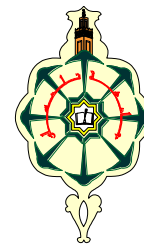


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID -TLEMCEM

Mémoire

De MASTER

(Option : Systèmes macromoléculaires et leur applications)

Présenté par

MR : KHEZNADJI Zakari.

INTITULE

**ELABORATION DE MEMBRANES A BASE D'HYDROXY ETHYL
METHACRYLATE (PHEMA): ETUDE DU GONFLEMENT ET DE
L'ADSORPTION DE NANOPARTICULES D'OR**

Soutenu à Tlemcen leJuin 2014 devant la commission d'examen

A. BOUSAID	Professeur à l'Université de Tlemcen	Président
A. SENOUDI	Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen	Examinatrice
S.M. CHABANE SARI	Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen	Encadreur

Remerciements

Remerciements

Remerciements

Avant tout, je tiens à exprimer mes remerciements et ma gratitude à mon encadreur, Monsieur S.M. CHABANE SARI, Maître de Conférences à l'Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen pour son enthousiasme, son implication presque quotidienne et sa grande disponibilité. Ses connaissances scientifiques et sa capacité à les partager m'ont été très bénéfique lors de la réalisation de ce travail.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur A. BOUSAID Professeur à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, d'avoir accepté la présidence de ce jury. Je remercie vivement Madame A.SENOUDI, Maître de conférences à l'université Abou Bekr Belkaid Tlemcen d'avoir accepté de faire partie du jury.

Mes vifs remerciements vont à l'ensemble des membres de Laboratoire de recherche sur les macromolécules à l'université de TLEMCEM.

Dédicaces

Dédicaces

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien de nombreuses personnes qui par leur aides, leurs conseils, leurs support inconditionnel, leur amitié ou leur affection m'ont encouragé à aller jusqu'au bout de la démarche entreprise. Que toutes ces personnes trouvent ici l'exception de ma vive reconnaissance.

Je dédie ce travail :

A mes très chers
parents

A mes frères et
sœurs

A toute ma
famille

A tous mes amis

Zakari

Sommaire

Sommaire

Résumé.....	1
Abstract.....	2
Introduction générale.....	4
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
1. Notions sur les macromolécules.....	7
1.1. Définition.....	7
1-2. monomère.....	8
1.3 Homopolymère.....	8
1.4. Copolymères.....	8
2. Architecture des macromolécules.....	8
2.1. Polymères à molécules linéaires	9
2.2. Polymères à molécules ramifiées.....	9
2.3. Polymères à molécules réticulées.....	9
3. Synthèse des polymères	11
3.1. La polymérisation par étape.....	12
3.2. La polymérisation en chaine.....	12
4. les réseaux des polymères.....	13
4.1. Réticulation.....	14
4.2. Taux de réticulation	14

Sommaire

4.3. Réseaux de polymères.....	14
4.4. Les gels.....	14
5 .Généralités sur les hydrogels.....	15
5.1 .Définition.....	15
5.2. Formation.....	15
6. Propriétés physiques et chimiques des hydrogels.....	16
6.1 Gonflement.....	16
6.2. Facteurs qui influent sur le gonflement.....	17
6.3. Dynamique de gonflement.....	19
7. les nano particules d'or.....	20
7.1. Définitions.....	20
7.2. Propriétés générales de l'or	21
7.2. Propriétés des nanoparticules d'or.....	22
Chapitre2 : ETUDE EXPERIMENTALE	
2.1. Produits.....	28
2.2. Matériels	31
2.3. Techniques et méthodes.....	31
CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	41
1. Etude de la morphologie.....	41
1.1. Propriétés.....	41
1.2. Conclusion.....	43
2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge.....	43

Sommaire

2.1. Spectres obtenus.....	43
2.2 Interprétations.....	47
2.3. Conclusion.....	47
3. Etude de gonflement.....	47
3.1. Interprétation.....	53
3.2. Conclusion.....	53
4. Etude de l'adsorption.....	53
4.1. Calcul de taux d'adsorption.....	53
4.2 .Cinétique d'adsorption de la membrane A.....	57
4.3. Réversibilité de l'adsorption.....	60
4.4 Conclusion.....	60
Conclusion générale et perspectives.....	62
Références bibliographiques.....	64
Annexes.....	67

Résumé

Résumé

Résumé

Résumé

Un biomatériau est biocompatible lorsqu'il est capable de remplir sa fonction sans effets adverses sur l'environnement biologique dans lequel il est appelé à fonctionner. Le poly(hydroxyéthyl méthacrylate) (PHEMA) est biocompatible, il présente un haut degré de stabilité chimique et d'intégrité mécanique. Ces propriétés sont particulièrement avantageuses pour les applications biomédicales. Les gels de PHEMA montrent une résistance très importante à l'hydrolyse acide, alcaline et aux réactions avec les amines. De nombreux travaux s'orientent aujourd'hui sur l'utilisation de ces objets en biologie pour l'encapsulation de matière vivante (cellules, algues, bactéries) ou pour une utilisation industrielle en cosmétique.

L'objectif principal de ce travail de Master porte sur l'élaboration par une méthode chimique de polymères à base d'hydroxy ethyl methacrylate HEMA et l'étude de leur gonflement dans différents solvants. Un autre aspect a été étudié et qui concerne l'adsorption de nanoparticules d'or sur ces membranes.

L'étude du gonflement a permis de connaissance la sensibilité de ces polymères (hydrogels) aux différents paramètres tel que: le pH, la nature de solvant et la composition. L'étude de l'adsorption des nanoparticules colloïdales d'or sur ces membranes de poly HEMA s'est révélée très intéressante. Dans toutes les membranes plus de 90% d'adsorption est atteint et de manière irréversible.

Mots clés : biocompatibilité, hydrogels, poly HEMA, gonflement, nanoparticules d'or, adsorption.

Abstract

Abstract

A material that is biocompatible they say when it is able to fulfill its function without adverse effects on the biological environment in which it is required to operate.

The poly (hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) is biocompatible, it has a high degree of chemical stability and mechanical integrity. These properties are particularly advantageous for biomedical applications. PHEMA gels show a very high resistance to acid hydrolysis, alkaline and reactions with amines. Much work on today are directed the use of such biological objects for the encapsulation of living matter (cells, algae, bacteria) or for industrial use in cosmetic. A principal goal of this study ported about elaboration of polymers based of HEMA and a study of her swelling in diffirents solvents.

Characterization by swelling permits the knowledge of the sensitivity of these different hydrogels stimulated such that: the pH, the nature of solvents and the composition. The study of the adsorption of poly HEMA membranes on colloidal gold solution enables is very importante because is owner to 90% irreversible.

Key words : biocompatibility, hydrogel, poly HEMA, swelling, gold nanoparticles, adsorption.

Introduction Générale

Introduction générale

Introduction générale

Les polymères ont été utilisés pour la première fois, dans le domaine biomédical en 1960, par des chercheurs de l'Institut National de Recherche des Maladies du Cœur et du Poumon I.N.R (U.S.A). Ils s'intéressaient à des matériaux polymériques biocompatibles, pouvant être utilisés dans la conception d'organes artificiels tels que le cœur et le poumon [1]. Les plastiques ont été utilisés dans ce domaine, et il est naturel que la possibilité de son utilisation en contact permanent avec les tissus vivants pose un problème de biocompatibilité. D'autres polymères sont étudiés, la majorité sont imperméables aux métabolites, dures, et peuvent causer des irritations mécaniques. De plus, ils doivent avoir une structure tridimensionnelle suffisamment réticulée pour limiter l'absorption [1]. Les polymères réticulés les plus connus sont ; le caoutchouc de silicone, le polyuréthane, la cellulose, et les hydrogels [2,3]. Ces derniers sont des composites polymériques avec une structure tridimensionnelle, pouvant gonfler dans l'eau et dans d'autres solvants convenables, ils retiennent une quantité d'eau, plus de 20% en poids [4,5]. Cette propriété remarquable appelée "WATER CONTENT" leur confère un excellent comportement de biocompatibilité [6]. Les hydrogels de synthèse les plus connus sont: les polyacrylamides, les Polyméthacrylamides, les Poly(vinyl-alcool), les Poly(éthylène-co-venylacetate), les Poly(N-vinyl pyrrolidone), et les Poly(hydroxyalkyl méthacrylate). A l'équilibre d'hydratation la fraction d'eau retenue peut dépasser les 90% en poids [7].

Le poly(hydroxyéthyl méthacrylate) (PHEMA) est biocompatible, il présente un haut degré de stabilité chimique et d'intégrité mécanique. Ces propriétés sont particulièrement avantageuses pour les applications biomédicales. Les gels de PHEMA montrent une résistance très importante à l'hydrolyse acide, alcaline et aux réactions avec les amines. Les propriétés mécaniques du PHEMA ont suscité un intérêt particulier. Une synthèse des travaux concernant le comportement viscoélastique du PHEMA a été effectué par JANACEK qui résume le comportement de l'équilibre de déformation et les propriétés finales du réseau polymérique. Les propriétés physiques et chimiques des hydrogels sont facilement modifiées en incorporant différents monomères dans le système [8].

Tous les hydrogels gonflent suivant une sensibilité au pH. Les hydrogels ionisés présentent souvent un degré de gonflement important. Dans le Tableau I.2 sont présentés les degrés de gonflement à l'équilibre de quelques polymères purs [9]. La dissociation des groupes acides ou basiques dans le gel et la diffusion des ions de signes opposés du milieu augmentent la concentration des ions à l'intérieur du gel [10,11] Cette augmentation de la

Introduction générale

concentration ionique donne naissance à un flux d'eau dans le gel par phénomène d'osmose, l'hydrogel gonfle jusqu'au point d'équilibre décrit par Donnan [12].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de membranes élaborée à base essentiellement d'hydroxyéthyl méthacrylate HEMA par polymérisation initiée par les rayonnements UV en présence d'un photo-amorceur. Le comportement de ces membranes dans différentes solutions tampons est étudié. Un aspect intéressant relatif à une adsorption des nanoparticules d'or de diamètre moyen de 10 nm par ces membranes sera étudié.

Chapitre 1

Etude bibliographique

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Notions sur les macromolécules

1.1. Définition

Les macromolécules sont des molécules géantes, formées de plusieurs milliers de motifs structuraux simples appelés mères, du grec « meros » qui signifie « partie », liés entre eux par des liaisons covalentes. Le point de départ du développement scientifique des macromolécules remonte aux travaux entrepris en 1925 par STAUDINGER qui a été le premier à introduire la notion de macromolécules [13].

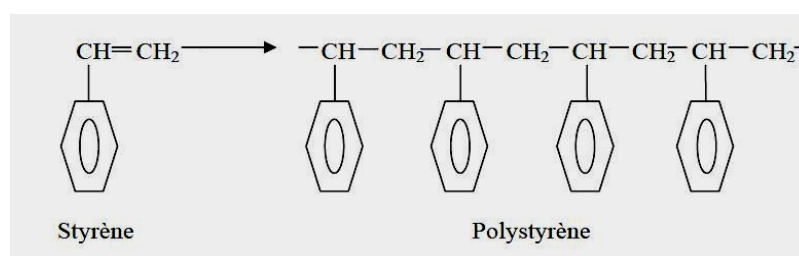


Figure 1.1 : la polymérisation de la molécule de styrène en polystyrène

Ces macromolécules peuvent être d'origine naturel (ADN, ARN, caoutchouc naturel) où d'origine synthétique, ces derniers sont synthétisés au laboratoire à partir des monomères (molécules, dérivé des hydrocarbures) [14]. Ces matériaux polymères sont caractérisés par leurs propriétés mécaniques, thermiques, optiques intéressantes et variés, leur domaine d'application est très vaste et ils remplacent de plus en plus les matériaux classiques [15]. Dans un polymère la nature de la chaîne principale détermine pour une grande part les propriétés mécaniques du polymère, les atomes sont liés de façon rigide dans le sens de la chaîne, ainsi une fois le choix du monomère (molécules et atomes) est faite, la configuration de la chaîne est faite et ne peut être modifiée par la suite que par réaction chimique, en aucun cas par des processus physiques comme les mouvements thermiques ou mécaniques ou la dissolution dans un solvant. En revanche le chimiste dispose de possibilités pour modifier ou varier la configuration d'une macromolécule en jouant sur la disposition des atomes, les liaisons des monomères et sur leur enchaînement, En effet l'enchaînement et l'arrangement régulier ou pas des molécules joue un rôle très important sur les propriétés finales du matériau tel que la cohésion. Il est bien connu dans le domaine biologique que ces propriétés sont capitales pour le fonctionnement des protéines.

Les macromolécules de synthèse sont très souvent caractérisées par une structure moléculaire complexe et irrégulière et par une poly molécularité relativement large, car la

Etude bibliographique

plupart des réactions de polymérisations sont des processus aléatoires, ce qui engendre une croissance et une terminaison qui diffère d'une chaîne à une autre, la composition élémentaire, la disposition des atomes et liaisons, l'ordre d'enchaînement et les aspects topologiques définissent la structure de base d'une macromolécule. Il est à noter que si la nature chimique des monomères de base est du même type, On a formation d'un homopolymère; sinon avec l'utilisation de monomères de différents types on obtient des macromolécules dont les unités sont disposées selon une séquence contrôlable, suivant le type de réaction ces copolymères combinent les propriétés des polymères purs (homopolymères) qui les constituent [16].

Ainsi une bonne maîtrise des méthodes de synthèses par le contrôle des différents paramètres (température, pression, nature de l'amorceur et des catalyseurs, rapport de réactivité des monomères, et milieu réactionnel.....) a fait que des milliers de structures macromoléculaires on été élaborées, ce qui explique la grande variété de produits fabriqués des matières plastiques et élastomères disponibles sur le marché.

1.2. Monomère

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire [18].

1.3 Homopolymère

Un homopolymère est un polymère issu d'une seule espèce (réelle, implicite ou hypothétique) de monomère. Tous les motifs de répétition d'un homopolymère sont de même nature chimique. Ce terme s'oppose à copolymère qui est au contraire un polymère issu d'au moins deux monomères différents, appelés comonomères ; il contient au moins deux types de motifs de répétition. Il existe différents types d'homopolymères : les homopolymères linéaires, branchés, étoilés, etc [19].

1.4. Copolymères

Un copolymère est un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomère, chimiquement différents, appelés co-monomères. Il est donc formé d'au moins deux motifs de répétition. Le terme copolymère s'oppose à homopolymère. L'intérêt des

Etude bibliographique

copolymères se trouve dans leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques qui sont intermédiaires avec celles obtenues sur les homopolymères correspondants [20].

Les copolymères à enchaînement aléatoire, alterné et statistique sont des matériaux homogènes. Il en est différemment avec les copolymères séquencés (nommés aussi copolymères blocs) : du fait de leur structure hétérogène, il est possible d'observer au moins deux températures de transition vitreuse (T_g).

2. Architecture des macromolécules

2.1. Polymères à molécules linéaires

En général, les polymères sont formés de molécules dites linéaires dont le squelette principal de la chaîne est constitué par des atomes de carbone ou par d'autres groupes d'atomes, ce squelette comporte donc deux extrémités. Sur les atomes de carbone, formant le squelette de la chaîne, sont greffés soit des atomes comme le chlore, le fluor ou des groupements d'atomes (groupement phénol, ou méthyle ...), les molécules linéaires peuvent être flexibles et souples. Leur souplesse provient de la facilité avec laquelle les groupements atomiques ou les segments moléculaires peuvent effectuer des rotations autour des liaisons covalentes. L'arrangement spatial des chaînes et leur capacité d'orientation dans le sens des contraintes appliquées dépendent directement de cette souplesse.

Dans le cas d'une chaîne carbonée souple comme le polyéthylène (PE), chaque extrémité d'un segment élémentaire correspond à un atome de carbone et la longueur de ce segment élémentaire est la distance interatomique C-C ($\sim 0.1\text{nm}$) entre deux carbones voisins. Par contre, dans le cas d'un squelette peu flexible comportant des éléments rigides, le segment élémentaire constitue une « liaison rigide naturelle » du squelette, de longueur supérieure à la simple liaison C-C [21].

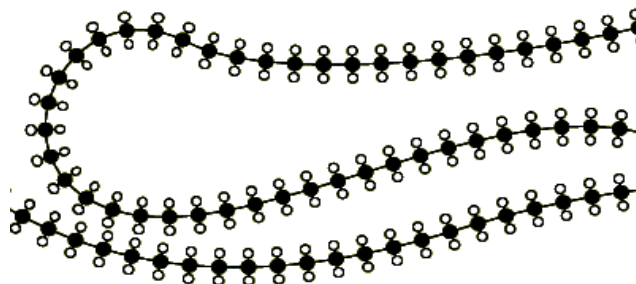


Figure 1.2: macromolécule linéaire

2.2. Polymères à molécules ramifiées

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter des branches latérales .c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale : ce sont les ramifications. Celles-ci sont caractérisées par leur nombre et leurs tailles. Dans ce cas, la macromolécule ramifiée comporte plusieurs extrémités (>2).

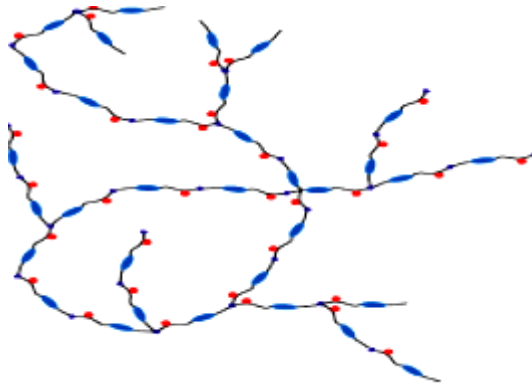


Figure1.3 : macromolécule ramifiée.

2.3. Polymères à molécules réticulées

On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles. La jonction ou « pontage » entre chaînes principales peut se faire: Soit par un ou quelques atomes, S, O, C, ..., c'est le pontage chimique, Soit par des brins de chaînes plus ou moins longs .Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation. Ces polymères sont dits réticulés. Ce sont en général les élastomères et les thermodurcissables.

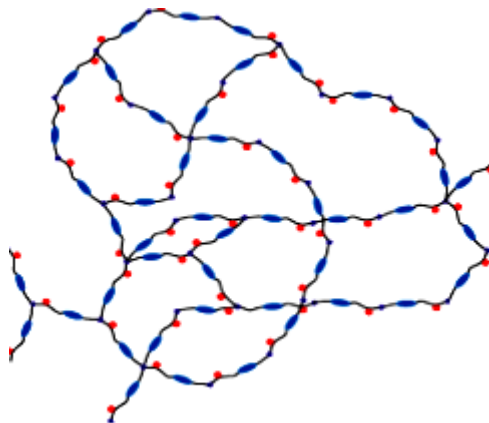


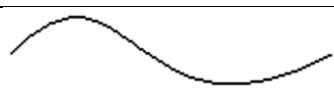

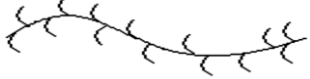


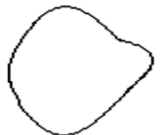
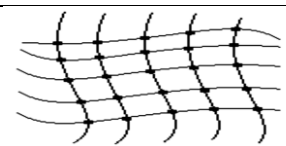
Figure1.4: Macromolécule réticulée

Etude bibliographique

Les polymères réticulés constituent des réseaux tridimensionnels insolubles et infusibles : certaines chaînes latérales sont liées à la chaîne principale, les ramifications peuvent être dues à des impuretés ou à la présence de monomères ayant plusieurs groupes réactifs (fonctionnalité >2) En présence de solvants, ils gonflent plus ou moins fortement en fonction des caractéristiques du solvant [ex : les polyacrylates]. C'est en étudiant la variation du taux de gonflement pour différents échantillons que l'on peut déterminer la masse moléculaire moyenne entre les liaisons pontales. [22,23].

Ces trois types de macromolécules sont les formes les plus connues mais la chimie moderne permet la réalisation des édifices macromoléculaires non linéaires d'architectures très variées (Tableau 1.1) et ceci en jouant sur la fonctionnalité des monomères.

Tableau 1.1 : différent type de macromolécules

Désignation	Architecture moléculaire	Exemples
Macromolécule linéaire		Polyéthylène de haute Densité (HPPE)
Homopolymère branché		Polyéthylène à basse densité (LDPE)
Homopolymère à branches courtes		Polyéthylène linéaire de basse densité (LLDPE)
Polymère en étoile de $f = 4$		Styrène- butadiène bloc Copolymère
Polymère en peigne		Polymacromonomère de Styrène
Polymère cyclique		Polycarbonate cyclique
Polymère réticulé, la réticulation est assurée par des liaisons covalentes.		Résines époxydes, caoutchouc vulcanisé.

3. Synthèse des polymères

On appelle polymérisation la réaction chimique, ou le procédé, permettant la synthèse d'un polymère à partir de monomères. C'est une réaction qui, à partir de molécules de faibles masses moléculaires (monomères), forme par des liaisons covalentes des composés de masse moléculaire élevée (macromolécules) [24].

Les différentes réactions chimiques utilisables pour réaliser la synthèse des polymères se regroupent en deux familles :

-les polymérisations par étape

-les polymérisations en chaîne

3.1. La polymérisation par étape

La polymérisation par étape (en anglais : Step Growth Polymerization) est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents.

Cette réaction mène à l'élaboration de macromolécules nommés polycondensats. Il s'agit d'une réaction par étape dans laquelle la croissance des chaînes résulte de réactions de condensations entre molécules de tous degrés de polymérisation, avec élimination d'une petite molécule à chaque étape.

Les molécules initiales peuvent être de deux types :

$X-\text{V}\text{V}\text{V}-X$ Présence de deux fonctions identiques

$X-\text{V}\text{V}\text{V}-Y$ X et Y sont deux fonctions différentes (cas le plus fréquent) [25].

Ces molécules initiales ne sont pas à strictement parler des monomères.

Les molécules initiales réagissent pour donner de plus grosses molécules qui elles-mêmes pourront réagir et former des chaînes de plus en plus longues :

$X-\text{V}\text{V}\text{V}-X-Y-\text{V}\text{V}\text{V}-X-\text{V}\text{V}\text{V}-Y$

Historiquement, on parle de condensation car on assiste dans certains cas à la libération d'une molécule d'eau lors de chaque réaction. De manière plus générale, ils' agit alors de polycondensation avec élimination : la composition stœchiométrique est modifiée.

Pour qu'il y'ait formation d'un polycondensat, il faut nécessairement que chaque molécule initiale possède au moins deux fonctions réactives. Ces molécules sont dites di

Etude bibliographique

fonctionnelles. Pour considérer les caractéristiques d'un mélange de différentes molécules initiales, on introduit la notion de fonctionnalité moyenne

Les réactions de condensations ont lieu si les monomères possèdent des fonctions réactives appropriées. Les principales fonctions réactives utilisées sont:

-Les fonctions acides et dérivées

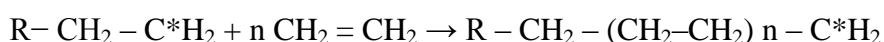
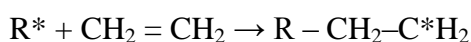
-Les fonctions alcools

-Les fonctions amines

3.2. La polymérisation en chaîne

Elle fait intervenir des centres actifs présents en très petites concentration (10^{-7} à 10^{-8} mol.l⁻¹ en polymérisation radicalaire). Ces centres actifs R*, qui peuvent être des radicaux ou des ions, additionnent en un temps très court (généralement inférieur à la seconde) un grand nombre de molécules de monomères (10^{-3} à 10^{-5} molécules/seconde) [26].

La formation du polyéthylène est une polymérisation en chaîne obtenue comme suit :



Contrairement à la polymérisation en chaîne, lors d'une réaction de polycondensation tous les groupes fonctionnels restent actifs et la croissance d'une macromolécule s'étend sur toute la durée de la réaction [27], c'est-à-dire en général sur une période de plusieurs heures. Bien que la taille des polycondensats soit nettement plus petite (environ 200 à 300 unités structurales par macromolécule).

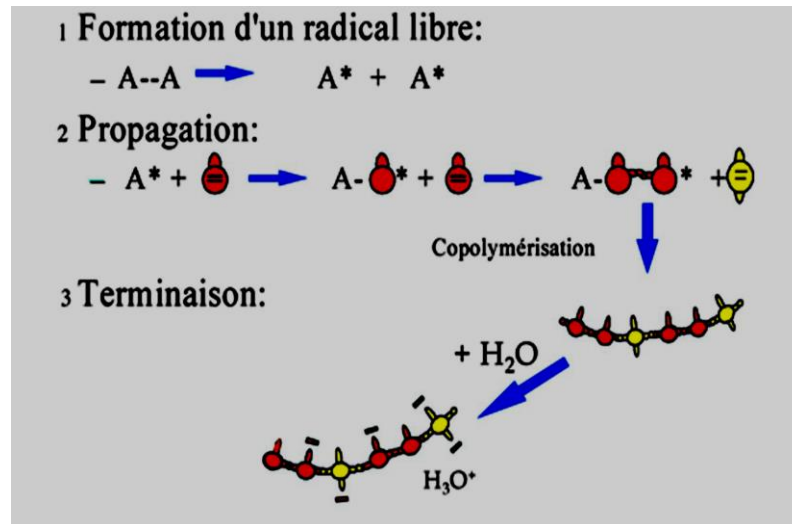


Figure 1.5. Représentation schématique de la polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique.

4. les réseaux des polymères

4.1 Réticulation

C'est le branchement de chaînes de polymères entre elles par des ponts ou liaisons chimiques, sous l'action par exemple de radiations, afin de constituer un réseau de masse moléculaire plus élevée et présentant des propriétés physico-chimiques différentes du polymère initial, par exemple l'insolubilité dans les solvants. Le Passage pour une résine thermodurcissable, d'un état pâteux à un état solide. La réticulation est l'aboutissement de la polymérisation et est un processus irréversible dans les polymères thermodurcissables. La réticulation correspond à la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel. Le polymère passe alors d'un état pâteux (viscoélastique) à un état solide, rigide, élastique et infusible. Le gel correspond au début de la réticulation. Le mécanisme de réticulation diffère suivant les résines mais ne s'applique qu'à des molécules multifonctionnelles. Il peut s'agir :

-D'une activation thermique ou catalytique de sites réactifs (résines phénoliques de type résol).

-D'une réticulation par ajout d'un monomère réactif introduit dans la résine (polyester).

-D'une réaction avec un durcisseur (époxydes).

-La vulcanisation d'un caoutchouc n'est pas une réticulation [28].

4.2. Taux de réticulation

On appelle densité de pontage ou taux de réticulation le nombre de nœuds de réticulation du réseau tridimensionnel, par unité de volume de polymère suivant la valeur du taux de réticulation, on obtient des polymères très différents ; ainsi dans un élastomère, le taux de réticulation correspond à environ un nœud pour quelques centaines d'atomes de carbone de la chaîne principale; tandis que pour un polymère thermodurcissable très réticulé, ce taux est 10 à 100 fois plus élevé que dans un élastomère [29].

4.3. Réseaux de polymères

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photo polymérisation de monomères multifonctionnels; dans le cas de monomère di-fonctionnel, il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant. Ces réseaux sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur degré de réticulation est élevé. Ils présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C.

Le comportement viscoélastique des polymères photo-réticulés dépend principalement de la structure chimique, de la fonctionnalité, de la masse moléculaire et de la concentration des divers constituants, ainsi que des conditions d'irradiation et du taux de polymérisation [30].

4.4. Les gels

Les gels sont des réseaux de polymères enchevêtrés (réticulés) gonflés avec un liquide. La souplesse, l'élasticité et la capacité d'absorber un fluide les rendent des matériaux uniques [30]. Dans un état sec, le gel est un matériau solide. Cependant, il gonfle et atteint l'équilibre de gonflement quand un solvant est ajouté. Les molécules du solvant sont emprisonnées dans le gel.

Les propriétés du gel, y compris son équilibre et aspects dynamiques, sont définies par l'interaction entre le polymère et le liquide. Une des propriétés très importantes pour les gels, est leur capacité de subir un changement brusque de volumes suivant les conditions extérieures où ils se trouvent. Ils se rétrécissent ou gonflent jusqu'à 1000 fois leur volume

original, c'est le cas par exemple des gels super absorbants des couches. Une autre application très importante des gels est la fabrication des muscles artificiels.

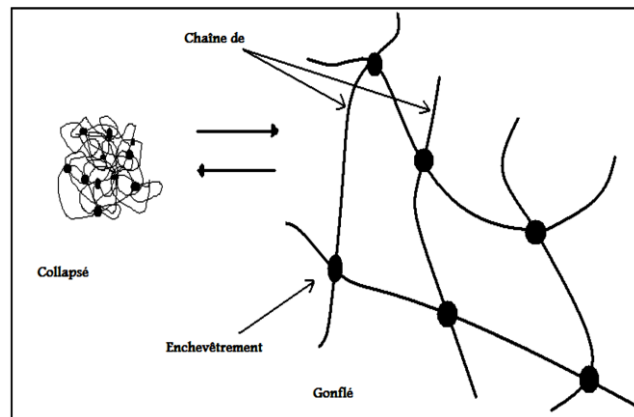


Figure1.6: chaînes de polymère dans les deux états collapsé et gonflé.

5 .Généralités sur les hydrogels

5.1. Définition

Les hydrogels sont des polymères insolubles dans l'eau et capables de constituer une sorte de gel avec un énorme pouvoir absorbant. En effet, ils peuvent parfois contenir jusqu'à 99% d'eau dans leur forme finale. Les produits obtenus possèdent un haut degré de flexibilité comparable aux tissus vivants, et comme ils sont constitués en grande partie d'eau, ils sont naturellement compatibles avec ces tissus. A base de silicone dans beaucoup de cas, on s'en sert pour faire les lentilles de contact mensuelles perméables à l'oxygène et à l'eau, permettant même de dormir avec, et aussi les fameux implants mammaires. Il y'a de nombreuses autres applications sur le marché, particulièrement pour des brûlures et des plaies légères. La grande capacité de rétention en eau des hydrogels permet alors une hydratation permanente, facilitant la cicatrisation. De même, plusieurs groupes de recherche travaillent sur les hydrogels pour constituer des implants biocompatibles capables de libérer dans l'organisme vivant des substances curatives sur de longues durées [32].

5.2. Formation

Les chaînes polymères rendues hydrosolubles par la présence de groupements hydrophiles se connectent entre-elles via des nœuds, formant un réseau. La présence de groupes hydrophiles comme -OH, -CONH, -CONH₂, et -SO₃H forment des domaines hydrophiles dans les polymères et permet à la matrice de se gorger d'eau. Ce réseau forme

Etude bibliographique

dans l'eau un système hétérogène constitué de deux phases (la solution et le gel gonflé). Les hydrogels sont hydratés (parfois à plus de 90 % en poids) selon la nature de l'environnement aqueux et la composition des polymères [33]. La préparation des hydrogels s'effectue dans des conditions très douces : généralement, la gélification s'effectue à température ambiante et pression atmosphérique et le recours aux solvants organiques est rarement requis (voir figure1.7).

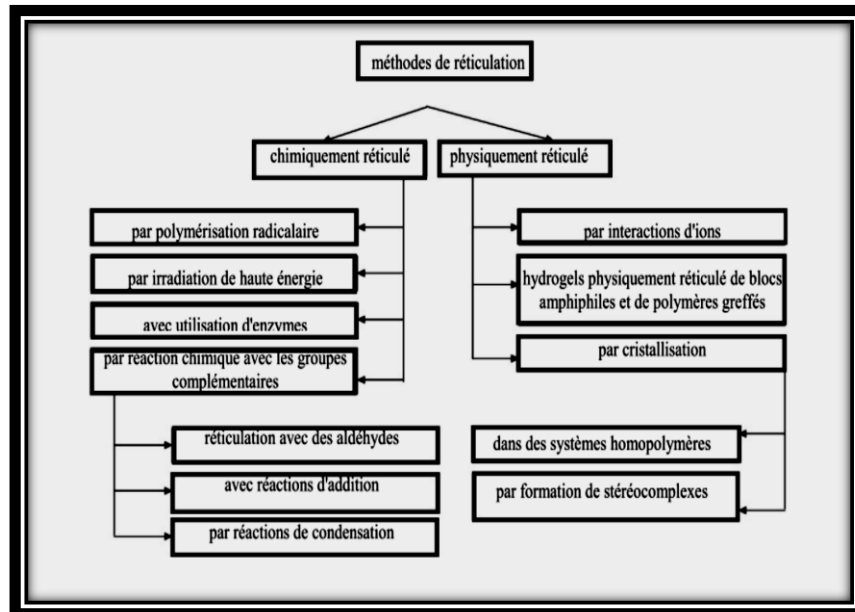


Figure1.7. Les méthodes couramment utilisées pour la synthèse des hydrogels.

La connexion entre chaînes de polymères peut être de deux sortes : permanente (liaisons covalentes) ou réversible (liaisons hydrogène, interactions de Van der Waals, enchevêtrements...) ce qui permet de différencier deux grands types de gels : les gels chimiques et les gels physiques.

6. Propriétés physiques et chimiques des hydrogels

Le poly(hydroxyéthyl méthacrylate) (PHEMA) est biocompatible, il présente un haut degré de stabilité chimique et d'intégrité mécanique. Ces propriétés sont particulièrement avantageuses pour les applications biomédicales. Les gels de PHEMA montrent une résistance très importante à l'hydrolyse acide, alcaline et aux réactions avec les amines. Les propriétés mécaniques du PHEMA ont suscité un intérêt particulier. Une synthèse des travaux concernant le comportement viscoélastique du PHEMA a été effectué par JANACEK qui résume le comportement de l'équilibre de déformation et les propriétés finales du réseau polymérique. Les propriétés physiques et chimiques des hydrogels sont facilement modifiées en incorporant différents monomères dans le système [34]. Un changement dans le tronc

Etude bibliographique

polymérique peut altérer sa résistance mécanique ; par exemple le remplacement du groupement acrylate par le groupement méthacrylate [35].

6.1 Gonflement

Tous les hydrogels gonflent suivant une sensibilité au pH. Les hydrogels ionisés présentent souvent un degré de gonflement important. Dans le Tableau I.2 sont présentés les degrés de gonflement à l'équilibre de quelques polymères purs [34]. La dissociation des groupes acides ou basiques dans le gel et la diffusion des ions de signes opposés du milieu augment la concentration des ions à l'intérieur du gel [33,34]. Cette augmentation de la concentration ionique donne naissance à un flux d'eau dans le gel par phénomène d'osmose, l'hydrogel gonfle jusqu'au point d'équilibre décrit par Donnan [33].

Tableau 1.2 : Degrés de gonflement à l'équilibre de quelques polymères purs

Monomères	Le degré de gonflement (%)
Methyl méthacrylate (MMA)	2,1
Hexanediol méthacrylate (HDMM)	13,5
2-Hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA)	40,0
2-Hydroxyéthyl acrylate (HEA)	45,9
Acrylamide (AAm)	84,8
N-Vinyl-2-pyrrolidone (NVP)	93,7
Polyéthylèneglycol-diméthacrylate (nG)	2,5 (n=2)
	4,5 (n=3)
	10,0 (n=4)
	33,0 (n=9)
	45,0 (n=14)

6.2. Facteurs qui influent sur le gonflement

Les principaux facteurs qui influent sur le gonflement du gel polyélectrolytes sont: la charge de monomère ionisable, le pKa du monomère ionique, le degré d'ionisation, la concentration de monomère ionisable, la densité de réticulation, l'hydrophilicité et l'hydrophobicité du tronc du polymère, le pH, la force ionique, la présence d'un Co-ion, l'ion de charge opposée, et l'équilibre de l'ion opposé.

Les effets sont ;

- dans un milieu acide: un pH élevé donne une ionisation élevée .
- dans un milieu basique, un pH élevé donne une ionisation faible.
- une ionisation élevée donne un gonflement élevé.

Etude bibliographique

- une concentration élevée donne un gonflement dans l'état ionisé élevé.
- une densité de réticulation élevée donne un gonflement faible .
- un caractère hydrophile élevé donne un gonflement élevé.

a) Effet de la charge monomérique

Les hydrogels sensibles au pH contiennent des groupes acides ou basiques comme l'acide carboxylique, les amines primaires, l'acide sulfoniques et les sels d'ammonium quaternaires qui changent d'état d'ionisation avec le pH. Ainsi, les propriétés du gel en sont dépendantes. L'ionisation est réalisée quand le pH extérieur devient supérieur au pKa du fragment ionisable [33,34]. La concentration de monomère ionisable dans l'hydrogel est importante pour le gonflement et donc pour la sensibilité au pH. Il a été montré que, lorsque la quantité de l'acide méthacrylique dans l'hydrogel Poly(acide-co-2-hydroxy éthyl méthacrylate) augmente, la dépendance de la résistance spécifique au pH augmente [33].

b) Effet de la force ionique

Une force ionique élevée de la solution limite le gonflement [34,35] en raison de la concentration élevée de l'ion opposé [33]. Quand la concentration des ions à l'extérieur du gel augmente, la concentration des ions à l'intérieur augmente aussi jusqu'à l'équilibre, la pression osmotique à l'intérieur du gel diminue [38]. A un pH inférieur au pKa du monomère ionisable, le gel est souvent dans un état non-ionisé. Par contre, à un pH supérieur au pKa, la force ionique augmente et le degré d'absorption d'eau dynamique est faible car le gradient de concentration des ions mobiles entre le gel et la solution sera réduit et le gonflement du gel diminue [33].

c) Effet de la composition du tampon

Dans une solution tampon les ions opposés multivalents capables de neutraliser plusieurs charges à l'intérieur du gel, diminuent le gonflement. Donc la concentration de l'ion opposé multivalent à l'intérieur du gel sera inférieure à celle des ions monovalents. La pression osmotique et le degré de gonflement du gel diminuent [33]. IL a été montré que l'absorption d'eau est élevée dans un tampon acétate contenant un acide monobasique que dans le tampon glutarate contenant un acide dibasique (58). L'ion acétate transporte une seule charge négative par contre l'ion glutarate transporte deux charges. La concentration de l'ion acétate dans le gel est plus grande que celle de l'ion glutarate pour la même concentration de l'ion opposé, ainsi l'ion acétate crée une pression osmotique donnant un gonflement élevé. Le

type de tampon n'est pas important pour une force ionique élevée qui est le paramètre déterminant du gonflement [33].

d) Effet des ions

La nature de l'ion opposé est très importante pour l'équilibre de gonflement même s'ils ont la même valence. Certains ions déstabilisent la structure de l'eau donc augmente le gonflement. Par contre, d'autres la stabilisent [36, 37, 38]. Il a été montré que le gonflement de poly (méthyl méthacrylate-co-N,N diméthylaminoéthyl méthacrylate) est plus élevé en présence de Cl^- que SCN^- [39]. Aussi le gonflement de poly(2-hydroxyéthyl méthacrylate) augmente en présence d'urée car [39]. elle brise la structure moléculaire de l'eau en diminuant les interactions hydrophobiques [39]. Récemment, Ratner et Miller ont prouvé que l'effet de l'urée sur le degré de gonflement est dû à l'interaction de l'urée avec des régions dans le gel qui contient des liaisons hydrogènes [33]. L'urée peut briser le pont d'hydrogène dans la couche d'eau limite en diminuant la cohésion de l'hydrogel et en augmentant la dilatation de réseau [40]. Cependant Refojo [31]. a établi que le gonflement de poly(2-hydroxyéthyl méthacrylate) neutre diminue en présence de quelques électrolytes tel que les ions chlorures et augmente en présence d'autres ions comme le thiocyanate. La diminution du gonflement est expliquée par l'effet de relargage d'ions provenant de ces électrolytes en diminuant la solubilité des segments de polymères. Dans le cas du thiocyanate, l'effet est contraire au phénomène précédent, la solubilité du segment de polymère augmente et le gonflement augmente. Il a été montré aussi que la perméabilité pour MgSO_4 est plus faible que celle pour NaCl dans la membrane amphotérique à cause du gêne stérique.

e) Effet de la densité de réticulation

Le degré de gonflement ou taux d'hydratation des gels homogènes de PHEMA dans l'eau, varie en fonction de degré de réticulation, alors qu'il est stable dans une solution d'urée : Ceci peut s'expliquer par l'existence d'une structure secondaire d'un réseau non covalent. Il a été montré que cette structure, superposée sur le réseau covalent, est constituée de ponts hydrogènes entre les groupes hydroxyles et carboxyles dans l'environnement hydrophobe [39]. L'augmentation du degré de réticulation réduit le gonflement [40]. L'effet de densité de réticulation est plus important à un pH élevé qu'à un pH bas dans le poly (méthacrylique-co-2-hydroxyéthyl méthacrylate). ANDERSON et Coll. [41]. ont étudié le PHEMA réticulé avec des concentrations différentes de dichromate d'ammonium photosensible. Ces polymères sont trempés dans une solution de succinate de sodium

Etude bibliographique

d'hydrocortisone sur des plaques en verre. Le gonflement de ces films coupés en disques, est étudié in vivo en fonction du degré de réticulation. En 24 heures, le PHEMA sans agent de réticulation, libère 75% de charge initiale, les disques réticulés à 5% libèrent 30% des stéroïdes, et les disques réticulés à 10% libèrent 15% des stéroïdes. Le PHEMA sans réticulation libère 90% en 48 heures [41].

f) L'effet d'hydrophilicité / hydrophobicité

Un hydrogel hydrophile présente un degré de gonflement élevé. Siegel a montré que le n-alkyl méthacrylate étant le plus hydrophobe, diminue la sensibilité de poly (n-alkyl méthacrylate-co-N-N-diméthylaminoéthyl méthacrylate) au pH. Les réseaux polymériques deviennent plus hydrophiles quand le degré d'ionisation augmente. Un changement peut altérer l'effet hydrophile ou hydrophobe du polymère, par exemple la substitution du 2-hydroxyéthyl-méthacrylate (HEMA) par l'acide méthacrylique [31,34].

6.3. Dynamique de gonflement

La cinétique du gonflement d'un réseau ionique est décrite par l'équilibre de DONNAN pour les échanges d'ion et les interactions ioniques. Ces facteurs sont très importants dans le développement de systèmes de libération contrôlée de médicament qui seront en contact avec les fluides biologiques ayant différentes espèces ioniques [38]. Le gonflement du réseau de l'hydrogel dépend de la nature du fluide biologique, le coefficient de diffusion de soluté incorporé à l'intérieur de réseau est déterminé [40,41]. Le gonflement des hydrogels ioniques peut être décrit en terme de pression osmotique d'ion. Pour un réseau de polymère faiblement chargé dans une solution électrolytique diluée, la pression est donnée par :

$$\Pi_{\text{ion}} = RT \sum (C_i - C_i^*)$$

Π_{ion} : pression de gonflement osmotique,

C_i et C_i^* : la concentration de l'ion opposé à l'intérieur et à l'extérieur de gel, respectivement, R: constante de gaz
T: température absolue.

La cinétique de gonflement pour les hydrogels cationiques, en fonction du pH, de la force ionique et de la composition d'électrolyte est étudiée [38]. Les hydrogels cationiques peuvent être utilisés dans le développement de système de libération contrôlée de médicament

Etude bibliographique

et dans la préparation de membranes pour les processus de séparation. L'application des membranes polymériques pour un rein artificiel est parmi les plus importantes. Par la diffusion sélective, la membrane polymérique peut chasser l'urine du sang dans le cas où le rein est endommagé. La diffusion des espèces à travers une membrane polymérique suit la diffusion libre selon la loi de FICK [43]:

$$J = -D \frac{dC}{dL} = -D \frac{C_1 - C_2}{L}$$

J=flux de diffusion,

D: coefficient de diffusion,

C₁ et C₂ sont respectivement les concentrations des molécules dissoutes à l'intérieur et à l'extérieur de polymère,

L: l'épaisseur de la membrane.

L'équation de diffusion de FICK peut être modifiée [43] en tenant compte de l'hydratation à l'équilibre. L'équation suivante est obtenue expérimentalement [34, 38,39]:

$$M_t/M_\infty = K t^n$$

M_t: la masse d'eau absorbée à chaque instant

M_∞: la quantité d'eau absorbé à l'équilibre.

K, n: constantes, la valeur de n est calculée à partir d'une statistique non linéaire, elle varie de 0,5 à 1

7. les nano particules d'or

7.1. Définitions

C'est une particule de taille de l'ordre du nanomètre : 1 nm = 10⁻⁹ m, soit un milliardième de mètre. Par extension, on parle de nanoparticules lorsque celles-ci ont une taille comprise entre le nanomètre et la centaine de nm. Ces nanoparticules contiennent donc un nombre fini d'atomes : 40-50 atomes pour une particule de 1 nm à plusieurs millions d'atomes pour une particule de 100 nm.

On peut d'ores et déjà noter que d'un point de vue géométrique, la diminution de taille provoque une augmentation du rapport surface/volume puisque celui-ci varie en

Etude bibliographique

$$\frac{1}{r} (4\pi r^2) \left(\frac{4\pi r^3}{3}\right).$$

La proportion d'atomes de surface augmente donc par rapport aux atomes de volume, à mesure que la taille des particules diminue [44].

7.2. Propriétés générales de l'or

L'élément Au fait partie du Groupe Ib de la classification périodique. Sa configuration électronique est $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^1$ et son numéro atomique $Z=79$

En raison des effets relativistes auxquels sont soumis les électrons de l'or et les orbitales s et p sont soumises à des contractions (Figure 1) alors que les orbitales d et f, moins affectées, sont plutôt soumises à des expansions d'orbitales.

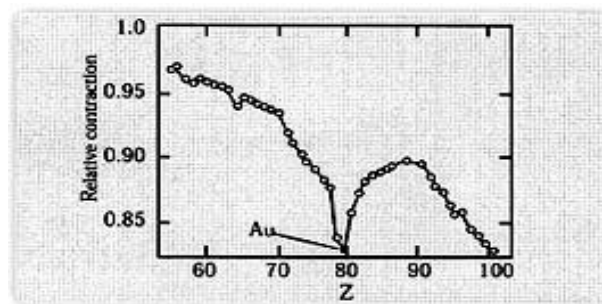


Figure 1.8. Contraction relativiste des éléments lourds en fonction de Z.

Cet effet relativiste de l'orbitale 6s, c'est-à-dire sa contraction, entraîne un certain nombre de conséquences.

Si l'on compare Au à Ag ($Z = 47$, $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$), Au a un rayon atomique plus petit que Ag en dépit du plus grand nombre d'électrons : 1.442 \AA contre 1.447 \AA [44].

L'or est le métal le plus électronégatif ; il peut former des aurures tels que Au^-Cs^+ . Son affinité électronique est forte: 196 kJ mol^{-1} contre 116 kJ mol^{-1} pour Ag.

Corrélativement, l'or ne s'ionise pas facilement ; son 1er potentiel d'ionisation est égal à 890 kJ mol^{-1} contre 731 kJ mol^{-1} pour Ag ; il en résulte une instabilité du cation Au^+ .

En raison de son caractère électronégatif (L'or est également plus électronégatif que l'oxygène), l'or offre une grande résistance à l'oxydation, et on peut noter l'instabilité de l'oxyde Au_2O_3 . Il est en effet le seul oxyde à présenter une enthalpie de formation positive.

Etude bibliographique

L'or est très inerte chimiquement. Il se corrode seulement dans l'eau régale (HNO₃-HCl) (ions nitrates fortement oxydants) pour former de l'acide chloro-aurique H₂AuCl₄ et il se dissout dans les cyanures. En revanche, il interagit facilement avec les groupements thiols et amines de molécules. La grande énergie de cohésion de l'or (liaison Au-Au forte) entraîne une température de fusion élevée: 1063 °C contre 961 °C pour l'argent, ainsi qu'une enthalpie de sublimation élevée : 379 kJ mol⁻¹ contre 285 kJ mol⁻¹ pour l'argent [44].

7.2. Propriétés des nanoparticules d'or

7.2.1. Propriétés physiques

Du fait de leur nombre fini d'atomes, les nanoparticules métalliques présentent des propriétés physiques différentes de celles du métal massif :

Leurs propriétés électroniques sont intermédiaires entre celles d'un atome ou d'une petite molécule qui présente des états discrets d'énergie et qui relève de la chimie quantique et celle du métal massif qui lui, présente une structure de bandes et relève de la physique de l'état solide.

7.2.2. Propriétés optiques

Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est beaucoup plus grande que la taille des particules : $\lambda \gg \varnothing_{\text{particules}}$, tous les électrons libres de la bande de conduction subissent le même champ (Figure 1.9). Et oscillent collectivement et en phase. Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon de surface. Cette résonance a lieu dans le domaine du visible, seulement pour l'or, le cuivre et l'argent, d'où la coloration particulière de ces nanoparticules. Typiquement, des nanoparticules d'or de 20 nm ont une bande de résonance de plasmon à 520 nm (absorption dans le vert) et sont rouges [45].

L'or sous forme de nanoparticules perd donc sa couleur dorée si caractéristique.

La fréquence de résonance de plasmon dépend de la nature du métal, de la taille de la particule et de sa forme ainsi que des propriétés diélectriques du substrat ou du milieu environnant et des interactions inter-particules. Il est possible de jouer sur ces différents paramètres pour faire varier la couleur des nanoparticules d'or dans tout le domaine du visible, voire de déplacer la fréquence de résonance de plasmon dans le proche infrarouge.

7.2.3. Propriétés chimiques

La réactivité chimique des nanoparticules d'or et leurs propriétés d'adsorption de molécules sont directement liées à la surface des nanoparticules et en particulier aux différentes configurations possibles des atomes de surface d'une nanoparticule.

L'or cristallise dans la structure cubique à face centrée (CFC). Chaque atome d'or du volume est entouré de 12 atomes voisins, le nombre de coordination de l'atome d'or est donc de 12. En revanche, les atomes de surface sont entourés d'un plus petit nombre d'atomes : un atome sur une surface plane est entouré de seulement 9 atomes, un atome sur une arête, de 7 atomes, et un atome de coin, de 6 atomes, on parle alors pour ces deux derniers cas de sites de basse coordination. Lorsque la taille de la particule diminue, non seulement la proportion d'atomes de surface augmente par rapport aux atomes de volume, mais la proportion d'atomes de coin et d'arête augmente alors que celle d'atomes de plan diminue (Figure 1.11).

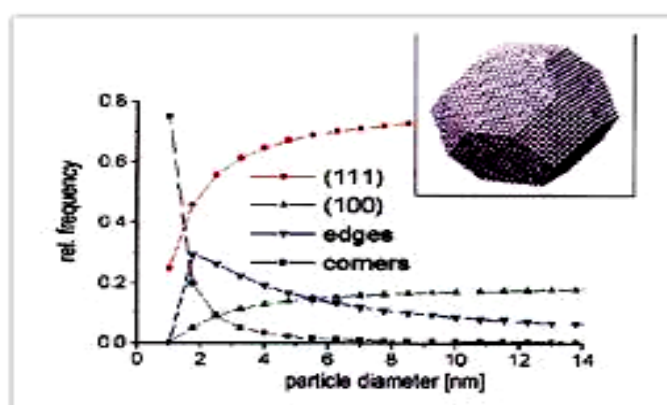


Figure 1.9 Evolution de la proportion d'atomes.

Une conséquence est que ces sites de basse coordination (coins, arêtes) présentent en général une réactivité plus élevée que les sites de plan en raison de leur propension à vouloir combler les instaurations. Par exemple, si les faces planes d'or n'adsorbent pas le CO ou le H₂, en revanche, les sites de basse coordination le permettent [45].

7.3. Applications des nanoparticules d'or

7.3.1. Application en biologie et domaine médicale

Les applications potentielles des nanoparticules d'or en biologie reposent sur :

- leurs propriétés d'adsorption de thiols et d'amines qui permettent de fonctionnaliser les nanoparticules d'or en greffant via ces fonctions, des molécules biologiques, telles que des anticorps et des antigènes.

- leur biocompatibilité et non cytotoxicité

- la bande de plasmon dans certains cas.

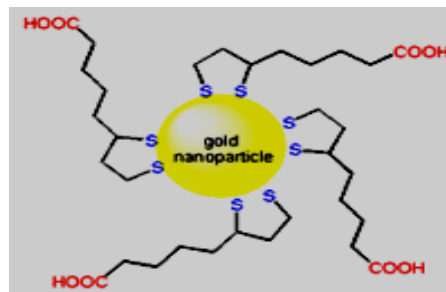


Figure1.10. Nanoparticules d'or fonctionnalisés.

L'une des techniques de reconnaissance des cellules cancéreuses est l'utilisation de nanoparticules fonctionnalisées avec ces anticorps via des groupements thiols ou amines. Dans le milieu biologique, ceux-ci peuvent reconnaître les antigènes des cellules pathogènes et permettre de d'immobiliser les nanoparticules d'or sur ces zones [44].

Pour beaucoup de cancers, plus ils sont détectés tôt, moins les traitements sont lourds, les effets secondaires sont donc limités. Cela permet également d'augmenter les chances de guérison. Le dépistage a pour but de détecter, en l'absence de symptômes, des lésions susceptibles d'être cancéreuses ou d'évoluer vers un cancer. Des examens de surveillance sont donc réalisés alors qu'on se sent a priori en bonne santé.

Le dépistage est essentiel car le cancer peut se développer en silence, dans le corps, avant de se manifester par des signes extérieurs. Une expérience récente a montré que l'on pouvait éliminer efficacement les cellules cancéreuses et cela à l'aide des nanoparticules d'or et des rayons infrarouges. Cette expérience, appelée photothermie, consiste tout d'abord à injecter des nanoparticules d'or d'environ 135 nm, qui vont être absorbées en priorité par les cellules cancéreuses. En effet, Après l'injection par intraveineuse de la solution qui contient

Etude bibliographique

les nanoparticules d'or, l'or s'accumule surtout dans les cellules cancéreuses, puis la cellule cancéreuse est bombardée avec des rayons infrarouges. Or, l'or absorbe beaucoup les rayons infrarouges. Lors de l'irradiation par rayons X, les cellules cancéreuses reçoivent donc beaucoup plus d'énergie que les cellules saines environnante. L'excitation optique des nanoparticules provoque ainsi un échauffement important très localisé qui détruit les cellules cancéreuses de leur environnement immédiat. En effet, une température de 6 à 7°C de plus pendant quelques heures provoque une mort cellulaire [44]. Les nanoparticules ayant la propriété de s'accumuler dans le tissu tumoral, elles vont principalement s'accumuler dans les vaisseaux sanguins avec des pores anormalement larges, qui irriguent les tissus cancéreux. La photo thermie est donc une technique visant à détruire les cellules cancéreuses à partir de vibrations et de rayons infrarouges [44].

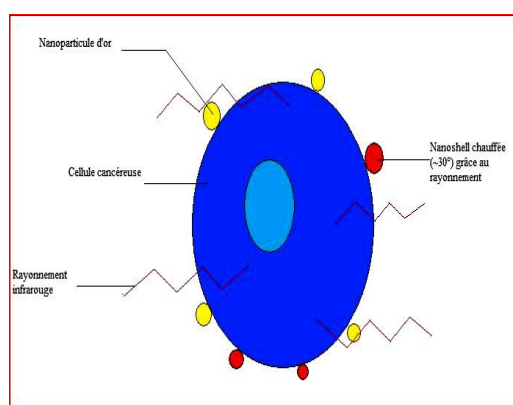


Figure1.11. Traitement de cancer par les nanoparticules d'or

7.3.2 .Applications en chimie, catalyse

Contrairement aux autres métaux, l'or a longtemps été considéré comme catalytiquement inactif malgré un certain nombre de travaux publiés dans les années 70 mais qui ne révélaient qu'une modeste activité pour des réactions d'hydrogénation [44]. C'est en 1987 que le groupe du Haruta au Japon découvrit les propriétés catalytiques tout à fait remarquables de l'or dans la réaction d'oxydation de CO ($\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) et qui plus est, à basse température, entre 25 et -70 °C, réaction qu'aucun autre métal n'est capable de catalyser à si basses températures.

La clé de cette découverte fut la capacité de ce groupe à préparer des nanoparticules d'or de taille inférieure à 5 nm et supportées sur des oxydes réductibles (TiO_2 , Fe_2O_3), ceci grâce à la mise au point de méthodes de préparation (coprécipitation et dépôt-précipitation), autres que les méthodes classiques d'imprégnation utilisées jusqu'alors.

Etude bibliographique

Depuis, la fièvre de l'or gagne le domaine de la catalyse si l'on en juge par la multiplication du nombre de publications et de dépôts de brevet, ainsi que par le nombre de réactions que l'or s'est avéré depuis, pouvoir catalyser [44].

Chapitre 2
Partie expérimentale

Avant propos

Le but de ce travail est de préparer des copolymères à partir de HEMA comme monomère principale et l'étude du gonflement dans trois solvants différents. L'adsorption de nanoparticules d'or sera également étudiée. Une représentation détaillée de la méthode utilisée pour la préparation des échantillons ainsi que les procédures suivies sont présentées dans ce chapitre en plus des produits et matériels utilisés.

2.1. Produits

Les monomères monofonctionnels utilisés sont l'Hydroxy-Ethyle Méta Acrylate de et l'Ethyle Hexyle Acrylate désigné respectivement par HEMA et EHA fournit par SIGMA ALDRICH (Allemagne) avec 98% et 97% de pureté. L'agent réticulant est le monomère difonctionnelle le 1,6 Hexane-Diol-Diacrylate appelé HDDA obtenue par la firme CRAY VALLEY (France). Pour initier la réaction de la photo polymérisation radicalaire on utilise le 2-Hydroxy-2-Méthyle-1-1-Phényle-Propanone surnommé le DAROCUR 1173 fournit par la voie de Cibageigy (voir tableau 2-1).

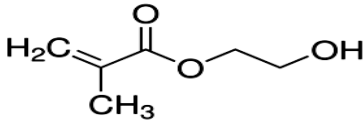
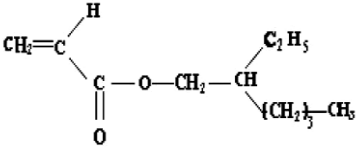
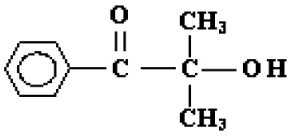
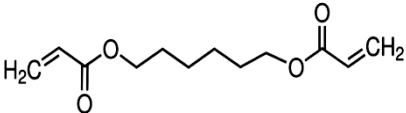
nom	Utilisé comme	Formule chimique	Abréviation ou nom commerciale
Hydroxy Ethyle méta Acrylate	Monomère principale		HEMA
Ethyle Hexyle Acrylate	Monomère secondaire		EHA
2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropane 1-one	Photoamorceur		Darocur 1173
1,6-Hexane Diol Di Acrylate	Agent réticulant		HDDA

Tableau 2.1. Monomères précurseurs utilisés lors de la synthèse.

2.2. Matériels

Le dispositif expérimental de photo-polymérisation utilisé est constitué d'un boîtier en bois doté de lampe UV statique de type « Philips TL08» d'une intensité $I_0 = 1.5 \text{ mW/cm}^2$ qui représente la source d'irradiation UV.

La chambre réactionnelle ayant une porte coulissante pour éviter tout problème d'irradiation à l'extérieur du dispositif surtout la fixation des molécules d'oxygène qui peuvent empêcher la formation des radicaux libre et donc la polymérisation n'aura pas lieu.



Figure 2.1. Chambre d'irradiation UV utilisé dans la polymérisation.

L'analyse infrarouge est effectuée à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier FTIR Carry 600 Series.

Les informations des spectres sont de deux sortes :

- Informations qualitatives : les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques.

- Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la conversion du groupe chimique responsable de l'absorption.

Résultats et discussions



Figure 2-2 : spectromètre infra rouge FTIR utilisé.

La balance utilisée est balance de précision de marque Sartorius.

L'agitation des échantillons préparés est réalisé par un agitateur vibra max 100 de marque Heidolph. La mesure de l'absorbance s'effectue par un colorimètre 252 M&O monochromatique doté d'un filtre à 520 nm. Le monochromateur permet de selectionner une longueur d'onde et de balayer l'ensemble du spectre lorsque l'on fait tourner le réseau, la figure ci-dessous donne le principe de fonctionnement d'un colorimètre monochromatique.

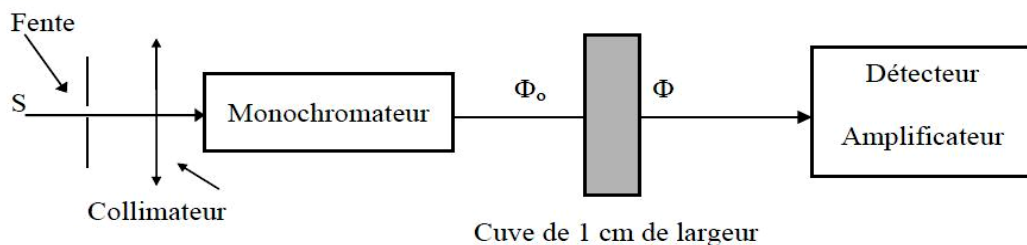


Figure 2.3. Principe de colorimètre monochromatique.

S : source lumineuse à spectre continu

Dans le domaine UV-visible la source lumineuse est une lampe à décharge utilisé entre 190 et 350 nm [45].

L'appareillage utilisé pour la détermination de la taille des nanoparticules d'or est un instrument Zétasizer 3000HS de Malvern qui combine un spectroscope de corrélation de photons avec une méthode de mesure de potentiel zêta.

Résultats et discussions

Le spectroscope est constitué d'un montage optique comprenant : Une source laser He-Ne ($\lambda = 633 \text{ nm}$) équipé d'un filtre spatial et d'une optique de focalisation du faisceau au milieu d'une cellule de mesure ; un photomultiplicateur placé à 90° du faisceau incident permet la mesure d'intensités diffusées très faibles générées par des particules de très petites tailles. Le signal mesuré par le photomultiplicateur correspond aux fluctuations de la lumière diffusée dues aux mouvements Browniens des particules. Ce signal est ensuite traité par un corrélateur numérique, afin d'obtenir la fonction d'autocorrélation du signal. Les conditions opératoires sont fixées depuis un logiciel de commande [46].

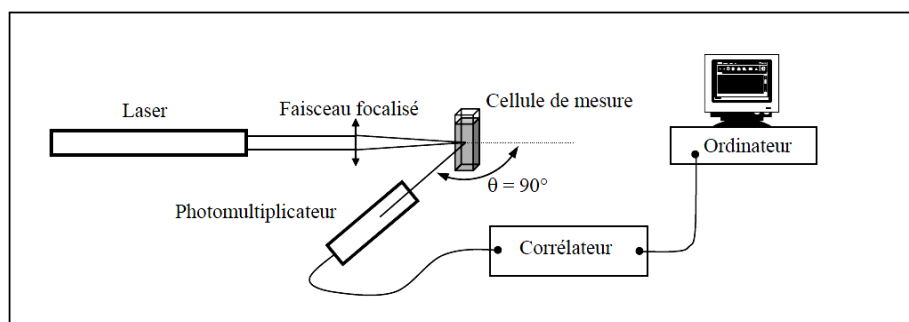


Figure 2.4 Représentation schématique du montage optique

2.3. Techniques et méthodes

2.3 .1.Polymérisation par UV

La synthèse des polymères est faite dans un moule formé d'une plaque de verre. Chaque plaque est constituée de 6 petites plaquettes carrées avec les dimensions suivantes :

-diamètre : 5x5 cm

-épaisseur : 3 mm

Chaque plaquette peut contenir jusque à 7,5 ml de volume (1 cc = 1ml) et pour éviter le débordement, on travaille avec un mélange de 6 ml de volume. Les membranes obtenus prennent la même forme et dimensions de moule.

Les réseaux de poly HEMA élaborés par la photopolymérisation sous Irradiations UV contiennent des pourcentages en monomères qui varient entre 48,1 % et 66,3% et des pourcentages en agent réticulant varient entre 0,3% comme minimum et 1% comme maximum. Le troisième composé du mélange est le photoamorceur présent en proportion non variable de 0,3%.

Résultats et discussions

Le tableau suivant donne le pourcentage des différents constituants dont chacun des cinq réseaux de polymères réticulés utilisés pour cette étude.

Nom réseau	% en masse H ₂ O	% en masse HEMA	% en masse EHA	% en masse DAROCUR	% en masse HDDA
Membrane A	51,3	34	14,1	0,3	0,3
Membrane B	51	34	14,1	0,3	0,6
Membrane C	50,6	34	14,1	0,3	1
Membrane D	33,1	66,3	0	0,3	0,3
Membrane E	33	65,7	0	0,3	1

Tableau 2.2. La concentration de chacun des constituants dans les cinq réseaux préparés.

Les mélanges de monomères à des proportions déterminées sont placés dans des tubes à essai. Une agitation rigoureuse pendant quelque minutes est assurée par un agitateur de type de marque VORTEX. Pour éviter les risques de phot-dégradation, la manipulation est réalisée dans une chambre à faible luminosité et les tubes sont recouverts par le papier aluminium.

Après la photo-polymérisation, Les membranes formées de dimension (5 cm X 5 cm) est coupé en quatre carrés de 2,5 cm de coté les membranes obtenues ont une épaisseur de 3 mm. Les membranes sont conservées dans des boites de pétrie en verre à une température de +4 °C pour éviter l'évaporation de l'eau contenue dans les polymères.

2.3.2. Mode opératoire de gonflement

L'étude du gonflement peut donner des informations précieuses sur le comportement des réseaux de polymères dans des solvants isotropes tel que l'affinité entre le polymère et le solvant. Elle nous renseigne sur la porosité du polymère.

Le gonflement des réseaux de polymères engendre une augmentation en volume du matériau (diamètre, épaisseur) ainsi que sa masse. Ces deux caractéristiques spécifiques (masse, diamètre) sont considérées.

Les solutions tampons à différents pH sont préparées dans laboratoire à partir de mélanges d'acide faible et de sa base conjuguée.

Pour préparer la solution tampon d'acétate, on dissout 2,05g d'acétate dans 25 ml d'acide acétique (CH₃COOH) et on complète à 250 ml avec l'eau distillé, le pH est de 3,37.

Résultats et discussions

Pour la deuxième solution tampon de Phosphate, on dissout 8,13g de soude dans 50 ml d'Hédrogenophosphate de sodium (Na_2HPO_4) complétée à 250 ml avec l'eau distillé le pH mesuré est 12.

Le troisième solvant utilisé est l'eau distillé à pH 7,01

L'étude de la cinétique de gonflement des membranes est réalisée de la manière suivante : la membrane découpée en un carré de 2,5 cm est plongée dans un bécher contenant la solution de gonflement à pH déterminé. A des intervalles de temps réguliers allant de 10 à 15 mn, la membrane est retirée avec précaution (à l'aide d'une pince) et pesée avec une balance de précision.

Le degré de gonflement des polymères (de différentes compositions) est déterminé par la méthode gravimétrique (pesée). Le poids total du polymère hydraté est relevé m_h . Le polymère est ensuite séché à une température de 25 °C et pesé, c'est le poids du polymère sec m_s .

Le taux de gonflement est défini par l'équation suivante :

$$\% \text{ d'hydratation} = \frac{\text{la masse du polymère hydraté} - \text{la masse du polymère sec}}{\text{la masse du polymère sec}} \times 100$$

$$\% \text{ d'hydratation} = \frac{m_h - m_s}{m_s} \times 100$$

m_h : masse de la membrane gonflée

m_s : masse de la membrane sèche

2.3.3. Synthèse de la solution des nanoparticules d'or

La solution colloïdale d'or a été synthétisée par Monsieur ZERGOU Salim [46], elle est conservée dans le réfrigérateur pendant plus d'une année. La méthode utilisée pour cette synthèse est celle utilisant le citrate de sodium comme agent réducteur.

La présence de citrate de sodium a alors une double utilité : elle permet la réduction de Au^{+3} en Au^0 et elle stabilise les nanoparticules en s'adsorbant à leur surface. Cette réaction, bien que très répandue, reste complexe dans la mesure où de nombreux facteurs peuvent modifier de façon appréciable son déroulement.

Résultats et discussions

Afin de mieux comprendre l'influence de chacun de ces facteurs et d'optimiser ceux-ci pour les applications qui nous intéressent nous avons eu recours à la chimométrie. Pour ce faire, il est nécessaire de définir les facteurs expérimentaux (concentration en HAuCl_4 , en $\text{Na}_3\text{citrate}$ et température de l'expérience) dont on veut évaluer les effets, les variables de réponse étudiées (cinétique de disparition du complexe d'or, longueur d'onde λ_{max} , d'absorption maximale, cinétique de croissance des nanoparticules d'or, taille moyenne des nanoparticules, résistance des nanoparticules à l'aggrégation et rendement de la réaction.) ainsi que le domaine d'intérêt.

Le protocole expérimental utilisé par Zergou pour les synthèses de nanoparticules d'or nues consiste en :

La dissolution de 115,0 mg (0,29 mmol) de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dans 200 ml d'eau ultra pure contenue dans un ballon monocol de 250 ml muni d'un réfrigérant à eau.

La dissolution de 1 266,0 mg de $\text{Na}_3\text{citrate}$ (1,03 mmol) dans 10 ml d'eau ultra pure et le mélange des deux solutions est effectué. La réaction se déroule pendant une demi-heure sous une agitation modérée. En contrôlant son avancée régulièrement par spectroscopie UV-Vis. La solution initialement jaune vire en quelques secondes au bleu noir puis au rouge violet, témoignant du changement de degré d'oxydation ($\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$) et de cinétiques très rapides [46].

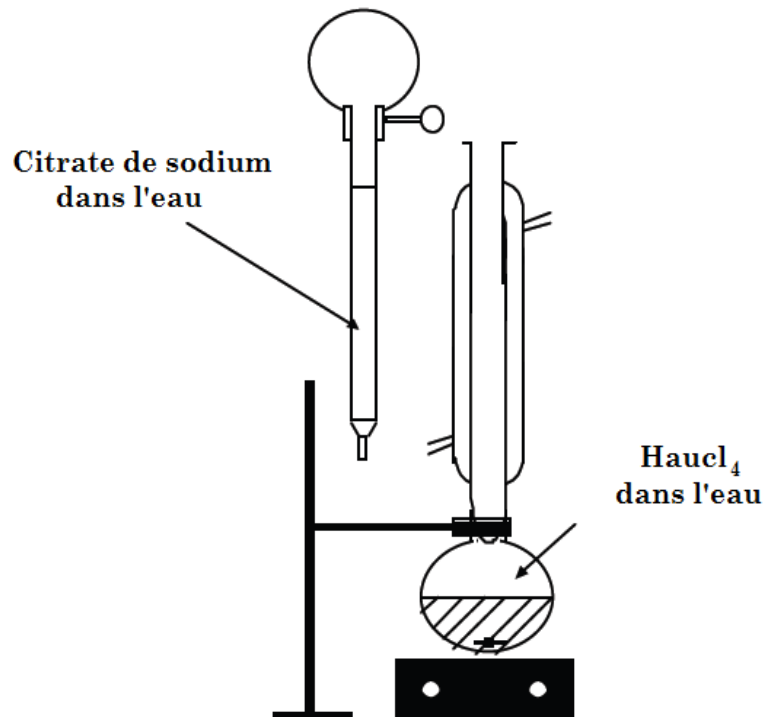


Figure 2.5. Schéma du montage pour la synthèse à l'aide de sodium ($C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$)

Le produit formé, révélant la présence de nanoparticules relativement monodisperses de diamètre moyen variant de 7 à 15 nm.



Figure 2.6. Synthèse des nanoparticules d'or

Résultats et discussions

Des nanoparticules d'or de différentes tailles peuvent être obtenues sous différentes conditions expérimentales.

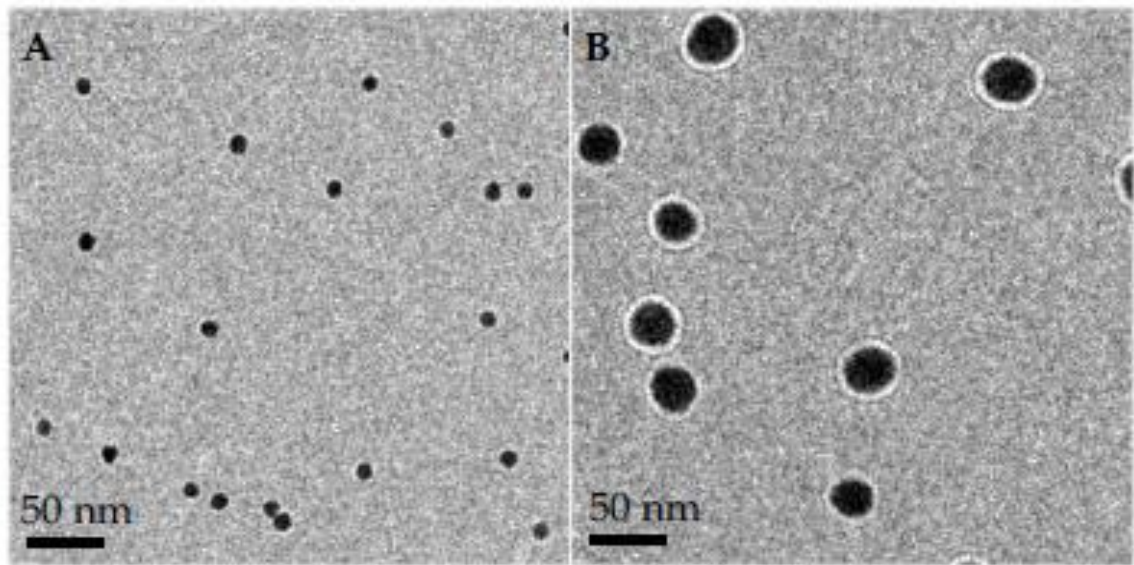


Figure 2.7. Images TEM de nanoparticules d'or d'un diamètre moyen A15 nm, B40 nm

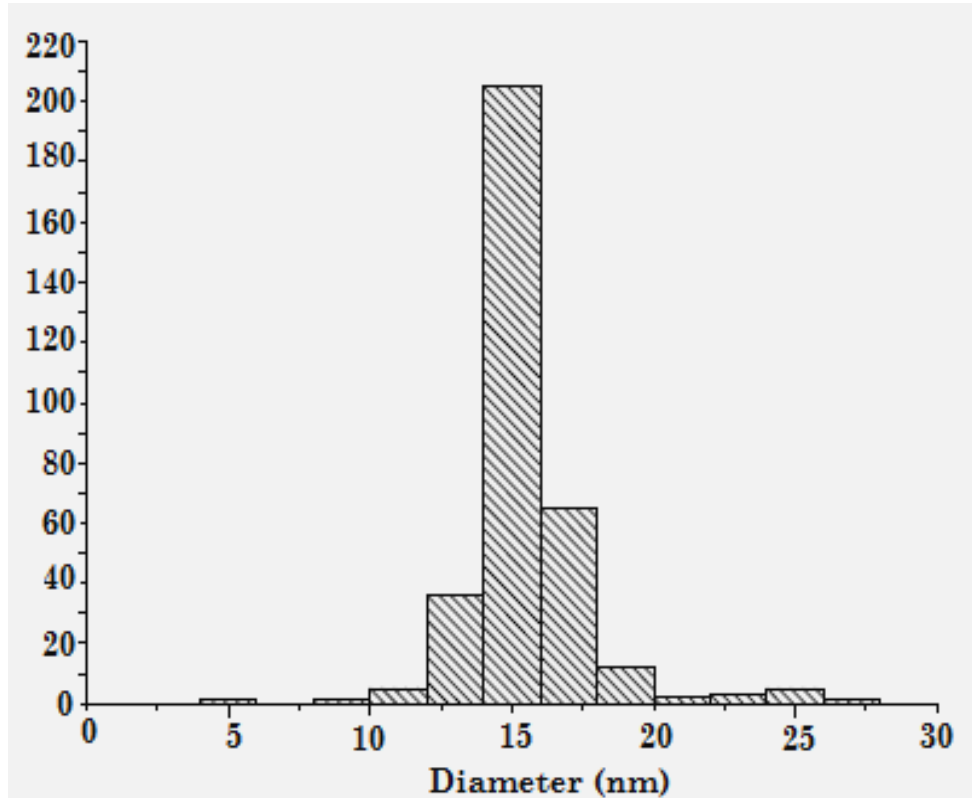


Figure 2.8. Distribution de taille des nanoparticules de 15 nm de diamètre.

Résultats et discussions

2.3.4. L'absorbance

Pour déterminer la concentration inconnue des solutions contenues dans les flacons, on utilise la loi de BEER-Lambert $A = \epsilon l c$

A : absorbance

l : longueur de la cuve

c : concentration de la solution

ϵ : coefficient d'extinction spécifique

La cuve utiliser est de 1cm de longueur donc la loi de BEER-LAMBERT s'écrit :
 $A = K C$

$$K = 6,4 \cdot 10^4$$

La mesure de l'absorbance de la solution colloïdale de concentration inconnue dont la valeur se situe entre celles de la courbe d'étalonnage, permet, grâce à cette courbe, la détermination de cette concentration par construction graphique.

Le fonctionnement de colorimètre est optimal à $\lambda = 520$ nm puisque l'absorbance maximale des nanoparticules d'or situe à 524 nm.

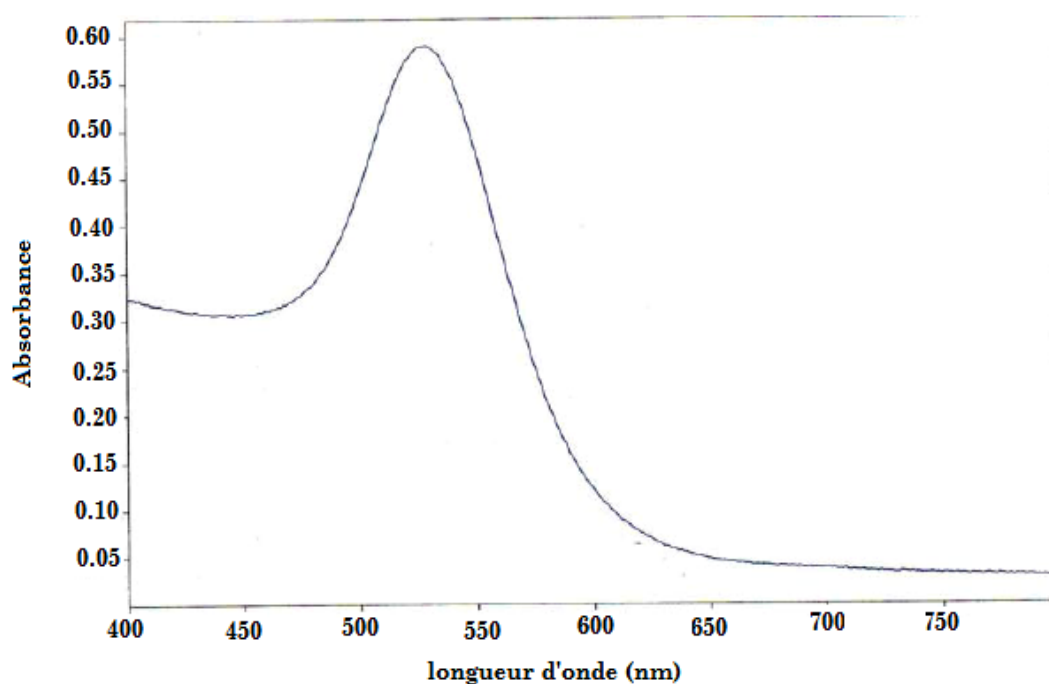


Figure 2.9. Spectre d'absorption UV-vis des nanoparticules d'or

Résultats et discussions

À partir de la solution mère de concentration C_0 , on prépare différentes solutions filles dilués de concentrations C_1 , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 .

La concentration initiale de la solution mère colloïdale $C_0=8,6 \cdot 10^{11}$ nanoparticules/ml.

C_1 : concentration de la solution colloïdale diluée 3 fois

C_2 : concentration de la solution colloïdale diluée 4 fois

C_3 : concentration de la solution colloïdale diluée 5 fois

C_4 : concentration de la solution colloïdale diluée 8 fois

C_5 : concentration de la solution colloïdale diluée 15 fois

Sur le colorimètre, on place sur le support plastique la cuve remplie d'eau distillé après avoir fait le zéro optique, on mesure l'absorbance de la solution fille remplis dans une autre cuve et on recommence l'opération chaque fois.

La figure 2.9 montre la courbe d'étalonnage de la solution colloïdale des nanoparticules d'or construite.

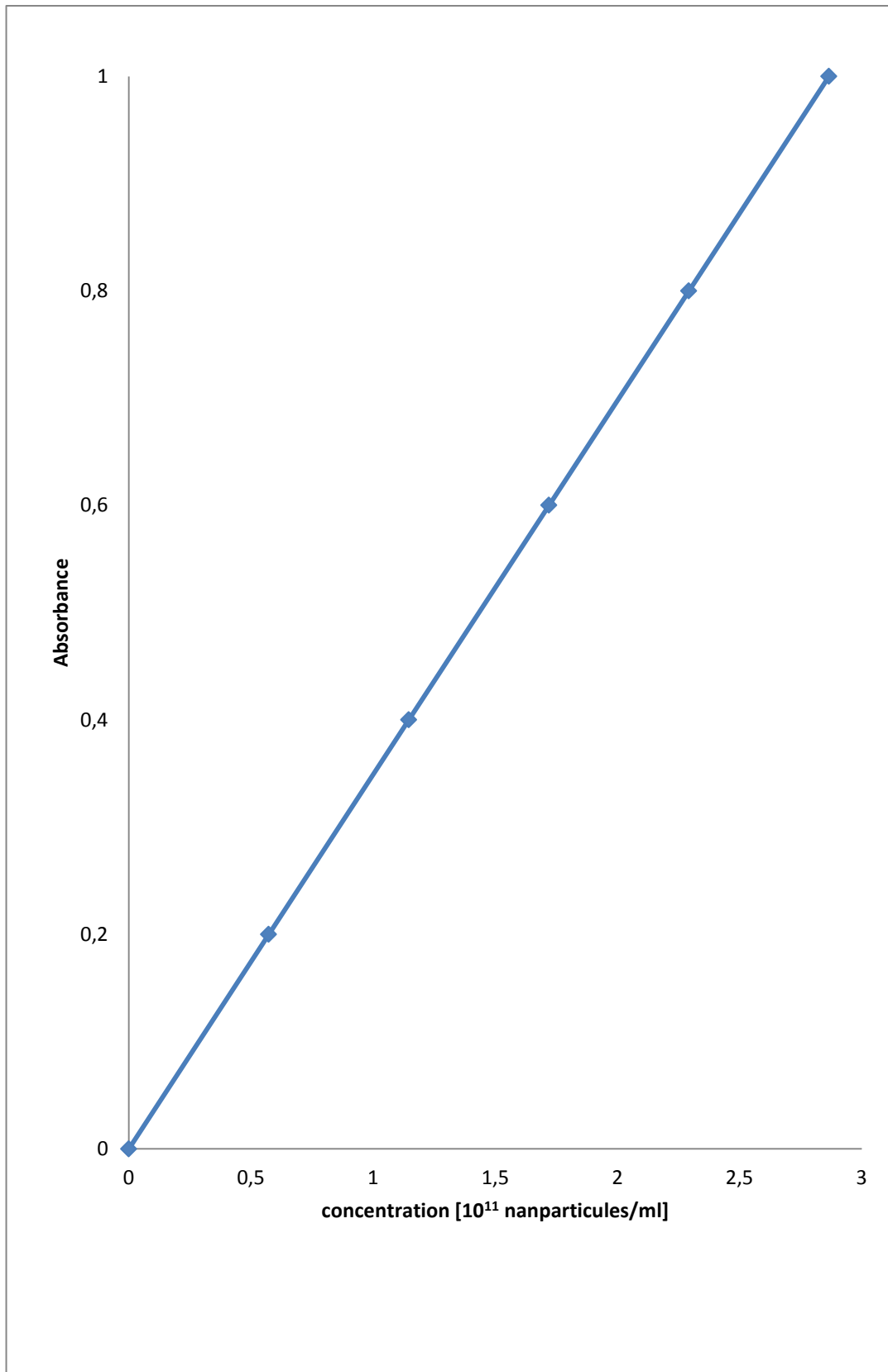


Figure2.10. Courbe d'étalonnage de la solution colloïdale d'or : concentration de la solution mère $8.6 \cdot 10^{11}$ nano/ml

2.3.5. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour "récupérer" des particules indésirables solides dispersées dans un solvant (environnement). Il peut aussi être utilisé pour fixer ou immobiliser des molécules biologiquement actives, telle que les enzymes, les protéines, les antigènes... (Applications dans le domaine médical). C'est cet aspect qui suscite notre intérêt.

Le but dans cette partie, est d'étudier l'adsorption éventuelle des nanoparticules d'or sur les membranes de poly HEMA élaborées. Le mode opératoire établi est simple et consiste à plonger la membrane dans la solution colloïdale d'or se trouvant dans un pilulier de 40 ml. Ces derniers sont fermés hermétiquement et placés dans un agitateur.

Préalablement, une courbe d'étalonnage est tracée, la solution d'or mère est diluée, plusieurs concentrations sont obtenues. La densité optique DO est mesurée à l'aide d'un colorimètre. La longueur d'absorption maximale de l'or est de 525 nm [47], Le colorimètre utilisé est doté d'un filtre à 520 nm très proche de 525 nm (voir spectre UV-Vis Solution colloïdale d'or).

Le chapitre suivant regroupe l'ensemble des résultats obtenus relatifs aux études de morphologie, de gonflement et d'adsorption suivis d'une discussion générale.

Chapitre 3

Résultats et discussion

1. Etude de la morphologie

Dans une étude préliminaire, une série de membrane a été préparée dans le but d'étudier la morphologie. Une description visuelle est faite relative à l'état des membranes par rapport à leur couleur et aspect physique. Des photographies sont prises. Des caractérisations par microscopie électronique sont aussi effectuées.

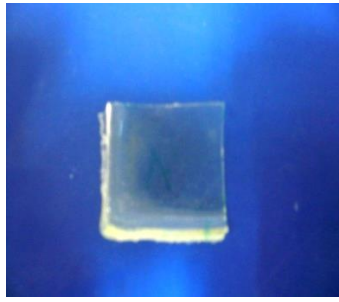
1.1. Propriétés

- Membrane A : polymérisation totale, aspect spongieux, transparente.
- Membrane B : polymérisation totale, moyennement spongieuse, translucide.
- Membrane C : polymérisation totale, aspect dure, opaque.
- Membrane D : polymérisation totale, aspect spongieux, translucide.
- Membrane E: polymérisation totale, aspect dure, transparente.

La membrane (A) est totalement transparente. Cette transparence est due à la cristallinité. Les polymères semi-cristallins sont le plus souvent peu transparents ou opaques c'est le cas des membranes (B) et (C). La membrane (D) est translucide, c'est un homopolymère. La membrane (E) est transparente et rigide.

Une caractérisation par MET Microscopie Electronique à Transmission (Figure 3.2) a été faite, et montre clairement que la surface de le membrane est recouverte d'un film. La membrane polymérique est caractérisée par des pores.

Résultats et discussions



Membrane (A) (0,3% en HDDA)



Membrane (B) (0,6% en HDDA)



Membrane (C) (1% en HDDA)

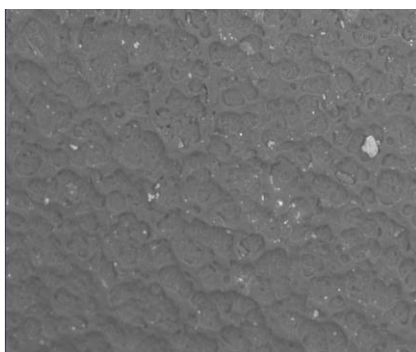


Membrane (D) (0,3% en HDDA)

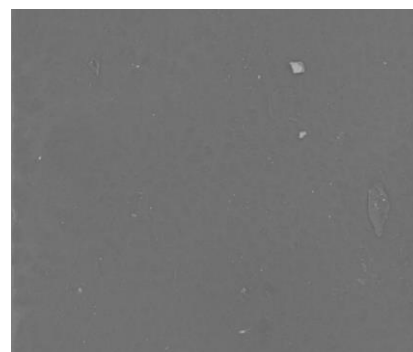


Membrane (E) (1% en HDDA)

Figure 3.1. Photographie de membranes formées



Membrane (A) (copolymère)



Membrane (D) (homopolymère)

Figure 3.2 : Image TEM des membranes A et D.

1.2. Conclusion

Le taux de réticulation influence énormément sur la rigidité des polymères, plus le réseau est réticulé plus le polymère est rigide. Le polymère qui nous intéresse ne doit pas être rigide. Les membranes B, C et E n'ont pas été utilisées dans l'étude de l'adsorption.

Le changement du taux de réticulation est lié directement à la variation de degré de cristallinité. Les réseaux de polymères les moins réticulés sont amorphes ou les chaînes sont disposées de manière aléatoire, tordues, torsadées et amassées contrairement aux polymères plus réticulés qui sont cristallins et les chaînes sont plus étirées et disposées d'une manière plus régulière. La réticulation d'un polymère a un effet remarquable sur les propriétés mécaniques et optiques.

2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge

2.1. Spectres obtenus

La figure 3.2 montre le spectre infra rouge de monomère principale hydroxy-éthyle méthacrylate utilisé comme produit initial pour la synthèse des réseaux de poly HEMA.

La figure 3.3 montre les spectres infra rouges des réseaux poly HEMA qui présentent les produits finaux. La bande d'absorption du spectromètre infrarouge est comprise entre 600-2000 cm^{-1} pour mieux représenter les bandes d'absorption correspondantes aux doubles liaisons acryliques.

En général, dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on observe la bande d'absorption de la double liaison acrylique à 816 cm^{-1} et on fait une comparaison de cette bande pour les 5 réseaux.

La figure 3.4 présente les spectres infra rouge de la bande caractéristique des acrylates pour les 5 membranes ainsi que pour l'HEMA à 816 cm^{-1} .

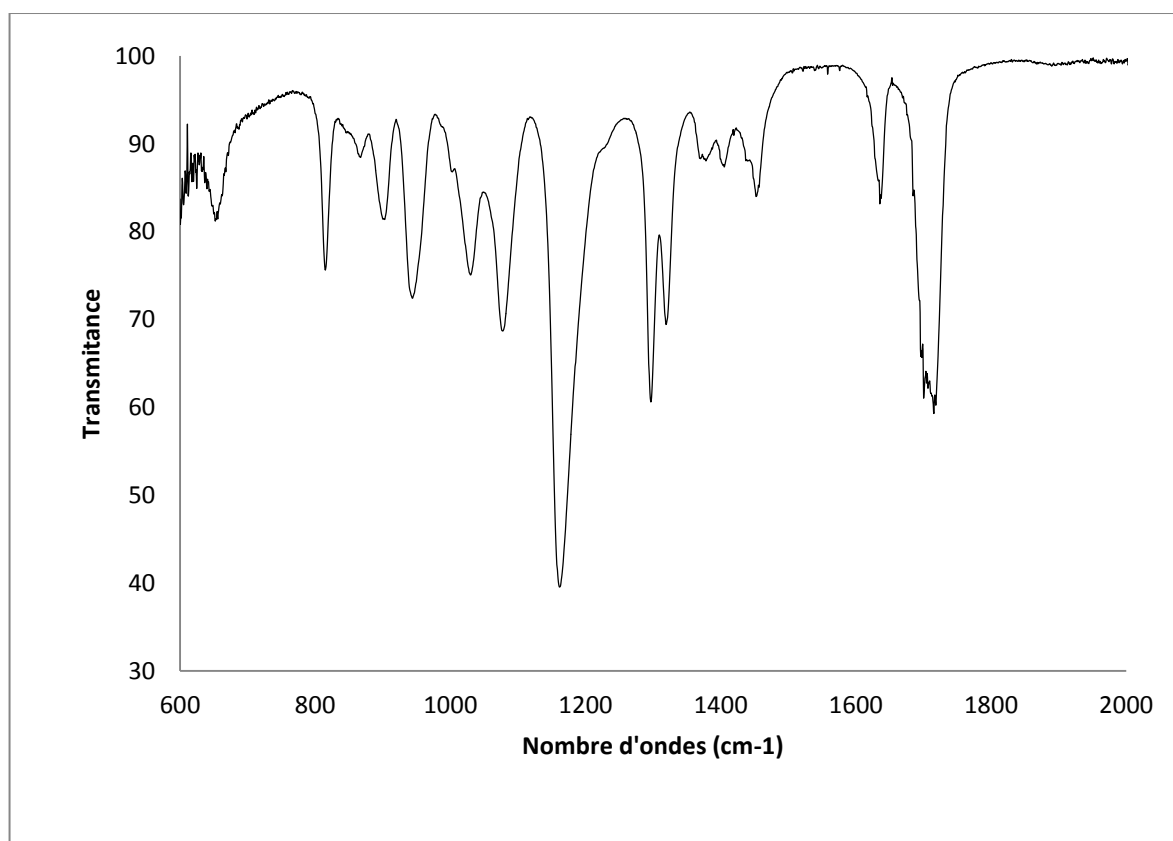


Figure 3.2. spectre infra rouge de monomère HEMA

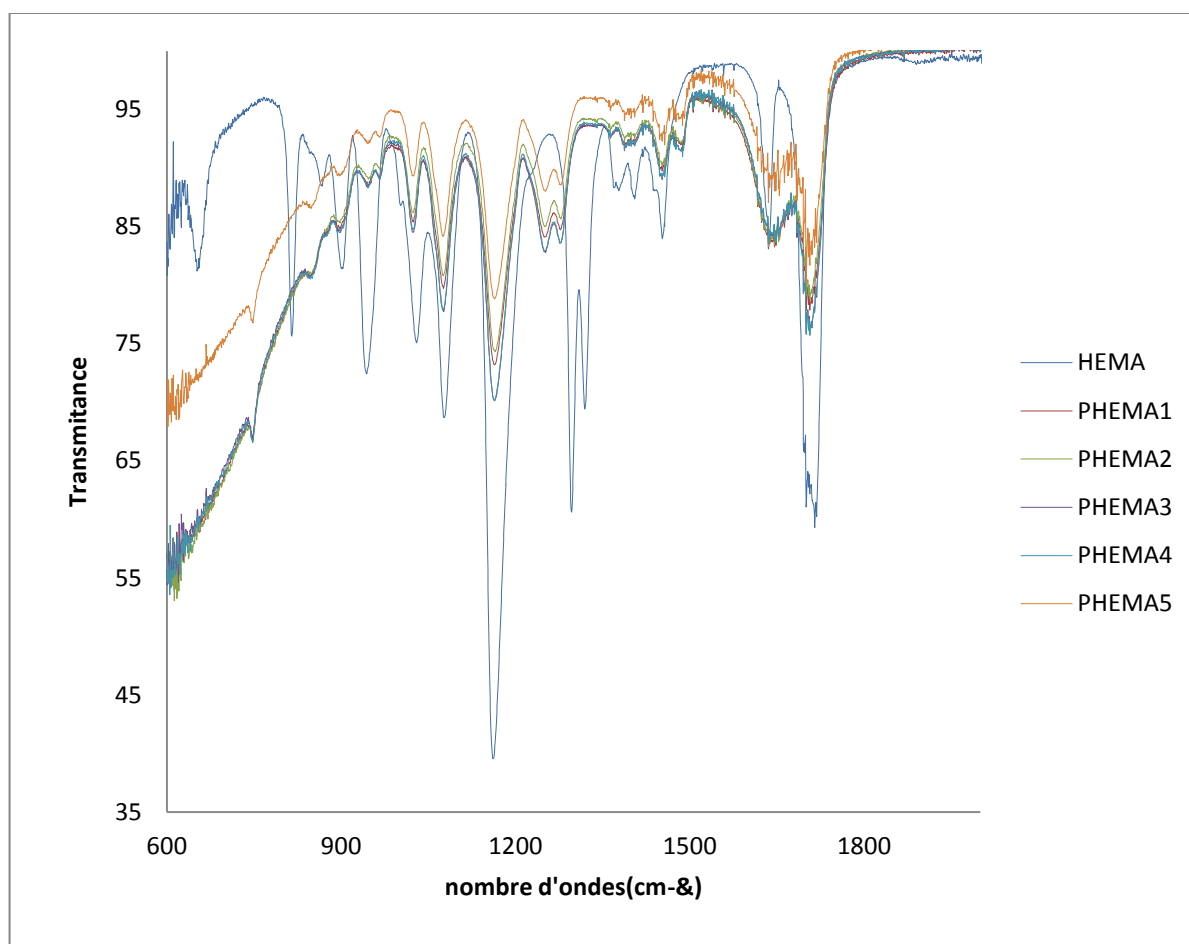


Figure 3.3. Spectre infra rouge des réseaux poly HEMA

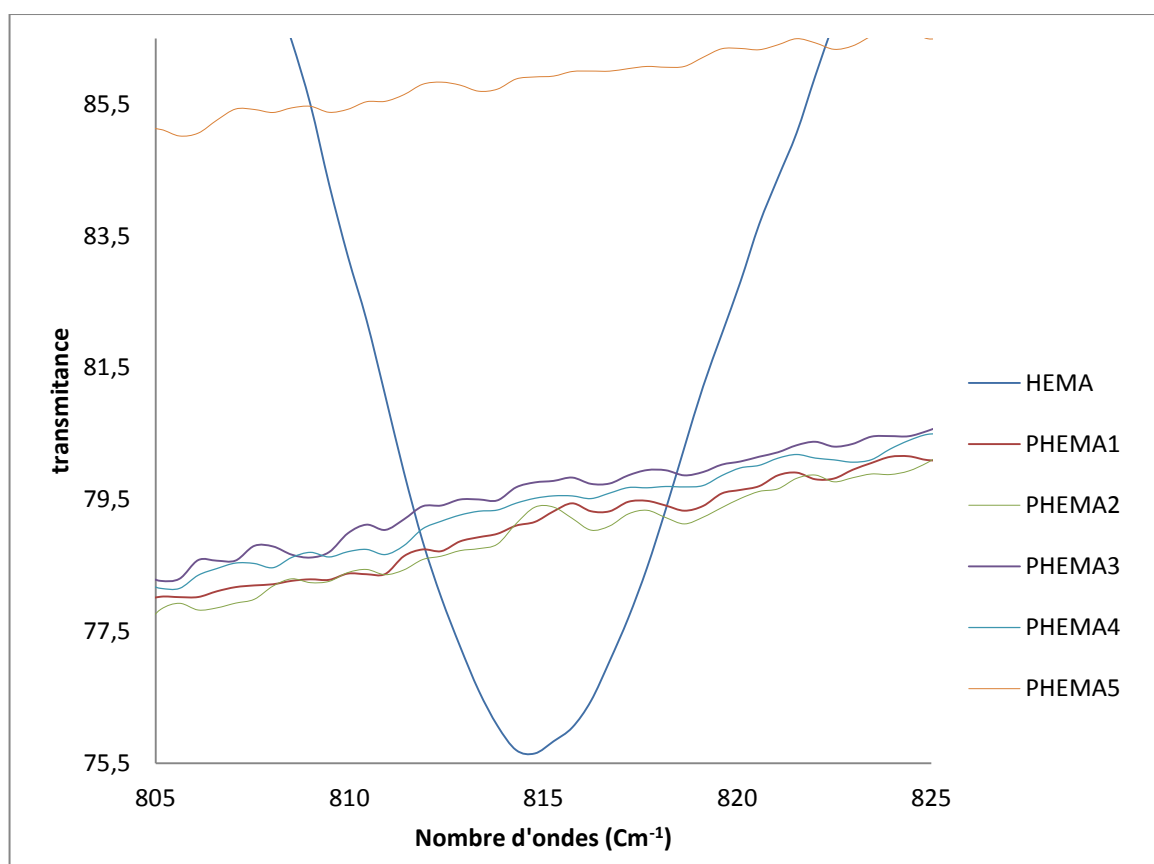


Figure3.4. spectre infra rouge de la bande caractéristique acrylique

Résultats et discussions

2.2 Interprétations

La bande située à 816 cm^{-1} correspondants aux doubles liaisons C=C. La bande située à 1735 cm^{-1} correspondant à la double liaison C=O, la bande située à 1300 cm^{-1} correspondant à la liaison C-O et la bande située à 900 cm^{-1} correspondante à la liaison C-H.

En comparaison des spectres des 5 membranes avec celle de l'HEMA on remarque la disparition totale de la bande caractéristique acrylate à 816 cm^{-1}

Pour vérifier cette disparition on calcule le taux de conversion des 5 polymères à cette longueur d'onde.

$$\text{Taux de conversion} = ((T_0 - T_f) / T_0) \times 100$$

T_0 : aire de pic à 816 cm^{-1} pour le monomère HEMA

T_f : aire de pic à 816 cm^{-1} pour les réseaux poly HEMA

SPECTRE	HEMA	Membrane (A)	Membrane (B)	Membrane (C)	Membrane (D)	Membrane (E)
AIRE DE PIC	-216,783	0	0	0	0	0

$$\text{Taux de conversion membrane A} = (-216,783 - 0 / -216,783) \times 100 = 100\%$$

On obtient les mêmes résultats pour les autres membranes puisque la valeur de l'aire de pic est la même. Alors on a une conversion totale pour tous les réseaux.

2.3. Conclusion

La caractérisation par FTIR a montré que la conversion est totale pour les cinq échantillons étudiés. Ce protocole expérimental est maintenu pour la suite des expériences à savoir compositions des polymères, temps d'irradiation par les UV. L'étude du gonflement portera alors sur ces mêmes polymères.

3. Etude de gonflement

Une étude de la cinétique de gonflement des cinq polymères retenus est effectuée. Les solvants de gonflement sont des solutions tampon ayant des pH différents (acide, neutre et basique).

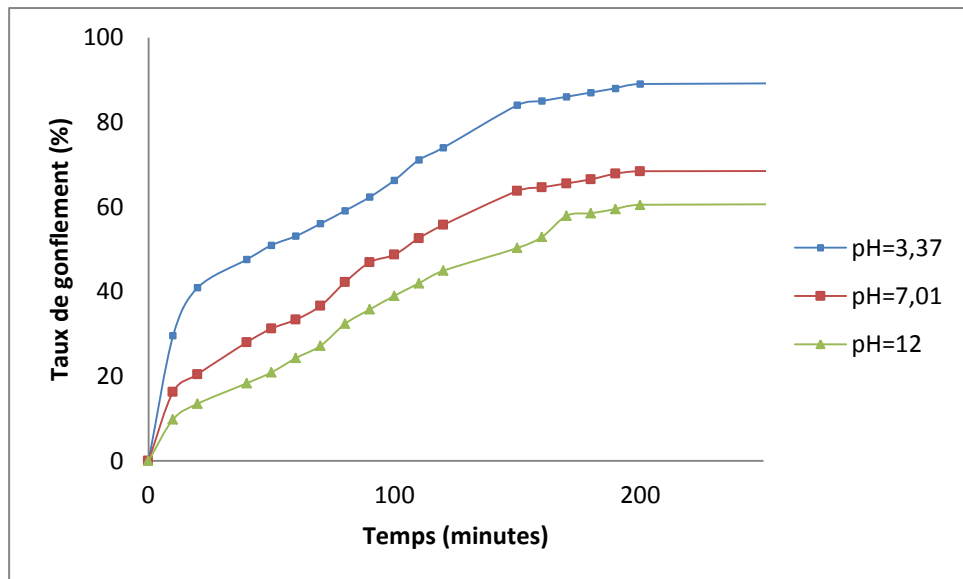


Figure3.5. Cinétique de gonflement de la membrane A (0,3% HDDA)

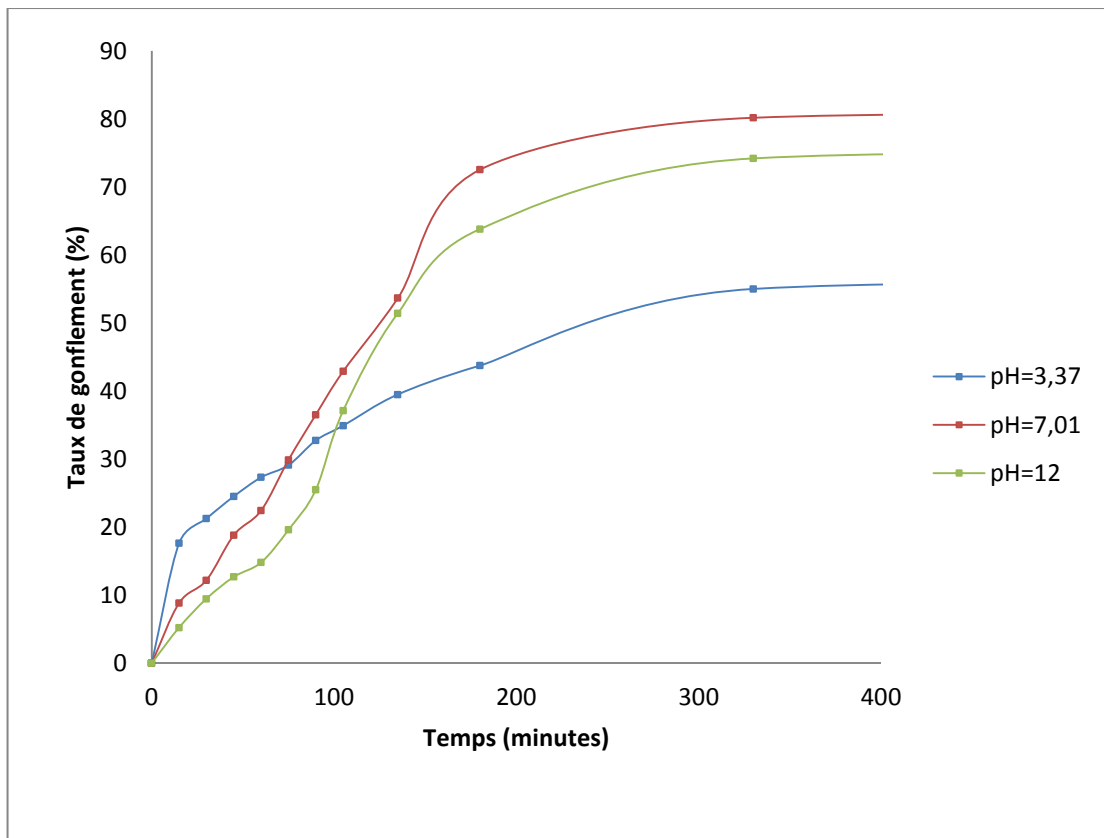


Figure3-6 : cinétique de gonflement de la membrane B (0,6% en HDDA)

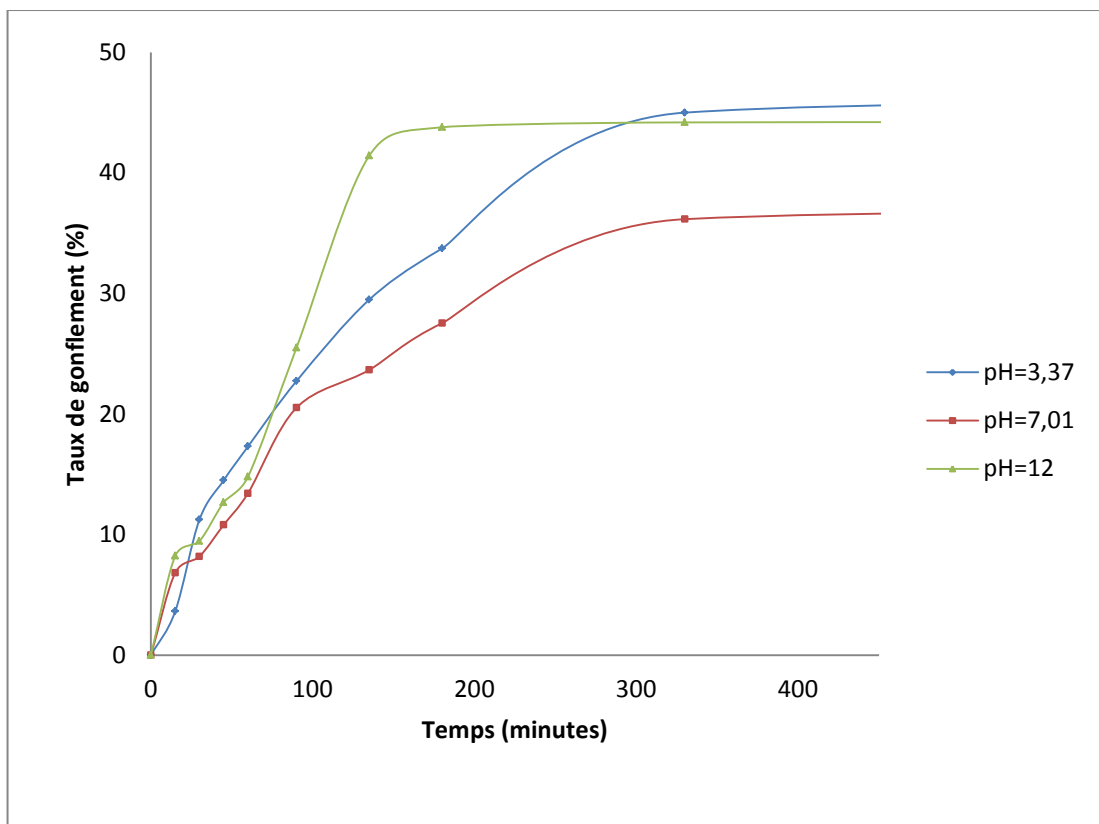


Figure3.7. Cinétique de gonflement de la membrane C (1% en HDDA)

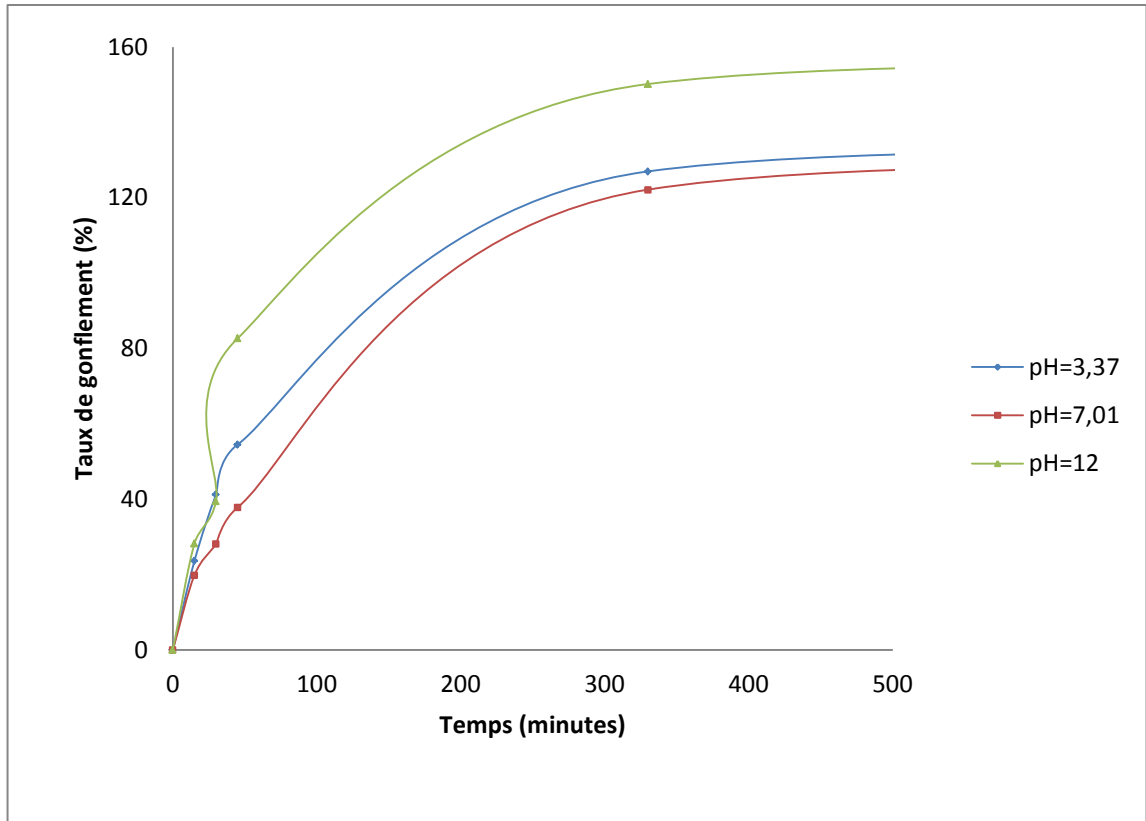


Figure3.8. Cinétique de gonflement de la membrane D (0,3% en HDDA)

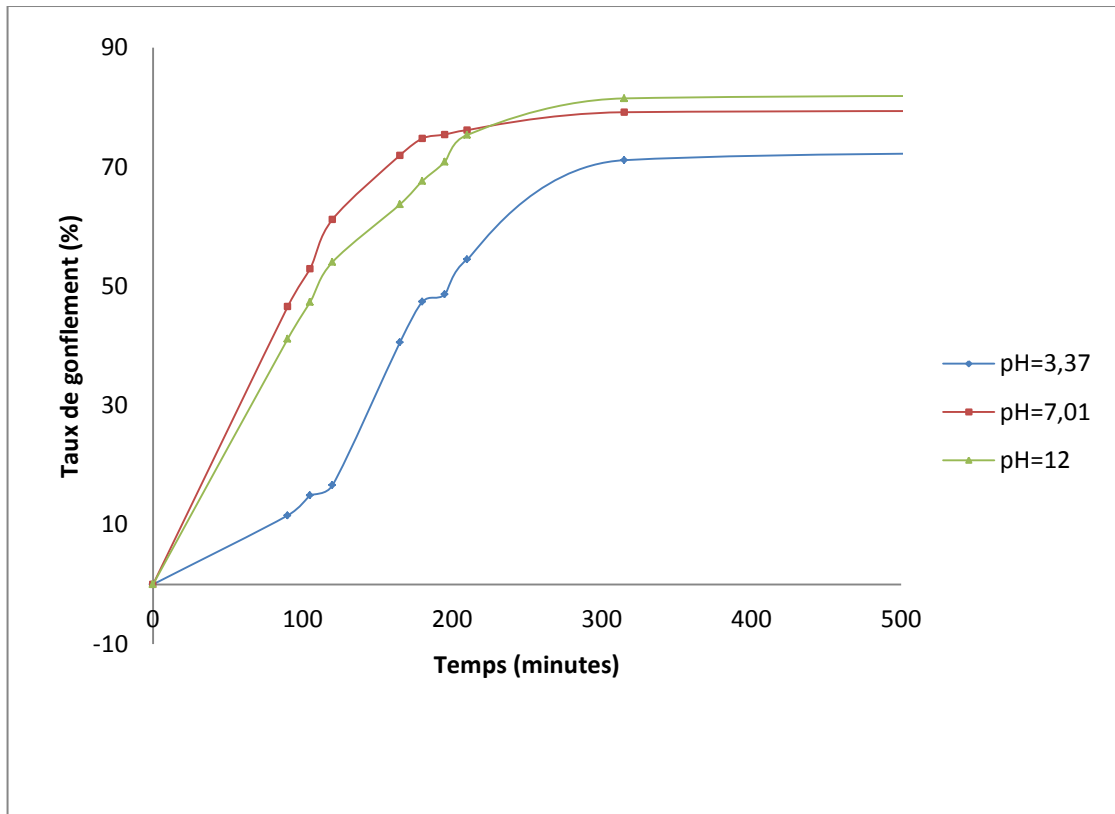


Figure3.9. Cinétique de gonflement de la membrane E (1% en HDDA)

3.1. Interprétation

Pour les 5 réseaux On remarque une augmentation rapide de taux de gonflement dans les premières heures.

Le taux de gonflement est important pour les membranes A et D faiblement réticulées 0,3% en HDDA. Les membranes C et E à 1% en HDDA sont plus compactes et rigides et leur taux de gonflement est faible par rapport aux deux première membranes.

Nous remarquons aussi que le taux de gonflement de la membrane D (homopolymère) est plus important que celle de la membrane A (copolymère) malgré que les deux membranes ont la même composition en agent réticulant (0,3% en HDDA). La même remarque est faite pour les membranes C et E (1% en HDDA). Ceci montre que les réseaux homopolymères des (D et E) présentent une miscibilité plus importante avec les molécules des solvants par rapport à celles des copolymères.

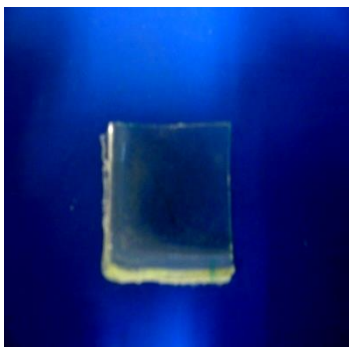
3.2. Conclusion

Le taux de gonflement dépend de la concentration en HDDA. Ceci s'explique par la mobilité des chaînes polymériques, une concentration élevée gêne la mobilité des chaînes polymériques qui entraîne un faible gonflement. Les résultats obtenus appuient cette affirmation et montrent clairement que la modification de la quantité d'agent réticulant HDDA dans les mélanges initiaux (les solutions photo réactives), influe fortement sur le gonflement du réseau de poly HEMA. Le taux de gonflement est inversement proportionnel au taux de réticulation du réseau étudié.

Le taux de réticulation n'est pas le seul paramètre qui influence sur le gonflement, il y'a aussi la composition et le type des polymères considérés.

4. Etude de l'adsorption

Des photographies des membranes avant et après séjour dans la solution colloïdale d'or de concentration $8.6 \cdot 10^{11}$ nano/ml ont été prises et montrent clairement le changement de la coloration des membranes d'une part et la décoloration des solutions colloïdales d'autre part.



Membrane (A) avant et après adsorption



Membrane (A) avant et après adsorption

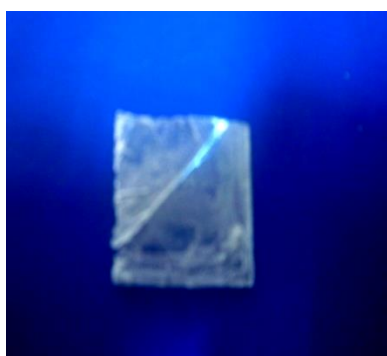


Membrane (C) avant et après adsorption

Résultats et discussions



Membrane (D) avant et après adsorption



Membrane (E) avant et après adsorption

Figure3.10 : photographies des membranes avant et après l'adsorption.

Le tableau suivant donne la valeur de l'absorbance pour chaque solution colloïdale récupéré des flacons après séjour des membranes dans la solution. La mesure de la densité optique DO des solutions après séjour des membranes avec une agitation permanente, nous permet de déterminer le pourcentage de nanoparticules adsorbées en se référant à la courbe d'étalonnage préalablement effectuée.

Tableau3.1. Absorbance et concentration des solutions après l'adsorption des membranes.

solution	A	B	C	D	E
absorbance	0	0,2	0,4	0,1	0,3
Concentration (10^{11} np/ml)	0	0,573	1,075	0,287	0,86

Résultats et discussions

Le taux d'adsorption des membranes est donné par la relation suivante :

$$T_a = ((C_i - C_f / C_i) \cdot V) \cdot 100$$

C_i : concentration de la solution colloïdale avant l'adsorption = $8,6 \cdot 10^{11}$ nanoparticules/ml

C_f : concentration de la solution colloïdale après l'adsorption des membranes

V : volume de solution colloïdale contenue dans chaque flacon = 5ml.

Le taux d'adsorption de chaque membrane est donné dans le tableau suivant :

membrane	A	B	C	D	E
Taux d'adsorption(%)	100	93,34	87,5	96,66	90

Puisque l'adsorption est un phénomène de surface, on doit déterminer le nombre de nanoparticules d'or adsorber par cm^2 alors on devise le nombre de nanoparticules adsorber dans la membrane sur sa surface. Chaque membrane carrée mesure 2,5 cm de diamètre.

$$\text{Alors la surface de chaque membrane} = 2,5 \times 2,5 = 6,25 \text{ cm}^2$$

On appelle N_i Le nombre de nanoparticules dans la solution colloïdale avant l'adsorption.

$$N_i = 8,6 \cdot 10^{11} \cdot 5 \text{ nanoparticules donc } N_i = 43 \cdot 10^{11} \text{ nanoparticules}$$

$$\text{Le nombre de nanoparticules adsorber dans la membrane} = N_i \cdot T_a.$$

$$T_a = \text{taux d'adsorption de la membrane.}$$

Le tableau suivant donne les nombre de nanoparticules/ cm^2 pour chaque membrane.

Tableau3.3. Nombre de nanoparticules d'or par cm^2 dans les cinq membranes.

Membrane	A	B	C	D	E
Nombre de nanoparticules (10^{11}cm^{-2})	1,376	1,283	1,204	1,329	1,238

4.2 .Cinétique d'adsorption de la membrane A

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en oeuvre optimale d'un adsorbant dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence la spécificité des interactions physicochimiques entre le soluté et l'adsorbant et obtenir la vitesse initiale d'adsorption [48].

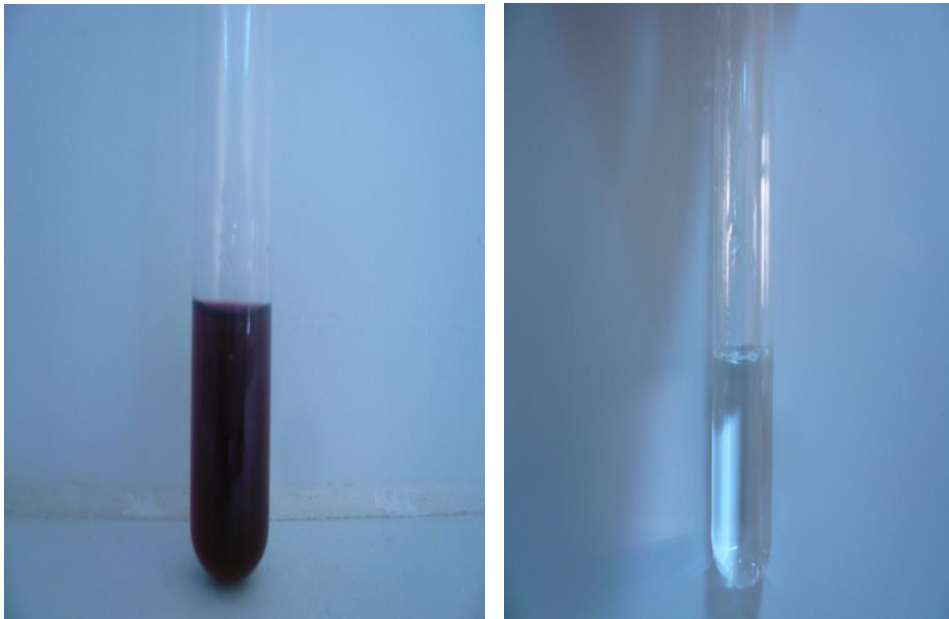
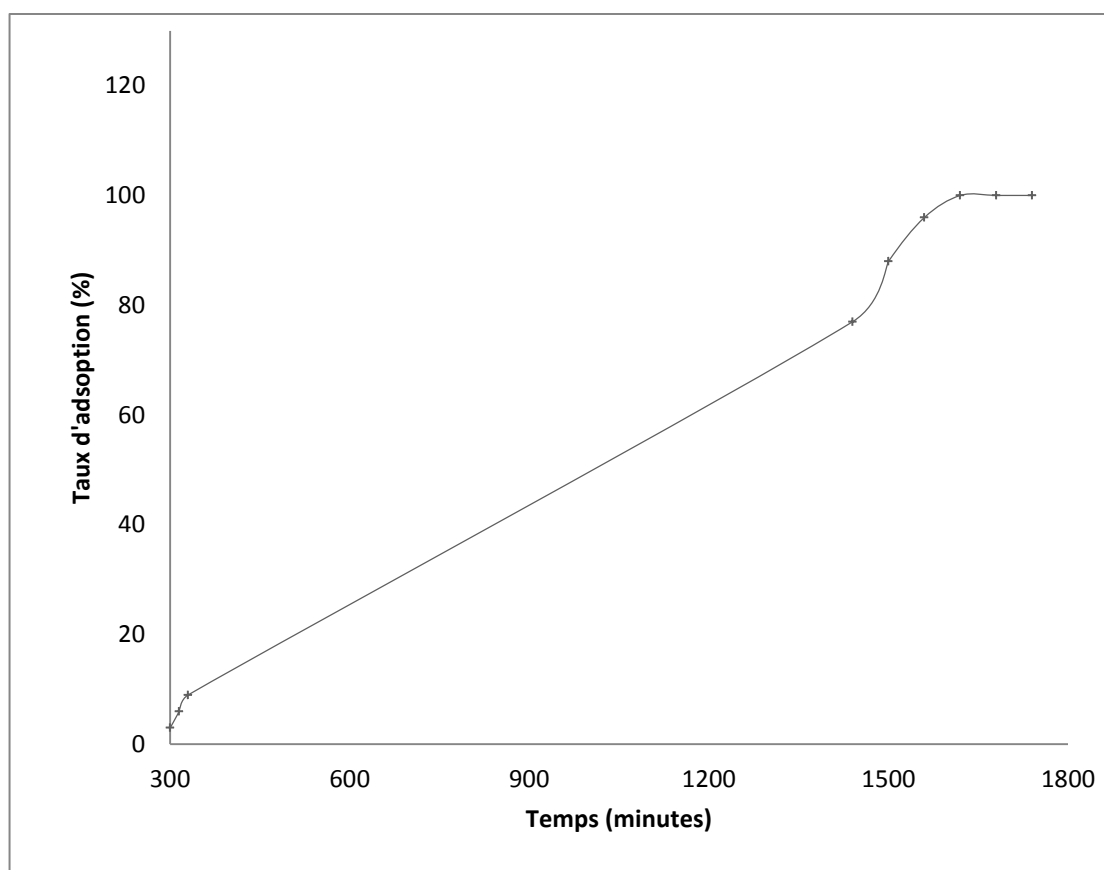


Figure3.11. la solution colloïdale avant et après l'adsorption de la membrane A.



. **Figure 3.12** : cinétique d'adsorption de la membrane A

4.3. Réversibilité de l'adsorption

Pour déterminer si l'adsorption des nanoparticules d'or sur la membrane A est réversible, la désorption a été testée selon le même protocole pour l'adsorption. La membrane est plongée dans l'eau distillée avec une agitation pendant 24 heures. La solution de lavage est ensuite analysée par colorimétrie à 520 nm. Cette analyse a révélé une absence totale de désorption, l'absorbance de la solution est insignifiante. L'adsorption de la membrane A sur les nanoparticules d'or donc est irréversible.

4.4 Conclusion

L'adsorption des nanoparticules d'or sur la surface de polymère est de type physique (physio adsorption), elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes d'or (adsorbant) et les membranes (adsorbat). L'adsorption physique repose sur le potentiel de pair

$U(r)$. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires $F(r)$ par :

$$U(r) = - \int_{-\infty}^r F(r) dr$$

Résultats et discussions

Ces forces mises en jeu sont les forces de dispersion London, forces de Keesom et forces d'induction de DEBYE [48].

*Conclusion Générale et
Perspectives*

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Grâce à leur compatibilité avec les tissus humains et leur capacité à contenir et de diffuser des substances actives, les hydrogels biocompatibles suscitent un intérêt grandissant dans le domaine de la médecine. Nous envisageons d'élaborer et de caractériser des hydrogels, dont les propriétés se résument à la capacité de rétention d'un liquide, comme les médicaments à libération prolongée, ainsi que les lentilles de contact. D'un point de vue pratique, de nombreux travaux, concernant la réalisation de réseaux, sont en cours; leur capacité de gonfler pourra atteindre un maximum d'élasticité ainsi qu'une meilleure compatibilité polymère/solvant. Le choix des composés de départ, les méthodes d'élaboration et les techniques de caractérisation demeurent importants en vue d'obtenir des matériaux performants. Le travail portera essentiellement sur l'élaboration et la caractérisation des hydrogels à base de poly (méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) (PHEMA) réticulé.

Dans le premier chapitre, nous avons réalisé une étude bibliographique sur les polymères, les méthodes de polymérisation, les réseaux de polymères, les gels et les nanoparticules d'or.

Dans le second chapitre, nous avons présenté la méthodologie de synthèse de réseaux de polymères (polyacrylates). Nous avons réalisé ces synthèses de manière photochimique en polymérisant des solutions réactives par un rayonnement UV. Cette technique s'est avérée très efficace et permet d'obtenir des matrices polymériques de structures homogènes. Nous avons poursuivi notre étude par la représentation de différentes techniques et méthodes utilisés comme : l'infra rouge à transformée de fourrier, spectrophotométrie UV-visible, zétasizer.

Dans le troisième chapitre nous avons essayé d'étudier la morphologie, le gonflement dans des solutions à PH différent et l'adsorption dans une solution colloïdale d'or.

Dans l'avenir, plusieurs axe de recherche permet d'élargir et de compléter ce travaille de thèse vers différents directions :

- Approfondie l'étude actuelle on utilise d'autre techniques et méthodes comme la DSC, ATM et la diffusion de la lumière.

- Penser à synthétiser d'autres réseaux de polymères en faisant varier les monomères de départ, agent réticulant ou méthode de synthèse.

Ces différentes considérations laissant donc présager un avenir prometteur pour les hydrogels sur les plans théoriques ou expérimentaux.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] T. HIROSHI . Biomedical polymers: current status and over view (1993) Boca raton, CRC Press
- [2] O. WICHTERLE, et Coll., Hydrophilic gels for biological use (1960), Nature, Vol 125
- [3] M. NORIHICO, Biocompatible polymers/soft tissue compatible polymers (1993) CRC Press Boca Rat. Vol. 135
- [4] B. D. RATNER et Coll., Synthetic hydrogel for biomedical applications, Vol.31 ACS Symposium Serie Andrate J.D. 1976
- [5] M. SINGH et Coll., Hydron-coated terylene sutures (1971). Biomed. Eng. 6, 157
- [6] D. GREGONIS et Coll., The chemistry of some selected methacrylate hydrogels, in hydrogels for medical and related applications. Vol. 31 Andrate J.D. Ed, ACS Symposium Serie, 1976, 88
- [7] J. WOOD et Coll., The swelling properties of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels polymerized by gamma irradiation and chemical initiation (1981). Int. J. Pharmacol., 7, 189
- [8] M. REFOJO et Coll., Hydrogels from PHEMA and propylene glycol monomethacrylate (1965). J. Appl. Poly. Sci., 9, 2425
- [9] M. REFOJO et Coll., Microscopic determination of the penetration of proteins and polysaccharides into poly(2-hydroxyethyl methacrylate) and similar hydrogels (1979). J. Polym. Sci. 66, 227
- [10] H. BRONSTED et Coll., pH-sensitive hydrogels (1992). ACS Symp. Ser. 480, 285-304
- [11] R. YOSHIDA et Coll., Pulsatile drug delivery systems using hydrogels. J. Adv. Drugs Del. Rev., 11, 1993, 90
- [12] O. WICHTERLE et Coll., Polymerization of ethylene glycol monomethacrylate in the presence of solvents, J. Pol. Sci., 1969, pp
- [13] J. JANACEK. Mechanical behaviour of hydroxyalkyl methacrylate polymers and copolymers., J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1973, 19
- [14] K. ANSETH et Coll., Mechanical properties of hydrogels and their experimental determination., Biomaterials, Vol. 17, 1996, pp1653
- [15] A. R. KHARE et Coll., Swelling/deswelling of anionic copolymer gels., Biomaterials, Vol. 16, 1995, pp559
- [16] C. S. S. R. Kumar, J. Hormes, et C. Leuschner, Nanofabrication towards biomedical applications : techniques, tools, applications, and impact, Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

Références Bibliographiques

- [17] Popescu, J. M. Blanchard, 'Analyse et traitement physico chimique des rejets atmosphériques industriels', Edit Lavoisier (1998).
- [18] A. Boudet, « Voyage au coeur de la matière plastique-Les microstructures des polymères », CNRS Edition, 4 décembre 2003.
- [19] C. Boutron, La Recherche, 19 (198), 446 (1988)
- [20] P.J. Flory, «*Principles of polymer chemistry*», Cornell University Press, Ithaca, 1953.
- [21] Zou G.X., Qu J.P., Zou X.L., Optimization of water absorption of starch/PVA composites, *Polymer Composites*, 28 (5), 674-679 (2007)
- [22] Alfrey T., Gurnee E.F., Lloyd W.G., Diffusion in glassy polymers, *J. Polym. Sci., Part C*, 12,249-261 (1966)
- [23] B. J. Hornstein, R. G. Finke, *Chem. Mater.* 2004, 16, 3972.
- [24] Griffin, G.J.L., Biodegradable fillers in thermoplastics, *Advances in Chemistry Series*, 134,159-170 (1974)
- [25] Zapata C., Frances C., Le Bolay N., Molina-Boisseau S., Production of small composite particles by co-grinding in a media mill – Characterisation of the granulometric and the mechanical properties, *Trans. IChem. E., Part A, Chem. Eng. Res. Des.*, 82 (A5), 631-636(2004)
- [26] Auras R., Harte B., Selke S., An overview of polylactides as Packaging Materials, *Macromol. Biosci*, 4, 835–864 (2004)
- [27] Ashby M. F., Jones D. R. H., *Microstructure et mise en oeuvre*, Matériaux 2, Dunod, Paris,385 p (1991-a)
- [28]. M. B. Cortie, A. Dowd, N. Harris, et M. J. Ford, "Core-shell nanoparticles with self-regulating plasmonic functionality," *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, vol. 75, no. 11, pp. 113405(1)-113405(4), 2007.
- [29] Braikia Karim « commande à structure variable d'un robot anthropomorphe à muscle artificiel » LATTIS, Institut National des sciences appliquées de Toulouse, Avril 2009.
- [30] B. J. Hornstein, R. G. Finke, *Chem. Mater.* 2004, 16, 3972.

Références Bibliographiques

[31] A. Henglein, "Preparation and Optical Absorption Spectra of Au Core Pt Shell and Pt Core Au Shell Colloidal Nanoparticles in Aqueous Solution," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 10, pp. 2201-2203, 2000.

[32] F. Saulnier, *thèse de doctorat*, spécialité : physique des liquides, université de Paris 6, Juin 2003.

[33] J.B. Fourier, «*Théorie analytique de la chaleur*», Dover Publ., New York, english édition, 1955.

[34] J.N. Israelchvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic press London, 1985.

[35] K. Okitsu, M. Ashokkumar, et F. Grieser, "Sonochemical Synthesis of Gold Nanoparticles: Effects of Ultrasound Frequency," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 44, pp. 20673-20675, 2005

[36] . Shafi, A. Gedanken, R. B. Goldfarb, et I. Felner, "Sonochemical preparation of nanosized amorphous Fe-Ni alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no. 10, pp. 6901-6905, 1997

[37] R. Oshima, T. A. Yamamoto, Y. Mizukoshi, Y. Nagata, et Y. Maeda, "Electron microscopy of noble metal alloy nanoparticles prepared by sonochemical methods," *Nanostructured Materials*, vol. 12, no. 1-4, pp. 111-114, 1999.

[38]. Mizukoshi, E. Takagi, H. Okuno, R. Oshima, Y. Maeda, et Y. Nagata, "Preparation of platinum nanoparticles by sonochemical reduction of the Pt(IV) ions: role of surfactants," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 8, no. 1, pp. 1-6, 2001.

[39]. H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer, P. Decroly, «*Traité des matériaux*», Presses polytechniques et universitaires romandes, vol-14, Lausanne, 2001.

[40]. J. Perez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzan, et P. Mulvaney, "Gold nanorods: Synthesis, characterization and applications," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, no. 17-18, pp. 1870-1901, 2005

[41] H.A. Stuart «*Die physik der hochpolymeren*», Ed. Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955

[42] J.D. Ferry, «*Viscoelastic properties of polymers*», John Wiley, New York, 1960.

[43]. G. Champetier, «*La chimie macromoléculaire*», Editions Hermann, Paris, 1970

Références Bibliographiques

[44]. [http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/matiere-1/d/reticulation_842/\[44\]](http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/matiere-1/d/reticulation_842/[44]).
K. Dusek, «*Responsive gels : volume transition I* », Ed. Springer, 1993

[45]. J. E. Park, M. Atobe, et T. Fuchigami, "Synthesis of multiple shapes of gold nanoparticles with controlled sizes in aqueous solution using ultrasound," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 13, no. 3, pp. 237-241, 2006

[46] ZERGOU salim « synthèse des nanoparticules d'or par la voie citrate », université abou bakr belkaid, Tlemcen, 2012.

[47] R. P. Brinas, M. Hu, L. Qian, E. S. Lyman, et J. F. Hainfeld, "Gold Nanoparticle Size Controlled by Polymeric Au(I) Thiolate Precursor Size," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 3, pp. 975-982, 2007

Annexes

Annexes

Tableaux :

Tableau 1: gonflement membrane A

temps (minutes)	Taux de gonflement acide (%)	Taux de gonflement eau distillé (%)	Taux de gonflement (%) base
0	0	0	0
10	29,60042061	16,25960717	29,7760977
20	40,90431125	40,46114432	30,47397499
30	48,3701367	45,70452605	31,89880779
40	48,80827199	58,00170794	35,31549869
50	47,56396775	58,22374039	36,88572259
60	53,9957939	58,36037575	60,27915092
70	50,91132142	58,63364646	51,19220704
80	51,26182965	62,23740393	52,38441407
90	51,10410095	66,9000854	52,76243094
100	56,01822643	68,69342442	53,9837162
110	57,01542236	75,61058924	75,93777261
120	57,18647038	75,83262169	68,91538238
130	57,45040308	70,76003416	75,09450422
140	58,21836663	75,79846285	69,06077348
150	59,09568875	71,35781383	70,26751963
160	62,32036453	76,03757472	62,88165164
170	63,97090782	83,74039283	67,89764466
180	64,7914476	83,58667805	71,47426577
190	65,00175254	79,72672929	69,88950276
200	66,28110761	83,5354398	73,24803722
210	66,28110761	83,50128096	80,41581855
1440	71,09876543	83,84286934	87,78714743
1470	72,00765	83,39880444	97,38296016
1500	72,01089	83,31340734	95,56557139
1560	72,07654	83,450043	97,09217796
1620	72,07654	83,58667805	96,37976156
1680	72,07654	83,58667805	96,37976156
1800	72,07654	83,58667805	96,37976156

Tableau 2: gonflement membrane B

Annexes

Temps (minutes)	taux de gonflement acide (%)	taux de gonflement eau distillé (%)	taux de gonflement base (%)
0	0	0	0
15	17,6322044	8,826435394	9,229270668
30	21,24183007	12,18575036	13,46645562
45	22,50445633	18,81655506	20,67454036
60	23,30659537	22,42836755	26,79897723
75	27,09447415	29,88253376	33,59308413
90	27,7332145	36,52431661	35,50468769
105	28,9067142	42,90262378	44,1129916
120	30,466429	50,86178505	46,34116644
135	31,49138443	53,66121418	56,43492025
150	32,45692216	57,18520145	59,39364422
165	33,46702317	64,36491382	60,78168757
180	33,73440285	72,53266001	63,78911482
195	34,64052288	77,20935339	65,8468282
210	35,56149733	79,66845977	69,46304639
225	36,67557932	80,16247667	70,53451845
240	38,32442068	80,16247667	71,6059905
255	39,6761735	80,16247667	72,19042981
270	41,39928699	80,16247667	72,19042981
285	41,39928699	80,16247667	72,19042981
300	41,39928699	80,16247667	72,19042981
315	41,39928699	80,16247667	72,19042981
330	41,39928699	80,16247667	72,19042981
1440	41,39928699	80,16247667	72,19042981
1500	41,39928699	80,16247667	72,19042981
1560	41,39928699	80,16247667	72,19042981
1620	41,39928699	80,16247667	72,19042981
1680	41,39928699	80,16247667	72,19042981

Annexes

Tableau 3 : gonflement membrane C

Temps (minutes)	Taux de gonflement acide (%)	Taux de gonflement(%) neutre	Taux de gonflement(%) base
0	0	0	0
10	52,02546296	37,9052901	60,29365823
20	101,2152778	36,86006826	65,38581693
30	113,3391204	51,40784983	72,44611059
40	114,3229167	57,65784983	81,63074039
50	114,6122685	60,00426621	94,37675726
60	114,7858796	62,62798635	100,9996876
70	116,9560185	72,2056314	103,030303
80	118,4027778	68,85665529	104,873477
90	115,8564815	73,65614334	105,2796001
100	119,9652778	62,56399317	117,5882537
110	117,6793981	81,33532423	136,7697595
120	125	83,59641638	132,7710091
130	121,2673611	85,98549488	146,1105904
140	122,8009259	90,46501706	147,4539206
150	122,7141204	96,60836177	148,3911278
160	127,8935185	106,4206485	149,0471728
170	126,0416667	112,2013652	149,3908154
180	126,0416667	122,7175768	150,2343018
1440	126,0416667	122,7175768	150,2343018
1500	126,0416667	122,7175768	150,2343018
1560	126,0416667	122,7175768	150,2343018
1620	126,0416667	122,7175768	150,2343018
1680	126,0416667	122,7175768	150,2343018

Annexes

Tableau 4 : gonflement membrane D

Temps (minutes)	Taux de gonflement (%) acide	Taux de gonflement eau distillé(%)	Taux de gonflement base (%)
0	0	0	0
15	14,11764706	17,21449136	17,99516908
30	17,73043075	16,41074856	36,83574879
45	21,76007411	18,51007678	37,31884058
60	23,39972209	23,33253359	38,12399356
75	24,31681334	28,16698656	38,22463768
90	24,78925428	28,58685221	36,55394525
105	29,72672534	30,11036468	40,00603865
120	29,4302918	30,91410749	42,46175523
135	29,86567855	30,72216891	58,53462158
150	31,08846688	43,91794626	58,89694042
165	31,94997684	43,21017274	59,30958132
180	35,59055118	42,19049904	59,79267311
195	39,5368226	43,28214971	59,03784219
210	41,63038444	43,22216891	59,2089372
225	42,54747568	43,36612284	59,2089372
240	42,54747568	43,36612284	59,2089372
255	42,54747568	43,36612284	59,2089372
270	42,54747568	43,36612284	59,2089372
285	42,54747568	43,36612284	59,2089372
300	42,54747568	43,36612284	59,2089372
315	42,54747568	43,36612284	59,2089372
1440	42,54747568	43,36612284	59,2089372
1500	42,54747568	43,36612284	59,2089372
	42,54747568	43,36612284	59,2089372

Annexes

Tableau 5: gonflement membrane E

Temps (minutes)	Taux de gonflement acide (%)	Taux de gonflement eau distillé(%)	Taux de gonflement base (%)
0	0	0	0
15	6,806798588	11,05713	7,344572104
30	8,498234666	17,93072425	15,25824117
45	9,17973561	27,90823212	22,67797702
60	9,647754331	34,84480432	28,93804359
75	10,77264143	39,14529915	37,61408783
90	11,56909434	46,58569501	41,16825942
105	14,91912308	52,95546559	47,35316225
120	16,65161343	61,2325686	54,074949
135	24,07422613	67,85425101	61,20476753
150	31,51326053	69,51866847	61,14034146
165	40,58625503	71,96581197	63,72812198
180	47,39305362	74,79082321	67,64737464
195	48,64110354	75,44759334	70,85794051
210	54,50365383	76,19433198	75,36776549
225	62,19722473	76,7611336	81,5097176
240	63,41243123	77,96671165	82,6586492
255	70,79398965	79,56815115	83,73241705
270	70,79398965	79,1902834	83,62504027
285	70,79398965	83,6437247	83,62504027
300	70,79398965	83,6437247	83,62504027
315	70,79398965	83,6437247	83,62504027
1440	70,79398965	83,6437247	83,62504027
1500	70,79398965	83,6437247	83,62504027
1560	70,79398965	83,6437247	83,62504027

Tableau 6 : Concentration de solutions diluées dans la courbe d'étalonnage

Solution fille	Concentration	Absorbance
C1	2,866	1
C2	2,293	0,8
C3	1,72	0,6
C4	1,146	0,4
C5	0,573	0,2

Tableau 6 : adsorption membrane A

Temps (minutes)	Taux d'adsorption (%)
15	0
30	0
45	0
60	0
75	0
90	0
105	0
120	0
135	0
150	0
165	0
180	0
195	0
210	0
225	0
240	0
255	0
270	0
285	0
300	3
315	6
330	9
1440	77
1500	88
1560	96
1620	100
1680	100
1740	100

Liste d'abréviations :

ADN : acide désoxyribonucléique

ARN : acide ribonucléique

cm : centimètre

EHA : éthyle hexyle acrylate

FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy

HEMA: hydroxy éthyle meta acrylate

HDDA: 1, 6-Hexane Diol Di Acrylate

IR: Infrared Spectroscopy

ml: millilitre

mm: millimètre

PE: polyethylene

R: rayon

TEM: Transmission electron microscopy

UV: Ultraviolet-visible spectroscopy

Liste de figures:

CHAPITRE 1

Figure 1.1: la polymérisation de la molécule de styrène en polystyrène

Figure 1.2 : macromolécule linéaire

Figure 1.3 : macromolécule ramifiée

Figure 1.4 : macromolécule réticulé

Figure 1.5 : Représentation schématique de la polymérisation radicalaire d'un copolymère d'acide acrylique.

Figure 1.6 : chaînes de polymère dans les deux états collapsé et gonflé.

Figure 1.7 : les méthodes couramment utilisées pour la synthèse des hydrogels.

Figure 1.8: Contraction relativiste des éléments lourds en fonction de Z .

Annexes

Figure 1.9 : Evolution de la proportion d'atomes.

Figure 1.10 : nanoparticules d'or fonctionnalisés.

Figure 1.11 : traitement de cancer par les nanoparticules d'or

CHAPITRE 2

Figure 2.1 chambre d'irradiation UV utilisé dans la polymérisation

Figure 2.2 spectromètre infra rouge FTIR utilisé.

Figure 2.3 principe de colorimètre monochromatique.

Figure 2.4: représentation schématique du montage optique

Figure 2.5 : Schéma du montage pour la synthèse à l'aide de sodium ($C_6H_5O_7Na_3 \cdot 2H_2O$)

Figure 2.6 Synthèse des nanoparticules d'or

Figure 2.7 Images TEM de nanoparticules d'or

Figure 2.8 Distribution de taille des nanoparticules de 15 nm de diamètre.

Figure 2.9 : spectre d'absorption UV-vis des nanoparticules d'or

Figure 2.10 : courbe d'étalonnage de la solution colloïdale d'or.

CHAPITRE 3

Figure 3.1 : photographie de membranes formées

Figure 3.2 : spectre infra rouge de monomère HEMA

Figure 3.3 : spectre infra rouge des réseaux poly HEMA

Figure 3.4 : spectre infra rouge de la bande caractéristique acrylique

Figure 3.5 : cinétique de gonflement de la membrane A

Figure 3.6 : cinétique de gonflement de la membrane B

Figure 3.7 : cinétique de gonflement de la membrane C

Figure 3.8 : cinétique de gonflement de la membrane D

Figure 3.9 : cinétique de gonflement de la membrane E

Figure 3.10 : photographies des membranes avant et après adsorption

Figure 3.11 : la solution colloïdale avant et après l'adsorption de la membrane A

Figure 3.12 : cinétique d'adsorption de la membrane A

