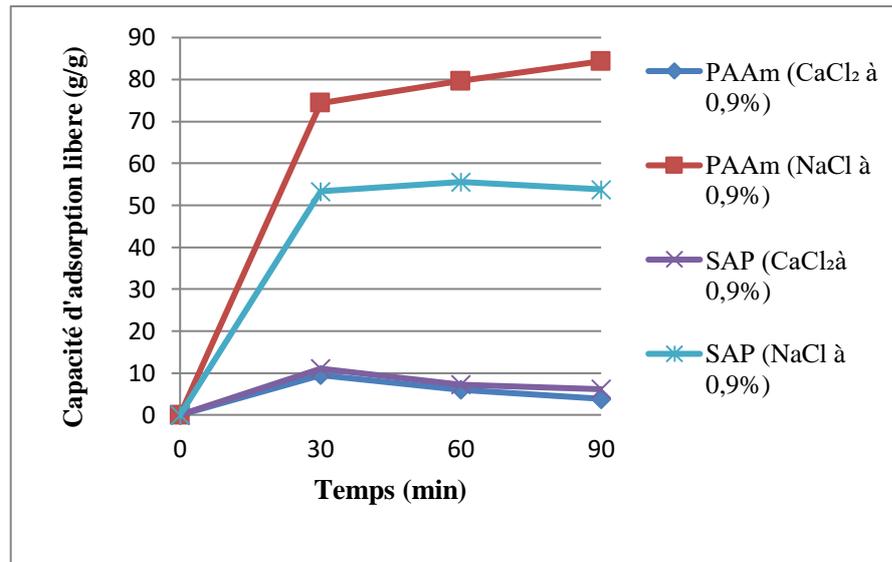


Figure III-7 : Cinétique de CAL des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans les solutions NaCl à 0,9%, CaCl₂ à 0,9 %.

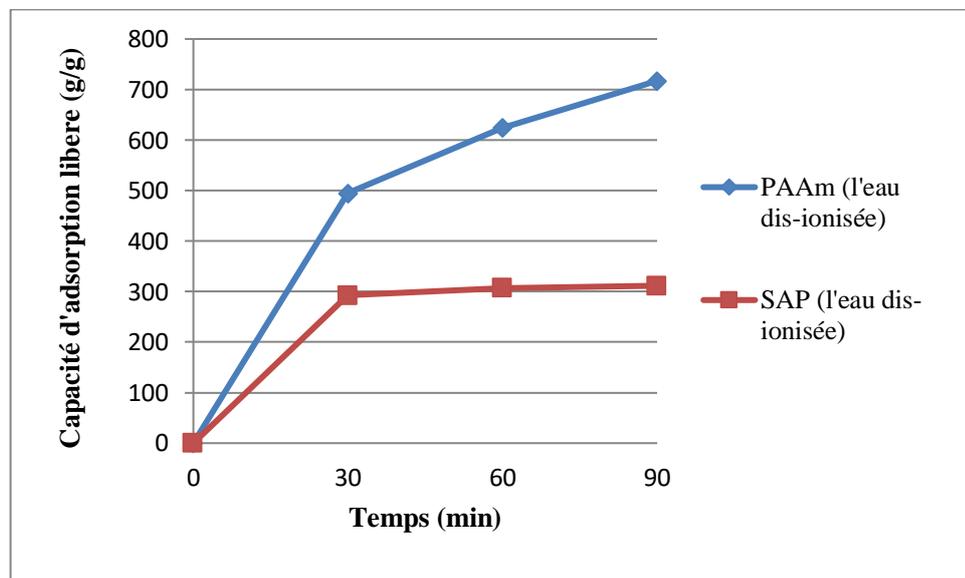


Figure III-8 : Cinétique de CAL des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans l'eau dé-ionisée.

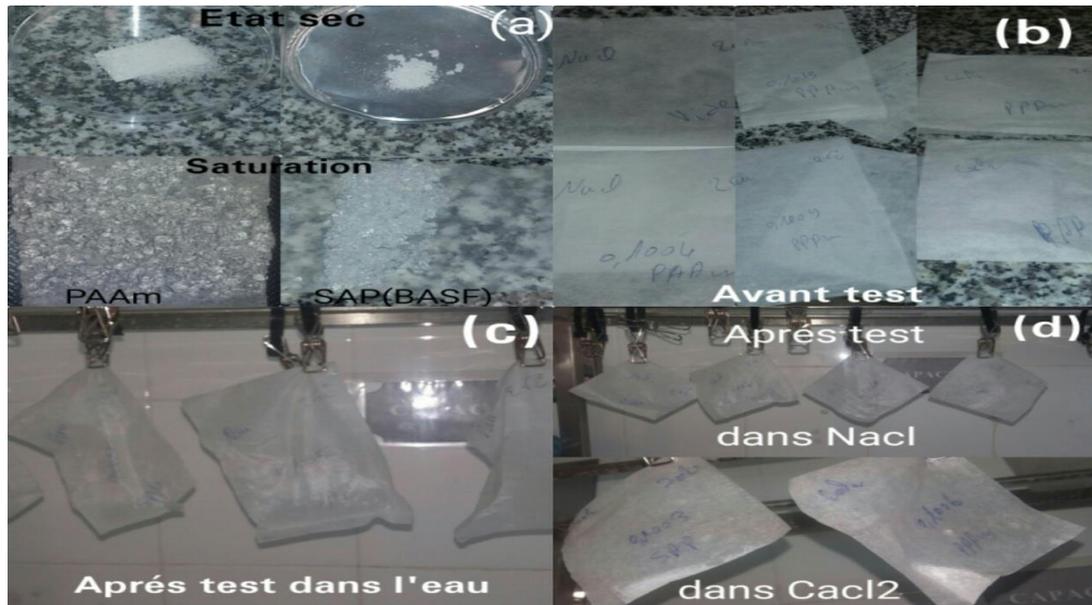


Figure III-9 : (a, b, c et d) Photos illustratives des échantillons saturés PAAm ainsi que le SAP (BASF) via la méthode « Tea bag » dans l'eau dé-ionisée et les solutions NaCl 0,9 %, CaCl₂ à 0,9 %.

A partir de l'étude cinétique, représentée par la figure III-7, la figure III-8 et la figure III-9, il a été constaté les résultats suivants qui peuvent être interprétés comme suit :

La capacité d'absorption libre (CAL), désignée aussi par le taux de gonflement libre, augmente rapidement en fonction du temps pendant les 30 premières minutes. Au-delà, le gonflement continue à augmenter mais faiblement, jusqu'à atteindre un état d'équilibre (la saturation) pour des temps respectifs de 90 et 60 mn dans l'eau dé-ionisée et les solutions NaCl à 0,9%, CaCl₂ à 0,9 %. Ce comportement est attribué aux groupements hydrophiles des constituants PAAm et le SAP (BASF) du réseau et à la morphologie poreuse de ces hydrogels. Flee et ses collaborateurs [35] ont rapportés que la vitesse d'absorption de l'étape initiale est principalement due à la pénétration d'eau à travers la diffusion et la capillarité.

- ⇒ Les capacités d'absorption de l'hydrogel superabsorbant synthétisé dans l'eau dé-ionisée est nettement plus élevées que celle du SAP (BASF) atteignant des valeurs maximales à l'équilibre de l'ordre de 720,20 (g/g) et 311,57 (g/g) respectivement, ce qui confirme le pouvoir superabsorbant de nos matériaux hydrogels synthétisés, cet important accroissement du gonflement dans l'eau dé-ionisée est étroitement lié notamment au

comportement polyélectrolyte des chaînes de PAAm. En effet, les charges de même signe carboxylate COO^- portées par ces chaînes ont un double effet sur la capacité de gonflement, cela est peut-être expliqué d'une part, la répulsion électrostatique établie entre ces ions COO^- provoque une plus grande expansion des chaînes dans le réseau, ce qui favorise l'affinité pour l'eau. D'autre part, ses contre-ions Na^+ mobiles présents dans le réseau, suite à l'hydrolyse favorisent la pénétration de molécules d'eau dans le gel, due à un effet de type Donnan [16]. Cette contribution traduit une pression osmotique supplémentaire qui dépend de la différence de concentration des contre-ions entre le réseau et la solution externe.

- ⇒ La même tendance dans le comportement d'absorption est observée dans les solutions NaCl à 0,9%, CaCl_2 à 0,9 %. En effet, les valeurs de la capacité d'absorption diminuent par rapport à celles obtenues dans l'eau dé-ionisée. Ce résultat montre que la salinité du milieu abaisse la capacité d'absorption des hydrogels car le processus de gonflement d'un réseau est influencé par la force ionique du milieu gonflant. Ce comportement est souvent attribué à un effet de présence des cations supplémentaires Na^+ , qui provoque une répulsion électrostatique non-parfaite anion-anion, conduisant à une diminution de la différence de pression osmotique entre le réseau d'hydrogel et la solution externe.
- ⇒ L'augmentation de la force ionique de la solution saline fait appel à la diminution du pouvoir absorbant du superabsorbant. Les ions mobiles et leur valence ou état d'oxydation sont à la fois responsables de la force ionique de la solution. Une petite quantité d'ions monovalents, divalents ou multivalents peut réduire considérablement les valeurs de gonflement. Les diminutions sont plus significatives par l'ion divalent Ca^{+2} suivi par le monovalents Na^+ , et cette tendance est également due à la complexité de formation des groupes carboxamide ou carboxylate avec ces ions; ou car un ion multivalent est capable d'annuler plusieurs charges à l'intérieur du gel [41].

- ⇒ Cette perte indésirable dans la capacité de gonflement est communément observée dans les hydrogels ioniques.

III-3-2-2. Capacité de rétention par centrifugation (CRC)

Les figures III-10 et III-11 regroupent les valeurs des capacités de rétention après centrifugation (CRC) des hydrogels superabsorbants préalablement à l'état de saturation (CALs), comme il a été discuté ci-dessus. La salinité de milieu, est un facteur important influençant la capacité de rétention d'eau. En effet,

- ⇒ Il apparaît clairement que les valeurs de CRC issues des tests réalisés dans l'eau dé-ionisée et la solution NaCl 0,9% sont plus élevées que celles dans la solution CaCl₂ à 0,9 %.
- ⇒ La différence entre les capacités de rétention des superabsorbant PAAM est assez importante par contre elle devient moins faible avec celles du SAP (BASF) dans les différents milieux du test. A titre illustratif, la CRC du PAAM dépasse celles du SAP de 53% dans l'eau dé-ionisée et de 37%, 0,71% dans les solutions salines physiologiques NaCl 0,9% et CaCl₂ à 0,9 %, respectivement.

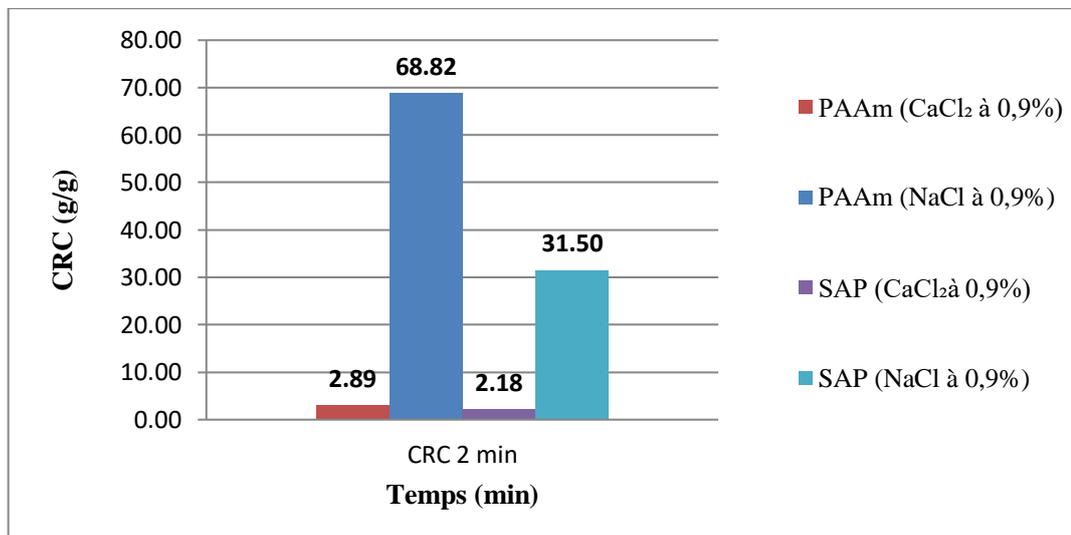


Figure III-10 : CRC des hydrogels superabsorbants PAAM et le SAP (BASF); dans les solutions NaCl à 0,9%, CaCl₂ à 0,9 %.

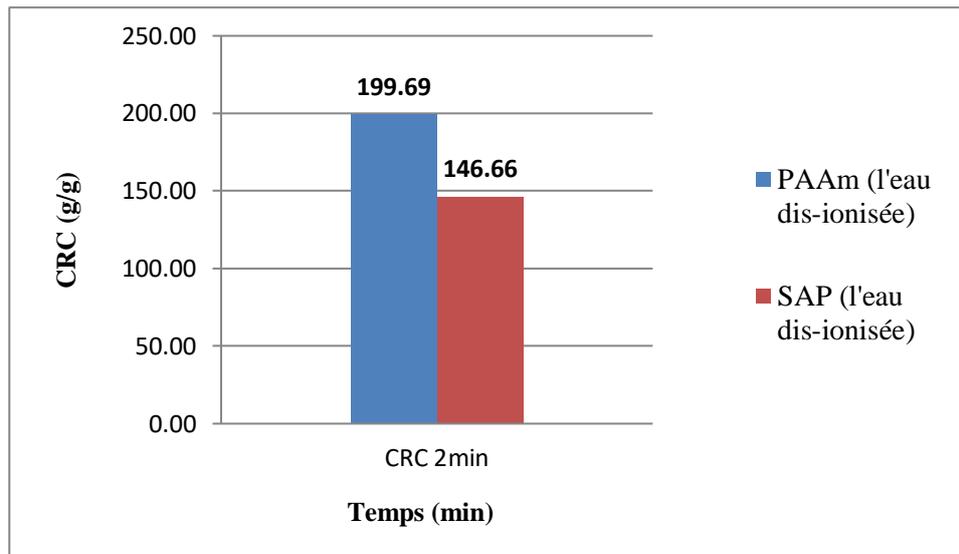


Figure III-11 : CRC des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans l'eau dé-ionisée.

III-4. L'effet de pH du milieu :

L'étude de l'influence du pH du milieu sur le gonflement des hydrogels ont été effectuée à pression atmosphérique et température ambiante 25C°. Les figures ci-dessous illustrent la variation de la capacité d'absorption maximale des hydrogels en fonction du pH.

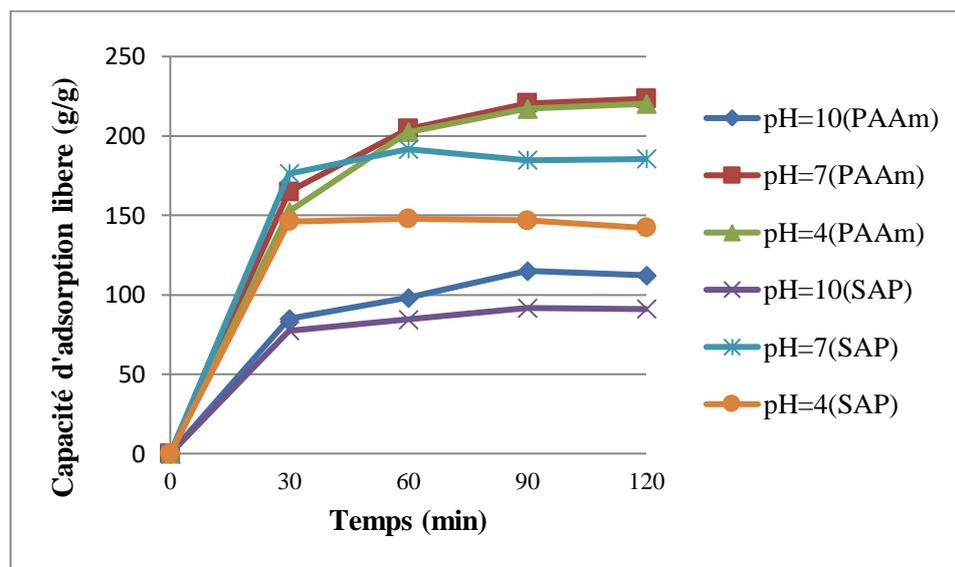


Figure III-12 : Cinétique de CAL des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans les solutions tampons à pH acide, basique et neutre.

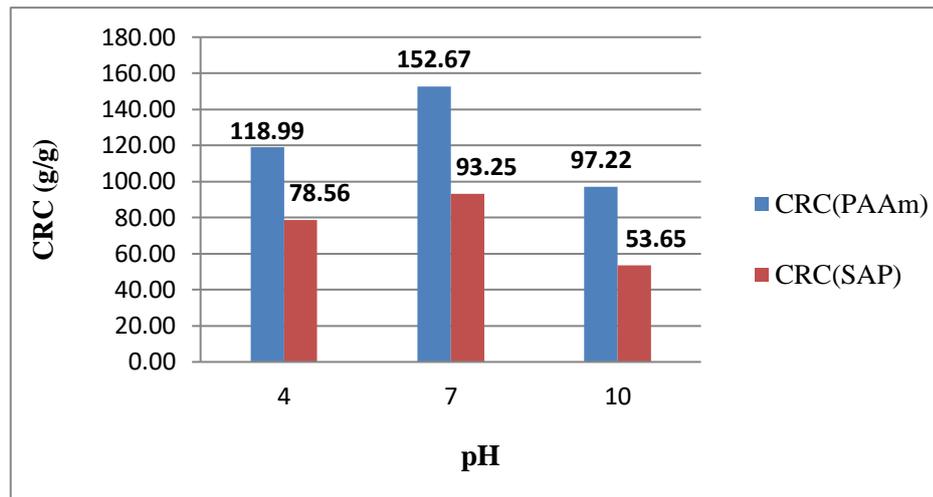


Figure III-13 : CRC des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans les solutions tampons à pH acide, basique et neutre.

Analysant des figures (III.12 et III.13), il a été remarqué:

La capacité d'absorption libre (CAL) et de rétention après centrifugation (CRC) des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF) ont été étudiés et s'avéré que le PAAm synthétisé possède un pouvoir de rétention plus important que celui du SAP (BASF) ce qui prouve que PAAm synthétisé dispose de meilleures propriétés.

Nous nous limitons à étudier l'effet du pH du milieu gonflant sur la capacité de gonflement des superabsorbants. À cet effet, nous avons choisi d'examiner cette grandeur à l'équilibre dans trois solutions à pH 4 acide, à pH 10 basique et à pH 7 neutre.

D'une manière générale, nous remarquons dans chaque solution que les valeurs des taux de gonflement à l'équilibre manifestent une évolution analogue. En outre, ces valeurs des taux gonflement en milieu neutre sont plus élevées qu'en milieu acide qui à son tour est plus grand que le milieu basique.

En effet le premier changement du taux d'absorption correspond au milieu acide, ce résultat peut être expliqué par le fait d'augmentation de nombres de fonctions acides ionisées et par conséquent les répulsions de natures électrostatiques entre sites chargés deviennent de plus en plus significatives. Ainsi, les chaînes macromoléculaires deviennent plus flexibles, favorisant davantage l'expansion du réseau polymérique, de ce fait le taux d'absorption augmente au fur et à mesure que la valeur du pH croît [42].

Pour le milieu neutre, les taux de gonflement apparaissent plus élevés que ceux mesurés dans les milieux acide et basique [42], le résultat peut être dû à l'usage de la soude pour ramener la valeur du pH de la solution absorbée à des valeurs supérieures à 7. Les cations Na^+ peuvent jouer un effet d'écran entre les sites chargés. En effet, les cations Na^+ peuvent s'insérer entre les macromolécules et réduire les répulsions de natures électrostatiques entre les groupes carboxylates et par conséquent la capacité du gonflement. On assiste donc à une compensation entre l'effet de l'augmentation de la valeur du pH favorisant l'ionisation des fonctions acides et l'effet d'écran, induit par l'ion sodium, réduisant l'intensité des forces de répulsions de natures électrostatiques entre les sites chargés.

Dans un environnement basique, ces groupements ionisés NH^+ perdent leur charge et par la suite. Diminue la différence de pression osmotique entre le réseau et le milieu extérieur et limite donc la capacité de gonflement [43].

Ce résultat peut être expliqué par le fait que l'accroissement de la valeur du pH entraîne l'augmentation du nombre de fonctions acides ionisées et par conséquent les répulsions de nature électrostatique entre les sites chargés qui deviennent plus flexibles et favorisant d'avantage l'expansion du réseau polymérique, qui se traduit par une augmentation du taux de gonflement [44].

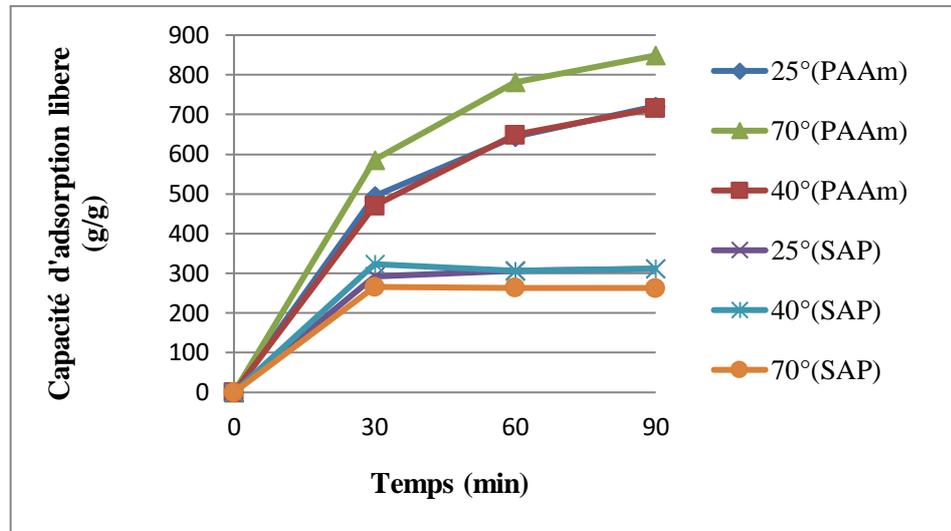
Un comportement presque similaire a été obtenu lors de l'étude de l'effet de certains paramètres physico-chimiques sur le gonflement d'un polyélectrolyte superabsorbant. Suite la pression osmotique à l'intérieur du réseau, à l'origine des forces de répulsions électrostatiques. Cette différence de pression osmotique entre le réseau et la solution externe est compensée par l'augmentation du taux d'absorption d'eau.

III-5. L'effet de la température sur le taux de gonflement des superabsorbants dans des différentes solutions :

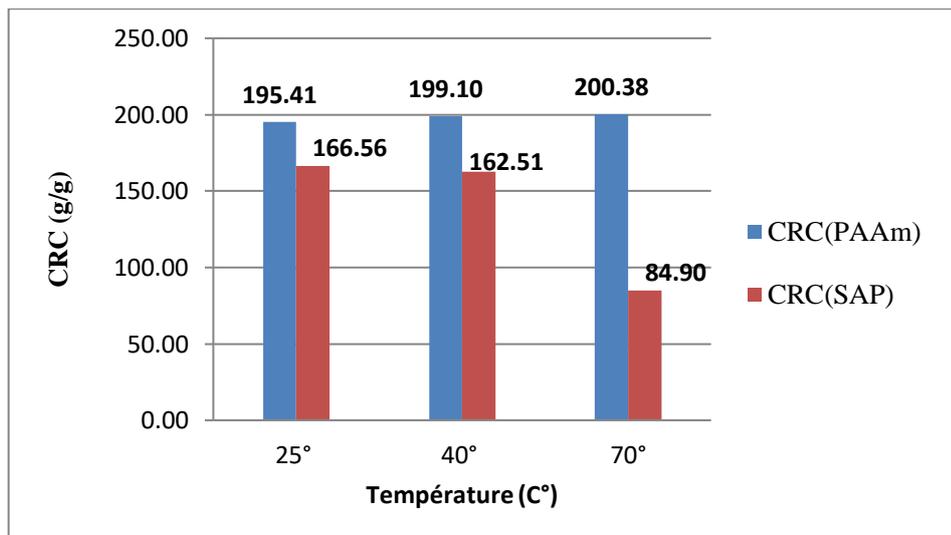
L'étude suivante porte également sur l'évaluation de l'influence de la température de la solution absorbée sur l'aptitude du gonflement des hydrogels.

Les expériences ont été réalisées à différentes températures : 25, 40, et 70°C, et sous agitation. L'augmentation du poids des hydrogels et les variations du taux de gonflement du polymère ont été suivie à différentes valeurs de température en fonction du temps.

- Dans l'eau dé-ionisée :



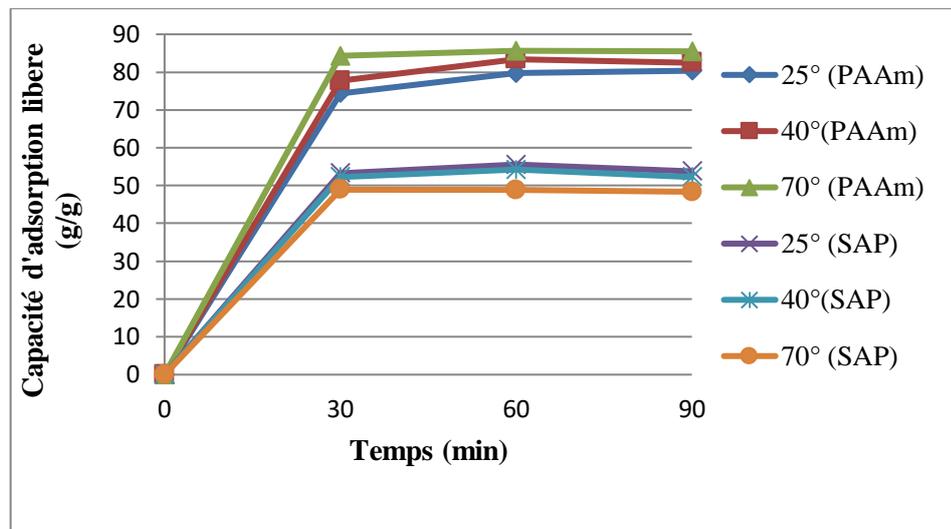
(a)



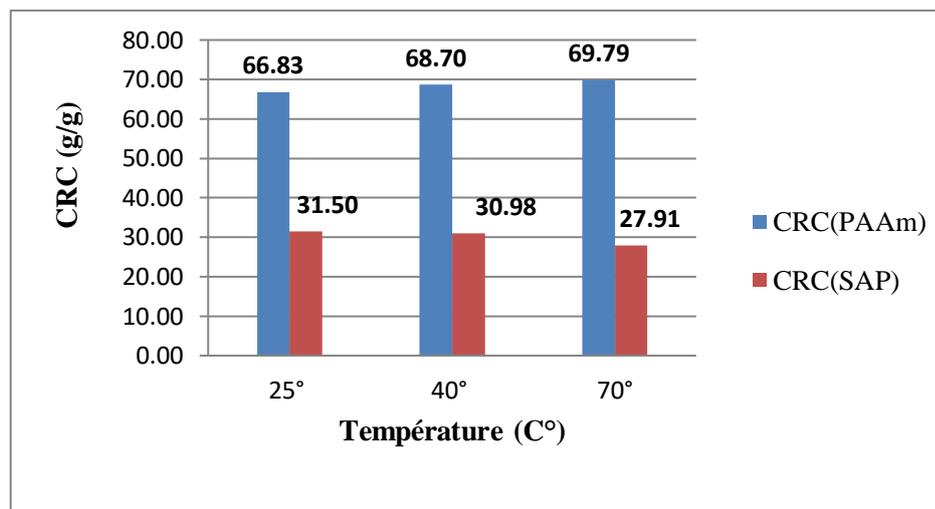
(b)

Figure III-14 :(a,b) Cinétique de CAL et la CRC des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans l'eau dé-ionisée.

- Dans la solution NaCl à 0,9 %:



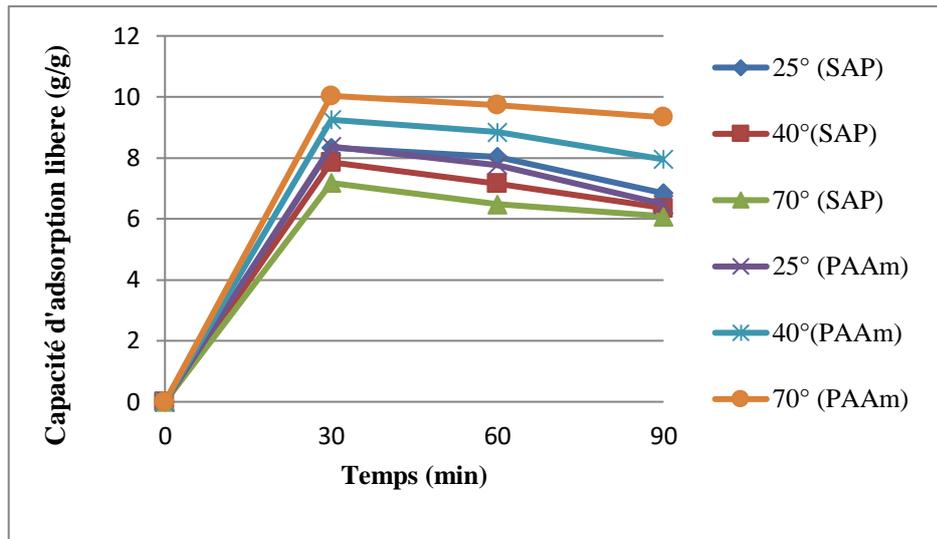
(a)



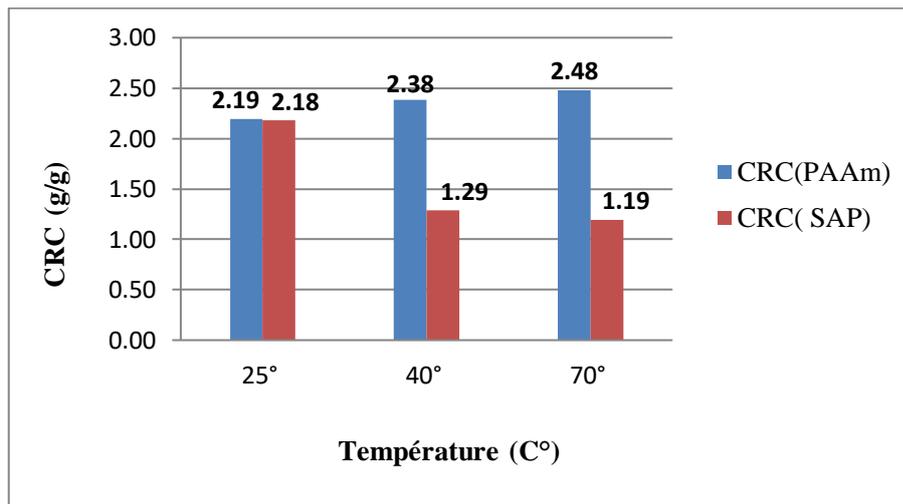
(b)

Figure III-15 : (a,b) Cinétique de CAL et la CRC des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans la solution NaCl 0,9 %.

- Dans la solution CaCl_2 à 0,9 %:



(a)



(b)

Figure III-16: (a,b) Cinétique de CAL et la CRC des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans la solution CaCl_2 à 0,9 %.

D'après l'étude qui nous allons faire nous remarquons qu'il y a une élévation de la température favorise l'éloignement des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres. L'accroissement pour les superabsorbants dans les sels précédents peut affecter les propriétés élastiques des chaînes polymériques. Sous l'effet de la température, ces dernières peuvent se dilater et absorber de ce fait des quantités importantes d'eau :

Pour le PAAm le taux de capacité d'absorption libre et de capacité rétention est plus important en passant de 25 °C à 70 °C, par contre pour le SAP (BASF), nous avons trouvé les meilleurs résultats à T°=25°C.

Dans les solutions salines (NaCl à 0,9% et CaCl₂ à 0,9 %) le taux de capacité d'absorption libre et de capacité rétention de super absorbant reste presque stable.

D'après les résultats obtenus, l'effet de la température influe considérablement sur le taux de gonflement de PAAm, tout en n'affectant pas beaucoup sur le SAP(BASF) dans les mêmes conditions.

III-6. L'effet de la température sur le taux de gonflement des superabsorbants dans des solutions pH (4,7 et 10)

L'étude suivante porte également sur l'évaluation de l'influence de la température de la solution absorbée sur l'aptitude du gonflement des hydrogels. Ceci a été réalisé pour différentes valeurs du pH (4,7 et 10). Les tableaux ci dessous montre l'effet de la température sur le taux de gonflement des superabsorbants dans des solutions pH (4,7 et 10).

Tableau III-4 : L'effet de la température sur le taux de gonflement de superabsorbant SAP(BASF) dans des solutions pH (4,7 et 10)

| Température(C°) | SAP | | | | | |
|-----------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| | 25C° | | 40C° | | 70C° | |
| | CAL | CRC | CAL | CRC | CAL | CRC |
| pH4(SAP) | 146,6 | 78,56 | 138,2 | 67,01 | 123,82 | 51,74 |
| pH7(SAP) | 188,29 | 93,25 | 183,36 | 79,6 | 151,88 | 61,6 |
| pH10(SAP) | 91,76 | 53,65 | 88,76 | 49,05 | 82,86 | 48,98 |

Tableau III-5 : L'effet de la température sur le taux de gonflement de superabsorbant PAAm dans des solutions pH (4,7et 10)

| Température(C°) | PAAm | | | | | |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| | 25C° | | 40C° | | 70C° | |
| | CAL | CRC | CAL | CRC | CAL | CRC |
| pH4(PAAm) | 207,19 | 109 | 200,15 | 88,23 | 156,93 | 51,03 |
| pH7(PAAm) | 220,43 | 132,83 | 214,02 | 109,82 | 183,99 | 54,71 |
| pH10(PAAm) | 124,94 | 87,32 | 119,78 | 71,65 | 107,2 | 50,99 |

La figure III-17 et figure III.18 illustrent les variations de la capacité d'absorption libre et de capacité rétention à l'équilibre de PAAm et de SAP(BASF) en fonction de la température. L'analyse de cette figure montre que quel que soit la valeur du pH de la solution absorbée, le taux d'absorption demeure presque constant pour des valeurs de températures comprises entre 25C°et 40C°. Au-delà de cette température, la capacité d'absorption diminue au fur et à mesure que la température de la solution absorbée croît et ce quel que soit le pH de cette solution.

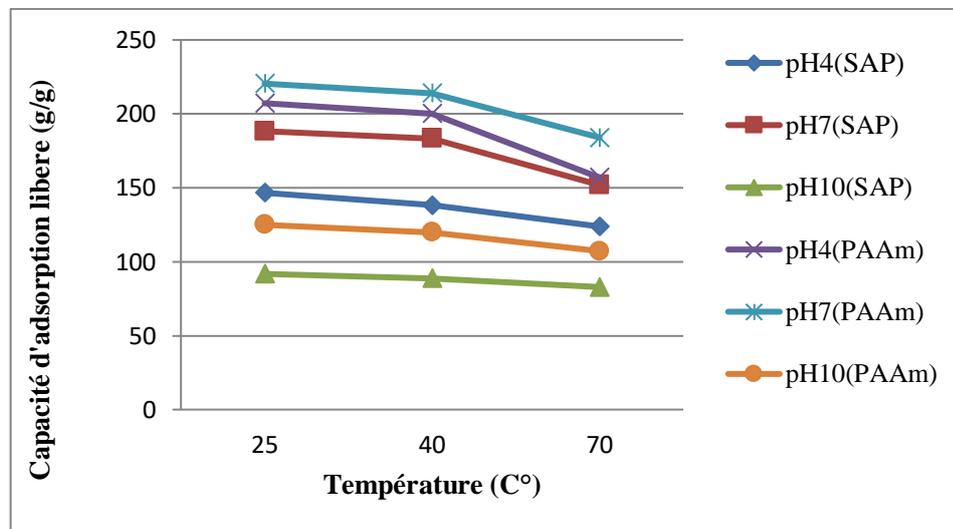


Figure III-17 : Cinétique de CAL des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans les solutions tampons à pH acide, basique et neutre à différentes températures.

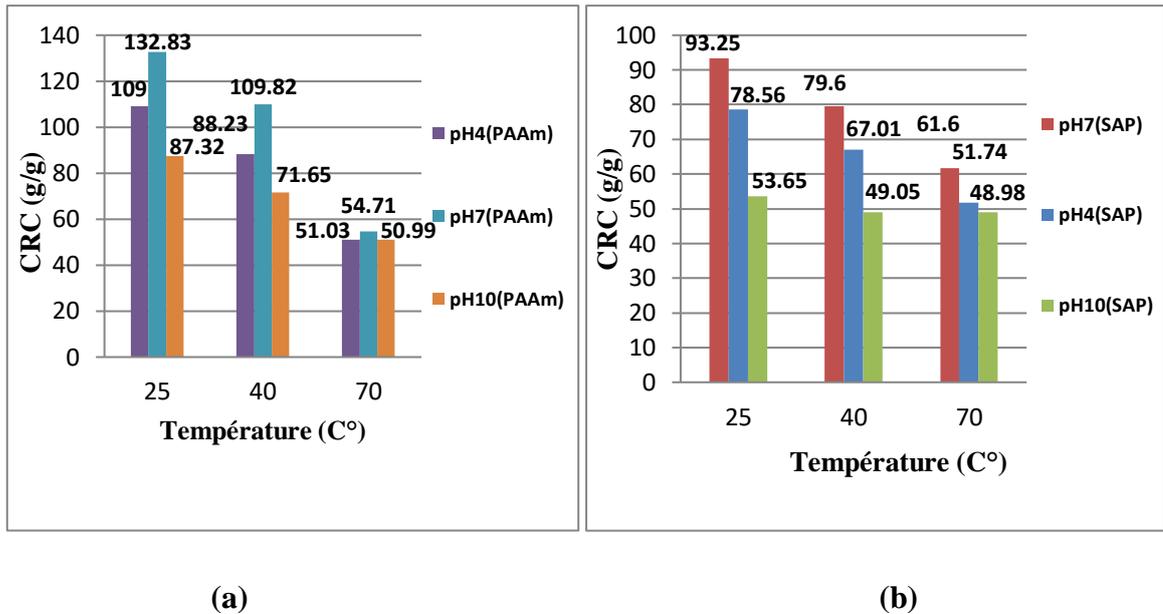


Figure III-18 : (a et b) CRC des hydrogels superabsorbants PAAm et le SAP (BASF); dans les solutions tampons à pH acide, basique et neutre à différentes températures.

Ces résultats peuvent être expliqués par la sensibilité des chaînes macromoléculaires à l'égard de la température. En effet, l'accroissement de la température peut affecter les propriétés élastiques des chaînes macromoléculaires. Ces dernières, sous l'effet de la température peuvent se dilater et devenir incapables de retenir les molécules de l'eau entre elles. En réalité à pH=7 ou à pH=4, les fonctions acides ionisées et les répulsions entre charges de même signe entraînent le gonflement du polymère. Ainsi l'élévation de la température favorise l'éloignement des chaînes macromoléculaires les unes par rapport aux autres. Et de ce fait provoque le départ de l'eau libre présent dans le réseau polymérique [9] et réduit par conséquent le taux d'absorption. Par contre à pH =10, ils restent presque stables car les chaînes macromoléculaires sont plus serrées et de ce fait moins sensible à l'élévation de la température.

III-7. Capacité d'absorption sous charge (AUL)

La capacité d'absorption sous charge (AUL) des matériaux absorbants hydrogels sont d'une ample importance dans diverses applications industrielles telles que les systèmes d'irrigation en agriculture et les produits d'hygiène absorbants. Ainsi, l'étude de ce paramètre présente un grand intérêt du point de vue industriel.

L'effet de capacité d'absorption sous charge (AUL) sur les hydrogels PAAm ainsi que le SAP (BASF), de taille des particules entre 300 et 600 μm , a été examiné dans la solution de NaCl à 0,9 % en utilisant un testeur AUL simple à une pression appliquée de 0,9 psi. La figure ci-dessous présente des photos illustratives des échantillons saturés (PAAm ainsi que le SAP (BASF)) via la méthode de AUL dans la solution NaCl 0,9 % pour des durées de 1 h et une cinétique de 4 h de test.

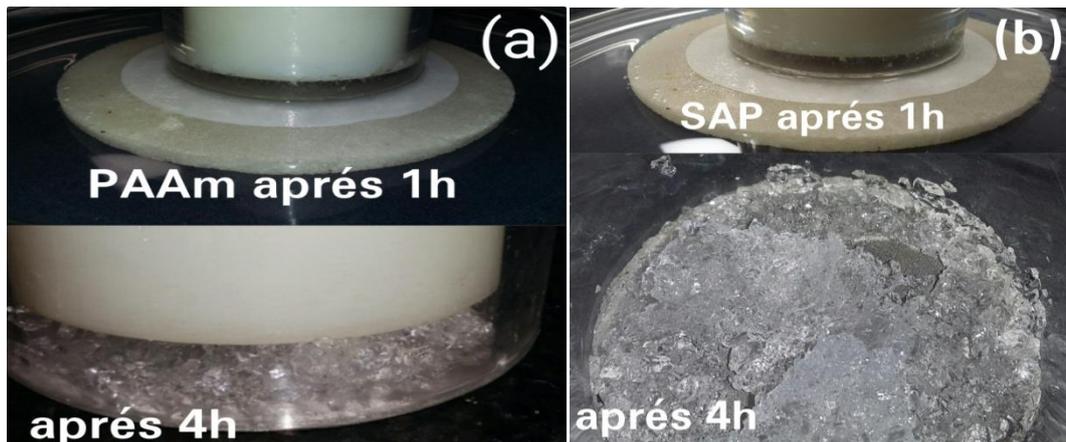


Figure III-19: (a et b) Photos illustratives des échantillons saturés (PAAm ainsi que le SAP (BASF)).

Les tableaux suivants regroupent les résultats de ces tests qui ont été menés dans un premier temps, pour une durée de 1 heure, puis un suivi cinétique pour une durée de 4 heures. Ces mêmes résultats sont illustrés sous la figure III-20 pour bien monter la différence entre les deux polymères.

Tableau III-6: Capacités d'absorption sous charge (AUL) de superabsorbant le SAP (BASF), dans la solution NaCl 0,9 % pour des durées de 1 h et une cinétique de 4 h de test.

| Temps | AUL de SAP | | | Calcule |
|-------|------------|------------------|---------------------|---------|
| | SAP sec | SAP sec+cylindre | SAP humide+cylindre | |
| 1h | 0,9015 | 88,83 | 107,365 | 20,56 |
| 2h | 0,9015 | 88,83 | 108,201 | 21,49 |
| 3h | 0,9015 | 88,83 | 108,743 | 22,09 |
| 4h | 0,9015 | 88,83 | 109,33 | 22,74 |

Tableau III-7: Capacités d'absorption sous charge (AUL) de superabsorbant PAAm et, dans la solution NaCl 0,9 % pour des durées de 1 h et une cinétique de 4 h de test.

| AUL de PAAm | | | | |
|-------------|---------|------------------|---------------------|---------|
| Temps | SAP sec | SAP sec+cylindre | SAP humide+cylindre | Calcule |
| 1h | 0,9018 | 88,888 | 97,6093 | 9,67 |
| 2h | 0,9018 | 88,888 | 99,6676 | 11,95 |
| 3h | 0,9018 | 88,888 | 100,8737 | 13,29 |
| 4h | 0,9018 | 88,888 | 102,1456 | 14,70 |

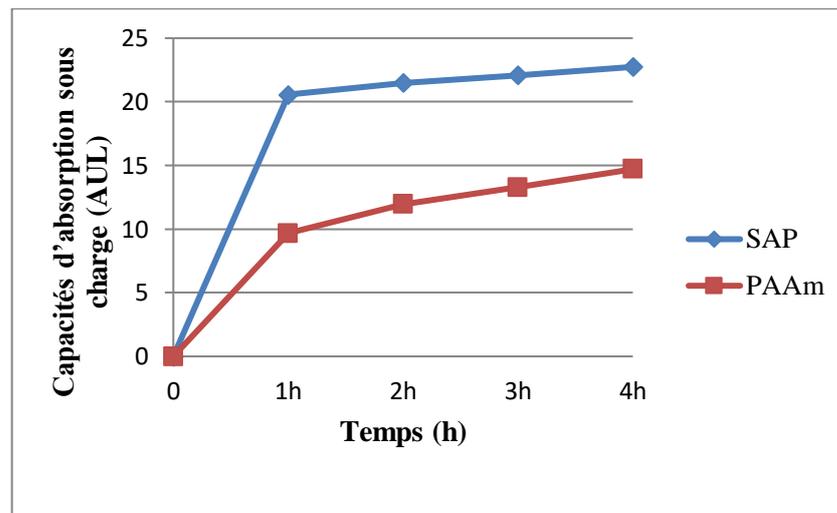


Figure III-20: Capacités d'absorption sous charge (AUL) des hydrogels PAAm et le SAP (BASF), dans la solution NaCl 0,9 % pour des durées de 1 h (a) et une cinétique de plus de 4h de test.

Analysant les tableaux et la figure ci-dessus, il a été remarqué que :

- ⇒ Il apparaît clairement après une durée de 1h de test pour le SAP commercial présente une meilleure valeur comparativement au PAAm, qui atteint presque le double.

Ce résultat est étroitement lié à la réticulation supplémentaire de la surface des particules du SAP (BASF) comme étape finale du processus de leur préparation. En effet, comme il a été rapporté dans le chapitre I, que cette réticulation de surface a pour effet d'améliorer la résistance d'un l'hydrogel superabsorbant et donc d'augmenter sa performance d'absorption de liquide sous charge. Pour hydrogel superabsorbant synthétisé, cette étape n'a pas été réalisée ce qui peut expliquer les valeurs AUL relativement faibles.

De plus, d'autres paramètres, telle que la composition en le N, N-méthylène-bisacrylamide induit la réticulation du noyau de l'hydrogel superabsorbant durant la phase de synthèse.

A partir de l'étude cinétique de la capacité d'absorption sous charge, nous remarquons que :

Le SAP (BASF) atteint sa valeur maximale d'AUL après 1 heure de test, contrairement au PAAm synthétisé qui continue à absorber de l'eau graduellement. Cette absorption sous charge se prolonge même au-delà de 4 h mais avec une très faible variation indiquant l'approche de la saturation. Quant à l'absorption de la matrice, elle évolue relativement faiblement. Ce fait devrait être attribué à la résistance mécanique plus élevée des réseaux. Ce comportement peut être d'un grand intérêt pour des applications dans les domaines d'agriculture et de produits hygiéniques.

Conclusion Générale

Les travaux de recherche entrepris, dans le cadre de ce mémoire, ont porté sur le polyacrylate de sodium commercialisé le SAP (BASF) et l'élaboration d'hydrogel superabsorbant polyacrylamide via le processus de polymérisation radicalaire en utilisant le persulfate de potassium comme initiateur et le N, N'-méthylènebisacrylamide comme agent réticulant.

Ces matériaux ont été caractérisés par les techniques d'analyses FTIR, DRX et par l'étude des performances d'absorption. L'analyse FTIR confirme la présence des groupes acrylamides sur les chaînes polymériques.

L'étude des performances d'absorption libre (CAL), de rétention (CRC) et d'absorption sous charge (AUL) a été réalisée dans l'eau dé-ionisée et/ou les solutions salines physiologiques NaCl à 0,9 %, à 0,9 %. Et les solutions tampons à pH acide, basique et neutre. En parallèle, une étude comparative a été menée avec le SAP (BASF). A la lumière des résultats trouvés, il a été révélé que :

- Les capacités CAL et CRC diminuent sensiblement dans les solutions NaCl et CaCl₂ par rapport à celles obtenues dans l'eau dé-ionisée due à l'augmentation de la force ionique du milieu de gonflement,
- Les capacités CAL et CRC du PAAM synthétisé sont nettement plus élevées que celles du SAP (BASF) surtout dans l'eau dé-ionisée,
- L'augmentation du taux de SAP (BASF) présente une valeur maximale d'AUL atteignant presque le double de celles de PAAM après une durée de test de 1 h,
- Cependant, l'étude cinétique a montré une évolution des valeurs de l'AUL des superabsorbant synthétisé PAAM qui peut atteindre celle du SAP (BASF) après une durée moyenne de 4 h.

Notre superabsorbant synthétisé peut être un candidat pour concurrencer le SAP commercial et par la suite d'un grand potentiel à être utilisé dans la conception des produits d'hygiène corporelle absorbants.

En perspective, nous proposons de poursuivre l'étude des performances hydrogels superabsorbants après optimisation des conditions de réalisation d'une réticulation supplémentaire de leur surface, comme étape finale du processus de leur préparation. Cette méthode aura pour effet d'améliorer leurs résistances, et donc d'augmenter leurs performances d'absorption de liquide sous charge (AUL).

Références bibliographies

- [1] F. L. Buchholz, A. T. Graham, *Modern Superabsorbent Polymer Technology*; Wiley-VCH, New York, 1998, Ch 1-7.
- [2] L. Brannon-Peppas, R. S. Harland, *Absorbent Polymer Technology*; Elsevier, Amsterdam, 1990, Ch 1-4.
- [3] N. Bnensacia, " Fonctionalisation du polyacrylamide/acide polyacrylique par hydroquinone/ tétrahydroxybenzène. Etude pH-métrique et adsorption métallique". Thèse de doctorat. Université de Blida1, Algérie.2013.
- [4] M. B. Dainiak, I U. Allan, I. N. Savina, L. Cornelio, E. S. James, S. L. James, S. V. Mikhalovsky, H. Jungvid, I. Y. Galaev, "Gelatin-fibrinogen cryogel dermal matrices for wound repair: Preparation, optimization and in vitro study"; *Biomaterials*, V31, 2010, (1):6776.
- [5] P. A. Miran; F. A. Bovey; L. W. Jelinsky; *Encyclopedia of physical science and technology*, Third Ed. Polymers; 1999 , 857-901.
- [6]: M. Fontanille, Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, 2ème édition, Dunod, Paris2010.
- [7] P. Combette, I. Ernoult, *Physique des polymères : Tome I Structure, fabrication, emploi*. Collection enseignement des sciences 2005.
- [8] P. Weiss, *La chimie des polymères* Société Francophone de Biomateriaux Dentaires. Université Médicale Virtuelle Francophone 2010.
- [9] M. Dupeux, *Aide-mémoire Science des matériaux*, Editions Dunod, (2004).: Vivek A V, Dhamodharan R, "Amphiphilic polystyrene-graft-poly(N,N-dimethylamine-2-ethyl methacrylate) hydrogels synthesized via room temperature ATRP: Studies on swelling behaviour and dye sorption", *ReactFunct Polym*, V68, 2008, 967-973.
- [10] C. Paris, *Étude et Modélisation de la Polymérisation Dynamique de Composites à Matrice Thermodurcissable*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2011.

- [11] R. Perrin, J. P Scharff, Chimie industrielle, Dunod, 2ème Ed 1999.
- [12] M.O.Bensaid "Étude Des Polymères Par Dynamiques Moléculaire " Thèse de Doctorat. Université Mohamed Boudiaf d'Oran.Algérie.2015.
- [13] S.Aoshima, S. Kanaoka. A Renaissance in Living Cationic Polymerization, Chemical Reviews. Department of Macromolecular Science, Graduate School of Science, Osaka University V109 (11), 2009.
- [14] Y. Bar-Cohen, Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles-reality potential and challenges, SPIE Press 2001.
- [15] Y. Osada, J.P. Gong, Y. Tanaka, Polymer gels, Journal of macromolecular science Part CPolymer reviews V44,2004,87–112.
- [16] P.J. Flory, Principles of polymer chemistry; Cornell University Press: Ithaca, NY 1953.
- [17] G.Miquelard–Garnier,"Synthèse et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes Modifiés par des groupements hydrophobes ", Thèse de Doctorat, Université pierre et Marie Curie, France, 2007.
- [18] R. Ahmed, K. Ali Syed, Synthesis of Superabsorbent Polymer (SAP) via Industrially Preferred Route.Journal of Basic & Applied Sciences V12, 2016, 383-387.
- [19] F.Ullah, MB.Othman, F.Javed, Z. Ahmad, H .MdAkil, Classification, processing and application of hydrogels. Mater.Sci. Eng.C Mater Biol. Appl. V57, 2015, 414-33.
- [20] A.Pourjavadi, R.Soleyman, GR.Bardajee, S.Ghavami, Novel superabsorbent hydrogel based on natural hybrid backbone: Optimized synthesis and its swelling behavior. Bulletin of the Korean Chemical Society V30, 2009, 2680-2686.
- [21] MO.Aijaz, S.Haider, FS.Al-Mubaddel, R.Khan, A.Haider, AA.Alghyamah, WA.Almasry, MSJ. Khan, M. Javid, WU.Rehmanet, Thermal-swelling and stability kinetics of chitosan based semi-interpenetrating network hydrogels. Fibers and Polymers, V18; 2017, 611–618.

- [22] J.Krstic, J .Spasojevic, A.Radosavljevic, A. Peric-Grujic, M.Duric, ZK.Arevic-Popovic, S.Popovic, In vitro silver ion release kinetics from nanosilver/poly(vinyl alcohol) hydrogels synthesized by gamma irradiation. *Journal of Applied Polymer Science* V131, 2014, 40321-40335.
- [23] W.Wang, A.Wang, Synthesis and swelling properties of pH-sensitive semi-IPN superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly (sodium acrylate) and polyvinylpyrrolidone. *Carbohydrate Polymers* V80, 2010, 1028–1036.
- [24] T. Benhalima, H. Ferfera-Harrar, D. Lerari, Optimization of carboxymethyl cellulose hydrogels beads generated by an anionic surfactant micelle templating for cationic dye uptake: Swelling, sorption and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecules* V105, 2017, 1025- 1042.
- [25] Q.Wei, Fast-swelling porous starch-g-poly (acrylic acid) superabsorbents. *Iranian Polymer Journal* V23, 2014, 637–643.
- [26] M.Tally, Y. Atassi, Synthesis and characterization of pH-sensitive superabsorbent hydrogels based on sodium alginate-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) obtained via an anionic surfactant micelle templating under microwave irradiation. *Polymer Bulletin*, V11, 2016.
- [27] MJ.Zohuriaan-Mehr, K. Kabiri, Superabsorbent polymer materials. *Iranian Polymer Journal* V17, 2008; 451-477.
- [28] E.Caló, VV.Khutoryanskiy, Biomedical applications of hydrogels: a review of patents and commercial products. *European Polymer Journal*, V65, 2015, 252–267.
- [29] MJ .Zohuriaan-Mehr, Super-Absorbents (in Persian). *Iran Polymer Society*.2006, 2-4.
- [30] K.Kabiri, H. Omidian, SA. Hashemi, MJ. Zohuriaan-Mehr. Concise synthesis of fast-swelling superabsorbent hydrogels: effect of initiator concentration on porosity and absorption rate. *Journal of Polymer Materials*, V20, 2003, 17–22.
- [31] W. M. Kulicke, R. Kniewske, J. Klein, *Prog. Polym.Sci*, IR studies of the deuteration of polyacrylamide. *Journal of polymer Science polymer physic Edition* .V8: 373, 1982.
- [32] KM.Leung KM, GP.Yeoh, KW .Chan, Breast pathology in complications associated

with polyacrylamide hydrogel (PAAG) mammoplasty. *Hong Kong Medical Journal* V13 (2), 2007, 137-40.

[33] E. S. Dragan, M. M. Perju, M. V. Dinu, Preparation and characterization of IPN composite hydrogels based on polyacrylamide and chitosan and their interaction with ionic dyes. *Carbohydrate Polymers* V88, 2012, 270-281.

[34] Buchholz, FL (Editor) & Graham, AT - *Modern Superabsorbent Polymer Technology* John Wiley & Sons, 1997.

[35]:H.Ferfera-Harrar, N.Aouaz, N.Dairi, Environmental-sensitive chitosan-g-polyacrylamide/carboxymethylcellulose superabsorbent composites for waste water purification I: synthesis and properties. *Polymer Bulletin* V73, 2016, 815–840.

[36] Y. Chen, Y. Liu, H. Tan, Preparation of macroporous cellulose-based superabsorbent polymer through the precipitation method. *Bioresources* V3 (1), 2008, 247-254.

[37] W. Shi, MJ. Dumont, EB. Ly "Synthesis and properties of canola protein-based superabsorbent hydrogels. *European Polymer Journal*, V54, 2014, 172-180.

[38] Ramazani-Harandi MJ, Zohuriaan-MehrMJ, Yousefi AA, Ershad-Langroudi A, KabiriK, Rheological determination of the swollen gel strength of superabsorbent polymer hydrogels, *PolymTest*, V 25 , 2006, 470-474.

[39]. L. T. Chiem, L. Huynh, J. Ralston, D. A. Beattie, An in situ ATR–FTIR study of polyacrylamide adsorption at the talc surface. *Journal of Colloid and Interface Science* V 297, 2006, 54-61.

[40] L.KILALI , "Elaboration et caractérisation De matériaux Polymériques super absorbants", Mémoire de Master. Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem ,Algérie, 2017.

[41] D.Castel, A. Ricarb, R. Audebert " Gonflement de superabsorbants à base d'amidon anionique et cationique dans de l'eau et des solutions salines", *Journal de polymère appliqué Science*, V39, 1990, 11–29.

[42] B.B.Mandal,S.Kapoor and S.C.Kundu Silk, fibroin/polyacryamide semi-interpenetrating network hydrogels for controlled drug release ; Biomaterial. V30,2009,2826-36.

[43] Vivek A V, Dhamodharan R, “Amphiphilic polystyrene-graft-poly (N,Ndimethylamine-2-ethyl methacrylate) hydrogels synthesized via room temperature ATRP:Studies on swelling behaviour and dye sorption”, React FunctPolym, V68, 2008, 967-973.

[44] LH.Christensen,VB.Breiting,A.Aasted,A.Jorgensen,Kebuladze,"Long-term effects of polyacrylamide hydrogel on human breast tissue".Plastic and Reconstructive Surgery, V111 (6), 2003, 1883-90.