



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

**M<sup>lle</sup> Serghine Meriem Hasna**

Sur le thème

## **Etude de la rétention de colorant par différents réseaux de polymères acryliques-Corrélation structure propriétés**

Soutenu publiquement le 03 octobre 2020 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BOUSSAID.A	Professeur	Université de Tlemcen	Président.
Mr BOUCHAOUR.T	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant.
Mr HAMRI.S	Maitre de Recherche A	CRAPC de Tipaza	Examineur.

*Année Universitaire : 2019 ~ 2020*

# REMERCIEMENTS

En premier lieu, je remercie le bon dieu de m'avoir donné le courage, la puissance ainsi que la volonté pour le pouvoir d'arrivé à finaliser mon parcours d'étude.

Ce travail a été réalisé au sein de Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), sous la direction de *Mr. BOUCHAOUR Tewfik*, Professeur à l'université de Tlemcen.

Tout d'abord, Je tiens à lui remercier infiniment, de son encadrement, de ses orientations, de ses conseils toujours pertinents, sa disponibilité, et de m'aider lors de la rédaction de ce mémoire.

J'adresse mes sincères remerciements à *Monsieur BOUSSAID Abdelhak* professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir acceptée de présider le jury.

Toute ma gratitude s'adresse aussi à *Monsieur HAMRI Salah*, Maitre de Recherches au CPAPC (Tipaza-Alger), affecté au Laboratoire de Recherche de l'Université de Tlemcen qui m'a fait l'honneur d'examiner ce texte et de participer à la soutenance de cette thèse.

Je remercie également toute l'équipe de Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), pour leur aide et leur patience. J'adresse un grand remerciement à la Doctorante *MIHOUB Meriem*, de ses compétences en chimie, sa gentillesse, de ses conseils de rédaction ont été très précieux, ainsi que sa bonne humeur. Je désire aussi remercier *Sid Ahmed* l'ingénieur de laboratoire (LRM) de sa disponibilité et son aide lors de la caractérisation des échantillons désirés.

Enfin, je voudrais exprimer ma reconnaissance envers *Ma chère Mère* qui m'a apporté son soutien moral, et sa confiance tout au long de mon parcours d'étude. À tous ces intervenant, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

# DEDICACES

Du profond de cœur, je dédie ce projet fin d'étude à tous ceux qui me sont chers,

*A MA TRÈS CHÈRE MÈRE,*

Qui n'a jamais cessé, de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon amour éternel, mon respect envers toi, ma considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction.

*Merci Maman que dieu te garde pour moi*

*Je t'aime Très Fort,*

*A MES CHÈRES SŒURS,*

*Hakíma et Hídayet, Merci pour vos encouragements, et vos aides, ainsi qu'à leurs maris.*

*A MES NEVEUX*

*Hamza, Abderrahmane, Redouane, Mon plus petit ange Riád*

*Et sans oublier Ma nièce Adorée Lílya*

*Je vous aime énormément,*

*Serghine Meriem Hasna*

## *Table des matières :*

<b>Introduction Générale .....</b>	<b>2</b>
<b>Introduction générale: .....</b>	<b>2</b>
<b>Chapitre01: Etude Bibliographique .....</b>	<b>5</b>
<b>I. INTRODUCTION: .....</b>	<b>6</b>
<b>II. Généralités sur les polymères:.....</b>	<b>6</b>
1. Définition des polymères : .....	6
2. Structures des polymères : [3].....	6
a. Linéaires : .....	7
b. Ramifiés : .....	7
c. Réticulés : .....	7
3. Propriétés physico-chimiques : [4].....	7
4. Type de polymères : [5].....	8
a. Les polymères naturels : .....	8
b. Les polymères synthétiques : .....	8
5. Méthodes de synthèse des polymères : [6]. .....	8
a. La polymérisation en chaîne : .....	8
b. La polymérisation par voie ionique : .....	8
<b>III. Présentation du polymère naturel utilisé: la Cellulose .....</b>	<b>9</b>
1. Définition : .....	9
2. La structure de la cellulose : .....	9
3. Types de Gonflement des fibres de cellulose native: .....	10
<b>IV. Gels ET Hydrogels: .....</b>	<b>11</b>
1. Gel : [17].....	11
2. Hydrogel : [17].....	11
a. Classification des hydrogels : .....	11
<b>V. Réseaux de polymères interpénétrés: .....</b>	<b>12</b>
1. Définition : .....	12
2. Selon la méthode de synthèse : .....	13
3. Voies de synthèse : .....	13
4. Applications des IPN : .....	14

<b>VI. Les colorants: [20]</b> .....	<b>14</b>
1. Colorants acides : [21].....	14
i. Le vert de malachite : [22] .....	14
2. Colorants basiques : [21] .....	14
i. Rose de Bengale : .....	15
3. Impact sur l'environnement : [20].....	15

**Chapitre 2: Elaboration des réseaux polymériques interpénétrés « RIP » du système (Cellulose/PAA).....18**

**I. Introduction: .....19**

**II. Matériaux et méthode d'élaboration des réseaux interpénétrés :.....19**

1. Matériaux : .....	19
2. Méthode de Photo-Polymérisation par Rayons UV : .....	22
a. Principe : .....	22
b. Les constituants du dispositif utilisé : .....	22

**III. Elaboration des réseaux polymériques et réseaux de polymères interpénétrés : .....24**

1. Elaboration des pastilles (ou gels) de cellulose : .....	25
2. Elaboration du Réseau de Polymère Interpénétré (RIP ou IPN) (cellulose/PAA) : .....	26
3. Préparation des solutions colorées : .....	27
a. La solution mère du colorant « vert de malachite » : .....	27
b. La solution mère du colorant « Rose Bengale » : .....	28

**IV. Techniques Expérimentales: .....28**

1) Dispositif spectrométrique infrarouge FTIR: .....	28
2) Dispositif Spectroscopique UV-visible : .....	29

**V. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR) : .....30**

**Chapitre3: Caractérisation des réseaux polymériques interpénétrés « RIP » su système (Cellulose/PAA).....36**

**I. Introduction: .....37**

**II. Etude du phénomène de gonflement et dégonflement de l'IPN (ou RIP) « Cellulose/PAA » : .....37**

1) Gonflement des IPN's : .....	37
a. Description : .....	37
b. Démarche expérimentale suivie : .....	37

2) Le phénomène inverse : Le dégonflement : .....	39
3) Interprétation des résultats obtenus : .....	39
<b>III. Etude de la rétention du colorant par le réseau IPN (cellulose/PAA) :.....</b>	<b>41</b>
1) Vert de Malachite : .....	42
a. Gonflement : .....	42
b. Cinétique d'absorption : .....	43
2) Rose de Bengale : .....	44
3) Résultats et discussions : .....	45
<b>IV. Mesure des paramètres de solubilité et la solubilité : .....</b>	<b>45</b>
1) Paramètre de solubilité : .....	45
2) La solubilité : .....	48
<b>Conclusion Générale .....</b>	<b>53</b>
<b>Conclusion ET perspectives:.....</b>	<b>54</b>
<b>Résumé: .....</b>	<b>56</b>

## *Liste de Figures*

Figure I.1 : schéma représentative de la polycondensation.....	9
Figure I.2: structure moléculaire de la cellulose.....	10
Figure I.3 : représentation schématique des liaisons hydrogènes intra/intermoléculaire des chaines cellulosiques.....	10
Figure I.4 : Différentes méthodes de préparation des hydrogels.....	12
Figure I.5 : La formation et la structure d'un semi-IPN et/ IPN complet.....	12
Figure I.6 : (a) : synthèse in-situ (b) : synthèse séquentielle.....	13
Figure I.7: Vert de Malachite sous forme de poudre.....	14
Figure I.8 : la solution du rose de Bengale.....	15
Figure II.1 : Dispositif de la photo-polymérisation sous rayonnement UV.....	23
Figure II.2 : la chambre réactionnelle.....	24
Figure II.3 : Moule en téflon utilisé.....	24
Figure II.4 : représentation du multiposte.....	25
Figure II.5 : Manipulation de séchage.....	26
Figure II.6 : les pastilles (gels) de cellulose de différents (%) d'ECH.....	26
Figure II.7 : Les réseaux interpénétrés RIP (ou IPN de Cellulose/PAA).....	27
Figure II.8 : Solution mère du vert de malachite.....	27
Figure II.9 : Solution mère du Rose Bengale.....	28
Figure II.10 : Schéma représentatif de l'Interféromètre de Michelson.....	28
Figure II.11 : Dispositif du spectromètre FTIR à ATR (Agilent Cary 400).....	29
Figure II.12 : Spectromètre UV Visible « SPECORD 200 PLUS-Analytik Jena » ...	30
Figure II.13 : Spectre FTIR de la cellulose 8% d'ECH.....	30

Figure II.14 : Spectre FTIR de la cellulose 8% d'ECH et IPN 8%.....	31
Figure II.15: Spectre FTIR de la cellulose 16% d'ECH et IPN 16%.....	32
Figure II.16 : Spectre FTIR de la cellulose 24% d'ECH et IPN 24%.....	33
Figure II.17 : Spectre FTIR de la cellulose 32% d'ECH et IPN 32%.....	33
Figure III 1 : l'état de la pastille avant et après le gonflement. ....	38
Figure III.2 : principe du dégonflement de l'IPN.....	39
Figure III.3 : cinétique de gonflement du réseau IPN 8%.....	39
Figure III.4 : cinétique de gonflement du réseau IPN 16%.....	40
Figure III.5 : cinétique de gonflement des deux réseaux dans l'eau.....	41
Figure III.6 : Absorption et Rétention total du Vert de Malachite.....	42
Figure III.7 : Spectre UV-Visible de la cinétique d'absorption du Vert de Malachite par l'IPN 8% en fonction du temps.....	44
Figure III.8 : la solubilité des réseaux de polymères IPN (Cellulose/ PAA) de différents % d'ECH.....	49
Figure III.9 : superposition des spectres FTIR (gel de cellulose) à différents pourcentages (ECH).....	49
Figure III.10 : superposition des spectres FTIR des RIP (Cellulose/PAA) à différents pourcentages (ECH).....	50

### ***Liste des Tableaux***

Le Tableau II.1 : représente les structures chimiques des composés utilisés.....	21
Tableau III.1 : La masse du V.M absorbé par le réseau (Cellulose/ PAA).....	42
Tableau III.2 : La masse du R.B absorbé par le réseau (Cellulose/ PAA).....	44
Tableau III .3 : Calcul de la solubilité dans le solvant(eau).....	48



# *Introduction Générale*

## **Introduction générale:**

Une grande partie des recherches se concentre actuellement sur l'amélioration du domaine des matériaux bio-renouvelables en raison de leurs faibles impacts sur l'environnement et d'une manière général plus respectueux.

De nos jours les polymères sont présent dans la vie de chaque individu, ils sont utilisés dans plusieurs domaines qu'il serait très difficile à s'en passer. Les matériaux polymères sont majoritairement utilisés grâce à leurs propriétés mécaniques remarquables et leur aptitude à être aisément mis en forme. Ces différentes qualités sont étroitement liées à leur structure c'est-à-dire l'agencement des différents atomes et groupes d'atomes qui constituent la molécule de polymère(macromolécule). [1]

L'association des polymères peuvent être effectuer à partir de mélanges mécaniques de polymères, ou bien de réseaux interpénétrés de polymères (c'est-à-dire la combinaison de polymères dans l'un, au moins, est synthétisé en présence de l'autre). [2]

L'association des réseaux polymériques est effectuée à partir de longues chaines macromoléculaires reliées entre eux par des liaisons soit chimiques ou physiques. Ils sont formés essentiellement par photo-polymérisation multifonctionnel.

Un gel de polymère est constitué par un réseau tridimensionnel de chaines de polymères réticulés dans un solvant. Lorsque le solvant est l'eau, les gels sont souvent appelés « hydrogels » [3]. Cependant il gonfle et atteint un taux de gonflement lorsqu'un solvant est ajouté. Les molécules du solvant sont emprisonnées dans le gel. Il peut subir un changement brusque suivant le milieu extérieur. [4]

Dans le cas de gonflement et dégonflement, il peut se rétrécisse ou gonfle jusqu'à 1000 fois de son volume original. C'est l'intérêt de notre étude c'est-à-dire la capacité d'un polymère dans le domaine de l'absorption et de la rétention d'une quantité appréciable du solvant. Cependant l'application des polymères joue un rôle prépondérant dans la protection de l'environnement.

Au cours de ce travaille, au niveau du laboratoire de Recherche sur les Macromoléculaires (LRM) de Tlemcen, nous avons élaboré de nouveaux réseaux interpénétrés de polymères à base d'un polymère naturel hydrophobe « Cellulose » en association avec un polymère synthétique hydrophile « Poly (Acide Acrylique) », ceci à travers l'étude de son gonflement car cette méthode a présenté un grand intérêt dans le domaine de la protection de l'environnement et plus précisément dans la dépollution des eaux usée.

Le but de notre présent travail est la possibilité d'utiliser le matériau IPN (Cellulose/ PAA) dans le domaine de la décoloration des eaux usées.

## ***INTRODUCTION GENERALE***

---

Le mémoire est, ainsi, composée de trois chapitres :

Le premier chapitre a été consacré aux rappels bibliographiques sur les polymères et les colorants utilisés.

Le deuxième chapitre porte sur l'élaboration des réseaux polymériques interpénétrés IPN du système (Cellulose/ PAA).

Le troisième chapitre concerne la caractérisation des réseaux polymériques interpénétrés IPN du système (Cellulose/ PAA).

Enfin, la thèse se termine par une conclusion générale.

# **INTRODUCTION GENERALE**

---

## ***Références :***

[1] TECHNIQUE DE L'INGENIEUR, « plastochimie et analyse physico-chimique », Michel FONTANILLE, Yves GNANOU, 10. Oct.2008.

[2] u-cergy.fr, « Polymères, Réseaux de polymères et Réseaux Interpénétrés de Polymères », CY Cergy Paris Université.

[3] M. CHALAL, Thèse de doctorat, « Structure Multi-échelle et Propriétés Physico-chimiques des Gels de Polymères Thermosensibles », Université de GRENOBLE, 2011.

[4] M. L Dumas et Roger I. Ben-AIM, l'indispensable en polymères. Cycle universitaire scientifique, Geneviève. 2008.



*Chapitre01: Etude Bibliographique*

## **I. INTRODUCTION:**

Dans ce chapitre on donne quelques rappels sur les différents matériaux utilisés dans notre travail de master : les matériaux polymériques (polymères, réseaux de polymères, gels, hydrogels, réseaux de polymères interpénétrés), un polymère naturel biodégradable (Cellulose) ainsi que les colorants.

Depuis ces dernières décennies, les polymères sont devenus indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités: des objets les plus usuels (vaisselles en plastiques, boîtes, emballages agroalimentaires) jusqu'à des applications techniques sophistiquées (pièces de voitures et d'avions et revêtements antistatiques et anti radars) en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène et le mobilier.[1]

Parmi ces polymères on cite les hydrogels qui existent depuis plus d'un demi-siècle et qui présentent jusqu'à maintenant de nombreuses applications.

La Cellulose un polymère naturel d'origine végétal (bois et plantes) découvert il y'a plus d'un siècle présente jusqu'à nos jours plusieurs possibilités d'utilisation grâce à sa propriété de biodégradabilité. [13]

Les colorants occupent depuis toujours une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, le cosmétique, l'agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile. [20]

## **II. Généralités sur les polymères:**

### **1. Définition des polymères :**

Un polymère est une chaîne (plus ou moins) longue qui contient des unités de répétition appelés monomères reliés par des liaisons covalentes ; en d'autres termes un polymère est une macromolécule résultant de l'assemblage de nombreux motifs identiques (monomères), le nombre de motif peut être extrêmement élevé jusqu'à 100 000. [2]

### **2. Structures des polymères : [3]**

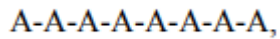
Les homopolymères : se sont formés d'un seul type de motif (monomère).

Les copolymères : se sont formés de deux types ou plus de motifs (monomères).

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### a. Linéaires :

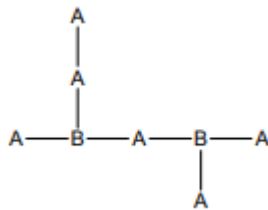
Dans une molécule linéaire, les macromolécules sont liées entre eux par des liaisons covalentes ou par des liaisons secondaires (Ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals).



représentés :

### b. Ramifiés :

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation.

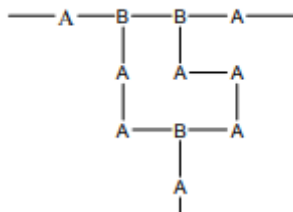


représentés :



### c. Réticulés :

Enfin les chaînes polymères sont interconnectés entre eux au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation, ou d'une polyaddition.



représentés :



## 3. Propriétés physico-chimiques : [4]

Lorsqu'on parle de propriétés d'un matériau (polymère), on se réfère à la façon dont il réagit aux différents stimuli, à une certaine sollicitation exercée.

La structure, la masse moléculaire, le caractère linéaire ramifié, réticulé ou non jouent un rôle prépondérant dans le sens des propriétés.

# ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

En fonction de la réaction à la chaleur, on peut classer les polymères en deux types :

- ✓ Thermoplastiques : ce sont des polymères linéaires ou ramifiés liées entre elles par des liaisons faibles de type hydrogène par exemple. Les thermoplastiques peuvent être dissous dans certains solvants et se ramollissent à la chaleur.
- ✓ Thermodurcissables : sont constitués de chaînes linéaires ou réticulés entre elles, liés par des liaisons fortes de type covalent. Ils se durcissent quand on les chauffe.

## 4. Type de polymères : [5]

### a. Les polymères naturels :

Sont dérivés de sources végétales ou animales. On peut mentionner dans cette catégorie, la famille des polysaccharides (Cellulose, amidon...), celles des protéines (laine, soie...), dans les cheveux, les ongles...etc.

### b. Les polymères synthétiques :

Sont obtenus soit à partir des polymères naturels par une modification chimique afin de transformer leurs propriétés par exemple les esters cellulosiques...etc., soit ils sont synthétisés chimiquement par une polymérisation de molécules monomères exemple de polymères synthétisés : le polystyrène en 1911 et le polychlorure de vinyle(PVC) en 1912.

## 5. Méthodes de synthèse des polymères : [6].

Ils existent deux grandes voies de polymérisation

### a. La polymérisation en chaîne :

#### *La polymérisation par voie radicalaire :*

Une polymérisation radicalaire est une réaction en chaîne qui fait intervenir un nombre réduit de centres actifs qui sont très réactifs.

Il s'établit entre 1000 et 10000 réactions primaires pendant la durée de vie d'un radical (0.1seconde).

Une polymérisation radicalaire comporte toujours les trois étapes suivantes :

- Amorçage : qui provoque la formation du premier centre actif.
- Propagation : additions successives de molécules de monomère pendant laquelle les macromolécules croissent.
- Terminaison : qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes de polymères.

### b. La polymérisation par voie ionique :

L'amorceur dans ce cas de la polymérisation est une espèce ionique peut être cationique ou anionique suivie d'un mécanisme de type électrophile ou nucléophile.

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

*La polycondensation :*

La polycondensation est désignée aussi par le terme « polymérisation par étapes ». C'est une réaction qui se résulte de l'association des liaisons successives pour la formation d'un monomère.

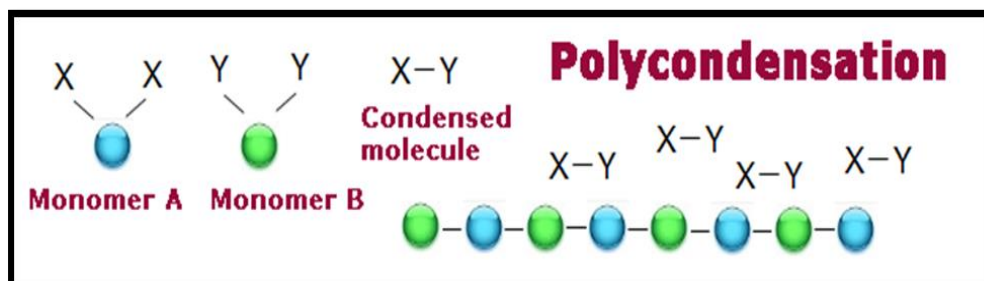


Figure I.1 : schéma représentative de la polycondensation.

### III. Présentation du polymère naturel utilisé: la Cellulose

#### 1. Définition :

La cellulose appartient à la famille des polysaccharides qui sont des polymères organiques les plus abondants sur terre. Elle est renouvelable, biodégradable et peut être dérivée en de nombreux autres polysaccharides utiles.

C'est un biopolymère naturel d'origine végétale qui est produit en grande quantité essentiellement par le bois et certaines plantes : elle est produite le processus biochimique de photosynthèse d'où son caractère de polymère biodégradable.

L'homme consomme environ  $5 \cdot 10^8$  tonnes de cellulose par an sous forme de papier, bois, textile, plastique...etc.[13]

#### 2. La structure de la cellulose :

Comme le nom l'indique la cellulose provient d'une sucre « ose » issus de cellules. La cellulose est un homopolymère linéaire, composées de longues chaînes de molécules de glucose-unité appelée D-glucopyranose (ou anhydroglucose) ; liées entre elles par des liaisons  $\beta(1-4)$  glycosidiques.

Elle est constituée de trois parties fondamentales : [14]

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

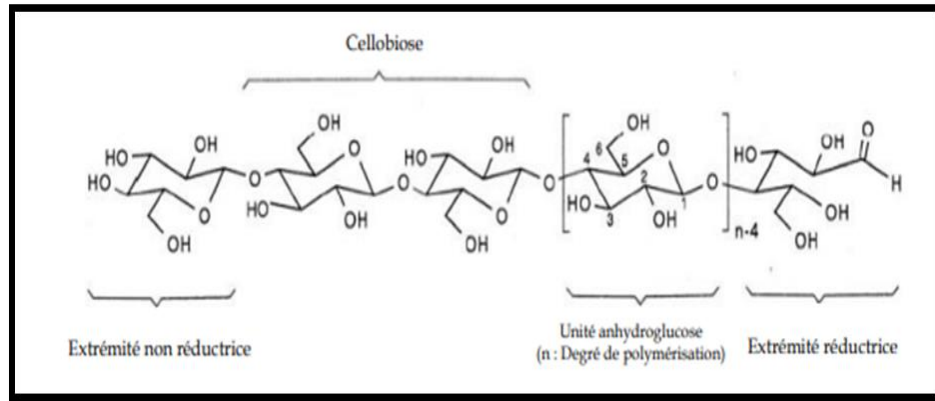


Figure I.2: structure moléculaire de la cellulose

La cellulose se présente sous forme d'un réseau de liaisons d'hydrogène intra et inter moléculaire ce qui confère à une structure tridimensionnelle très résistante.

Du coup, la cellulose possède une structure partiellement cristalline rigide peu réactive et la particularité d'être insoluble dans de nombreux solvants, ainsi que des régions amorphes beaucoup plus réactives. [15]

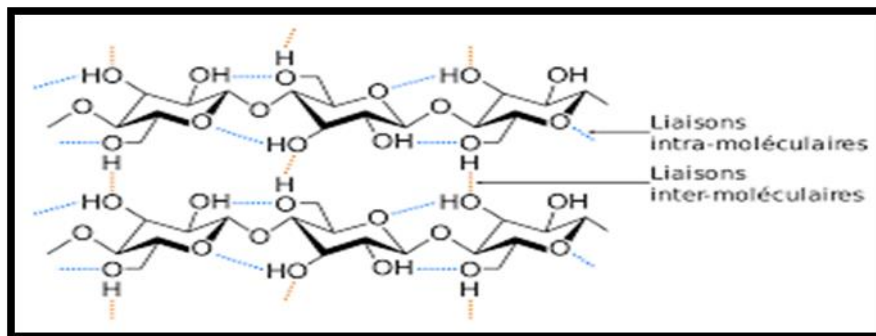


Figure I.3 : représentation schématique des liaisons hydrogènes intra/intermoléculaire des chaînes cellulodiques.

La cellulose c'est un polymère qui conserve sa structure et ses propriétés mécanique jusqu'à une certaine de température de 200°C. Elle ne possède pas de température de fusion (elle est non fusible).

### 3. Types de Gonflement des fibres de cellulose native:

Sur la base des digrammes à rayons X de la cellulose gonflée, Katz a définie deux principaux types de gonflement.

- ✚ Dans le gonflement intercristallin, le réactif de gonflement ne pénètre que dans les régions intercristallines amorphes car il n'y a pas un ordre établi dans leurs structures moléculaires.
- ✚ Dans le gonflement intracristallin, l'agent gonflant pénètre à l'intérieur du matériau cristallin c'est-à-dire dans les zones ordonnées de la cellulose (les zones cristallines qui présentent une structure hautement organisée et leurs composantes moléculaires sont solidement entassées.) [18]

## IV. Gels ET Hydrogels:

### 1. Gel : [17]

Un gel macromoléculaire est sous forme d'une matrice polymère qui se caractérise par la capacité de gonfler dans une grande quantité de solvant.

Les chaînes polymères sont connectées entre elles, ce qui conduit à la formation d'un réseau. Il se caractérise par deux états : l'état sec, le gel est un matériau solide et il gonfle et atteint l'équilibre de gonflement quand il est incorporé dans un solvant.

Parmi, les propriétés des gels, la souplesse, l'élasticité, et leur capacité de subir un changement brusque de volume suivant les conditions optimisées. Ils se rétrécissent ou gonflent jusqu'à 1000 fois de leur volume initial.

### 2. Hydrogel : [17]

Un hydrogel est un réseau tridimensionnel(3D) de polymères hydrophiles qui peuvent gonfler dans l'eau. Ces derniers se caractérisent par leurs capacités de gonflement et le pouvoir d'absorber une large quantité d'eau sans aucun effet sur la morphologie. Leurs taux de gonflement dépendent en général des conditions environnementales.

#### a. Classification des hydrogels :

Les hydrogels peuvent être classés en ceux formés : à partir de polymères naturels ou synthétiques.

Selon les charges ioniques sur les groupements liés, les hydrogels peuvent être cationiques anioniques ou neutres.

Parmi les facteurs de classifications les types d'agents de réticulation jouent un rôle. [7]

La nature du réseau polymérique : réseau homopolymérique, ou copolymérique, réseau de polymères interpénétrés, réseau de polymères enchevêtrés.

Les propriétés physiques : les hydrogels conventionnel ou intelligent. [8]

#### b. Méthode de synthèse :

Selon les méthodes de préparation ; les hydrogels peuvent être classés en :

Homopolymères, Copolymères, réseau semi-interpénétrant (semi-IPN), et réseau interpénétrant.

Les hydrogels peuvent être obtenus par des méthodes chimiques ou physiques. La figure résume les différentes méthodes de synthèse des hydrogels.

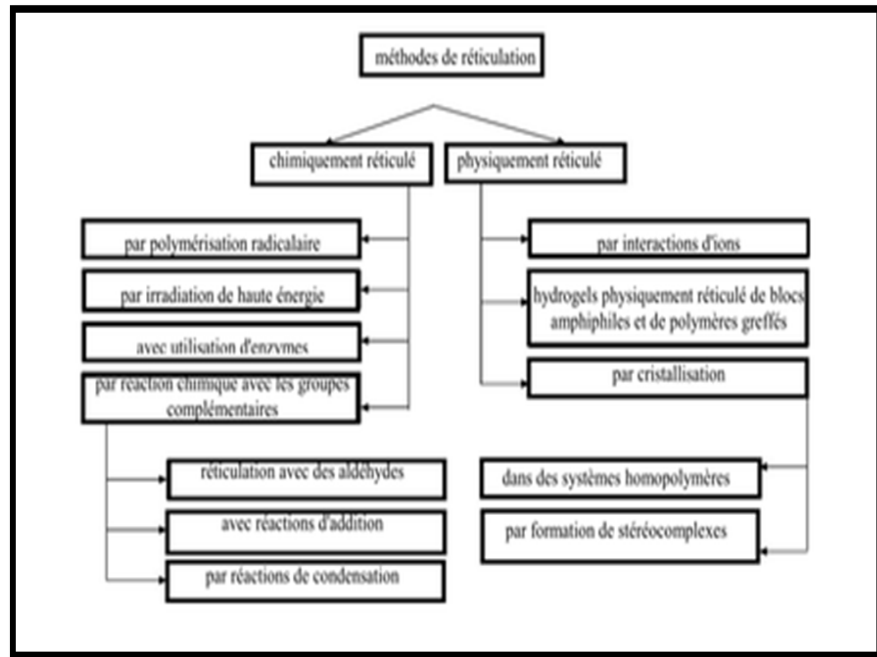


Figure I.4 : Différentes méthodes de préparation des hydrogels

## V. Réseaux de polymères interpénétrés:

Les IPN se caractérisent par leurs larges applications dans plusieurs domaines.

### 1. Définition :

Un réseau de polymère interpénétré se définit par l'association de deux ou plus de polymères qui forment un réseau, l'un d'eux soit synthétisés ou bien réticulés indépendamment en présence immédiate de l'autre. [9]

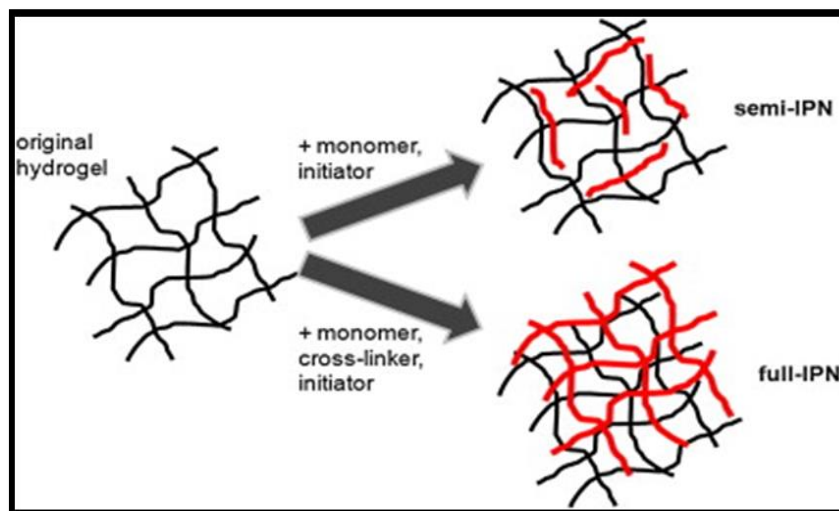


Figure I.5 : La formation et la structure d'un semi-IPN et/ IPN complet.

## 2. Selon la méthode de synthèse :

On distingue plusieurs types d'IPN : IPN simultanés, IPN séquentiels, IPN en Latex, IPN dégradé, IPN thermoplastique.

Dans notre cas, on s'intéresse à deux types :

✓ IPN séquentiel :

Le premier réseau de polymère est gonflé par le monomère du second polymère qui est polymérisé et/ou réticulé. [10]

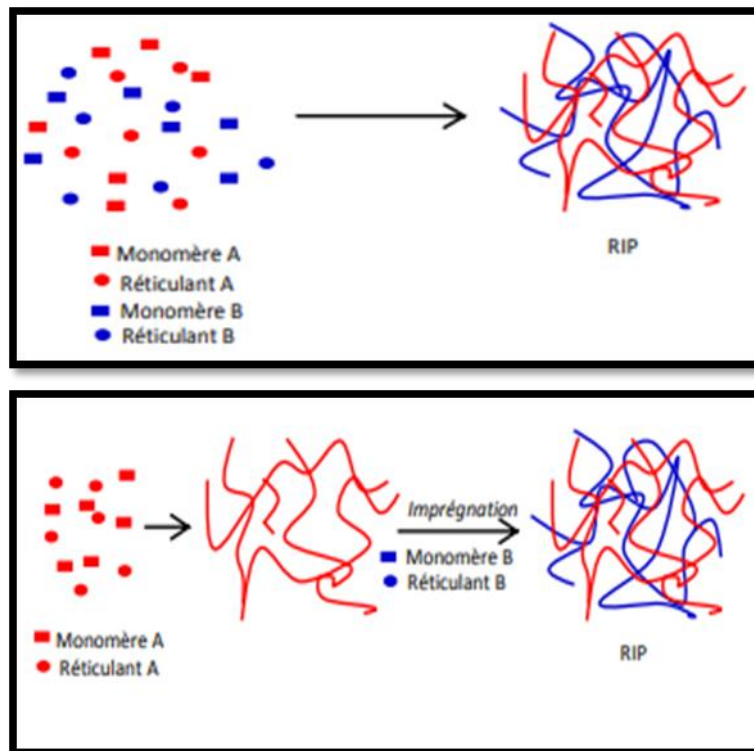
✓ IPN simultané :

Ils sont obtenus par une polymérisation simultanée de deux monomères et d'agents de réticulation en une seule étape. [11]

## 3. Voies de synthèse :

L'architecture des IPN correspond à l'assemblage de polymères réticulés dont l'un des deux est synthétisé en présence de l'autre.

Les deux voies de synthèses des IPN sont illustrées dans le schéma suivant :



(a) :synthèse in-situ

(b) :synthèse séquentielle

Figure I.6 : (a) : synthèse in-situ (b) : synthèse séquentielle.

### 4. Applications des IPN :

Un certain nombre de matériaux IPN commerciaux :

Pièces automobiles engrenages, pièces de pare-chocs automatique, les ceintures, les dents artificielles, les applications biomédicales, les matériaux intelligents, membranes de pervaporation. [12]

## VI. Les colorants: [20]

Les colorants sont des composés qui peuvent être naturels, organiques ou synthétiques : ils ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués. Les matières colorantes se caractérisent par leurs capacités à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible [400-700nm].

Selon la classification des colorants on s'intéresse en particulier par :

### 1. Colorants acides : [21]

Ce sont les colorants qui contiennent un groupe fonctionnel anionique. Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates et dans les glycols. Leurs pH varient entre 6 et 10. Ils sont qualifiés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales.

#### i. Le vert de malachite : [22]

Connu sous le nom « vert aniline » est largement utilisé dans l'industrie grâce à son efficacité élevée et de son faible coût, on le trouve généralement dans les produits aquatiques et l'eau de l'environnement.

C'est un colorant cationique toxique, il se présente sous forme de cristaux vert brillant soluble dans l'eau et l'alcool de couleur vert bleu. Il est également utilisé comme un colorant biologique.



Figure I.7: Vert de Malachite sous forme de poudre

### 2. Colorants basiques : [21]

Ce sont les colorants qui contiennent un groupe fonctionnel cationique. Ils sont solubles dans l'eau car ce sont des sels d'amines organiques et les alcools, Ils possèdent un fort

## ***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

pouvoir colorant, et des couleurs vives, mais généralement peu résistants aux rayonnements.

i. **Rose de Bengale :**

C'est un colorant de nature anionique, de couleur rouge ou rose, il s'agit d'un dérivé 4,5,6,7-tétrachloro 2', 4', 5', 7'-tétraïodo de la fluorescéine.

Ce colorant comporte un sel de sodium est couramment utilisé dans les gouttes des yeux pour colorer les cellules endommagées de la conjonctive et de la cornée et d'identifier ainsi les dommages à l'œil. [16]

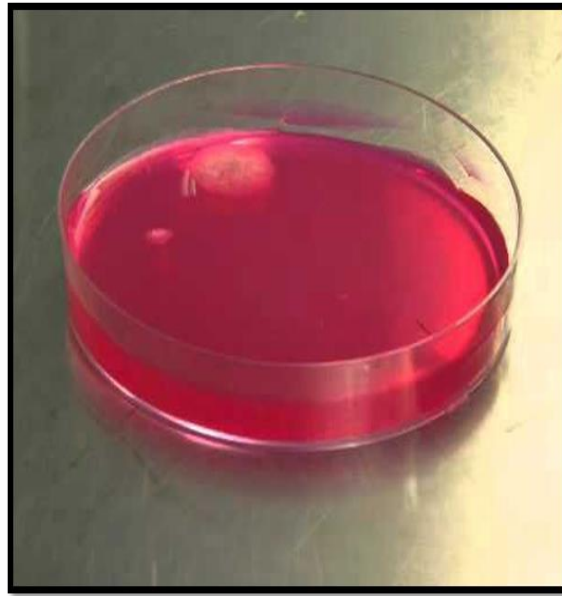


Figure I.8 : la solution du rose de Bengale

### **3. Impact sur l'environnement : [20]**

Le grand problème environnemental est défini dans les eaux résiduelles de l'industrie de textile, en proportionnel de leur grande utilisation dans la vie humaine et leur applications très répandues, les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique.

L'industrie textile rejette dans les cours d'eau, lors de divers processus de fabrication textile, une proportion importante des colorants (10 à 15%).

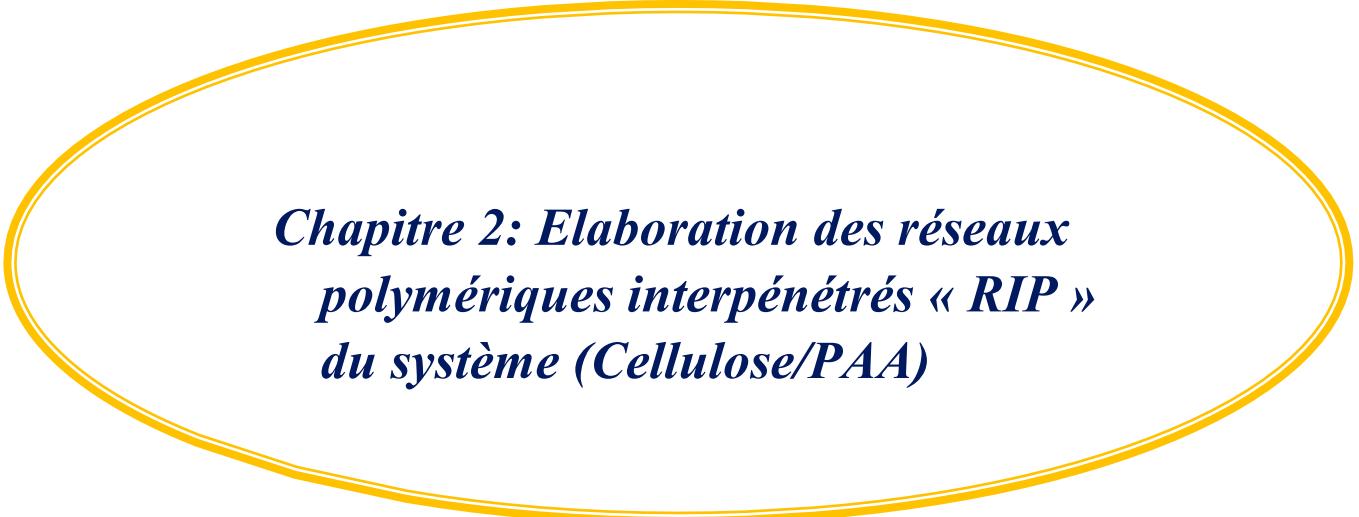
### **Références :**

- [1] Jean-François GÉRARD Professeur des Universités, Université de Lyon, INSA Lyon Président de la European Polymer Federation.
- [2] N. BOUCHIKHI, Thèse de doctorat, option Chimie et Physico-chimie Macromoléculaire; département de chimie, UABB Tlemcen, Juin 2014.
- [3] P. WEISS, Société Francophone de biomatériaux dentaire, 2009-2010.
- [4] Techno-Science.net, « Les polymères, structure et propriétés, 2005.
- [5] M.F Yves Granou, chimie et physico-chimie des polymères, 3ème édition.
- [6] Rempp et al : cours de formation permanente sur la synthèse des polymères, p18-21 (2001).
- [7] Concept émergents en analyse et application des hydrogels édités par Sutapa Biswas Majee, 24aout2016.
- [8] M. BRADAI, thèse de doctorat, Université d'Oran, (2018).
- [9] S. BOUZID, Thèse de master, Université de Tlemcen, (2016).
- [10] LH Sperling et R. Hu, « Interpenetrating polymère networks », in Polymer Blends Handbook, LA Utracki, Ed., Pp. 417–447, Springer, Dordrecht, Pays-Bas, 2003
- [11] L. Ignat et A. Stanciu, « Polymères avancés: réseaux de polymères interpénétrés », dans Handbook of Polymer Blends and Composites, AK Kulshreshtha et C. Vasile, Eds., Vol. 3, pp. 275-280, Rapra Technology, 2003.
- [12] Sperling, L. H. (2004). Interpenetrating Polymer Networks. Encyclopedia of Polymer Science and Technology.
- [13] O. BIGANSKA, Thèse de doctorat, ECOLE DES MINES DE PARIS, Collège doctoral, (2002).
- [14] D. BENDAHO, Thèse de doctorat, Université de BRETAGNE-SUD, (2015).
- [15] F. Chambon, Diplôme de Doctorat, Université de LYON, (2011).
- [16] [en.wikipedia.org/wiki/Rose\\_Bengale](https://en.wikipedia.org/wiki/Rose_Bengale), (mot clef: le Rose de Bengale).
- [17] G. MIQUELARD-GARNIER, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2007).

## ***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

---

- [18] W. GHORZI, Thèse de master, Université de Tlemcen, (2014).
- [19] C. CUISSINAT, Thèse de doctorat, « Etude des mécanismes et gonflement et dissolution des fibres de cellulose native », Ecole Supérieure des Mines de Paris, 2006.Français. Pastel-00002729
- [20] A. BENAÏSSA épouse KACEM CHAOUICHE. Thèse de Doctorat, Département de Chimie Industrielle, Université Mentouri Constantine,2010/2011.
- [21] Md.IBRAHIM H. Monda, Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels, University of Rajshahi Bangladesh, 2018.
- [22] S. HAMEL, Mémoire de master, Université de Tlemcen, (2016).



***Chapitre 2: Elaboration des réseaux  
polymériques interpénétrés « RIP »  
du système (Cellulose/PAA)***

# **CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

---

## **I. Introduction:**

Durant les dernières années, les matériaux à base de la cellulose (qui est une macromolécule naturelle très abondante) ont pris une grande importance dans divers domaines de la vie courante.

Dans ce chapitre, on présente la méthodologie pour l'élaboration des réseaux de polymères interpénétrés (RIP ou IPN) à base d'un polymère naturel « la Cellulose » et le polymère synthétique hydrophile et biocompatible le poly(acide-acrylique) et étudier leurs propriétés en présence des solutions d'eau colorées.

La caractérisation de ces matériaux se fait par les techniques d'analyses suivantes : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la spectroscopie Ultra-Violet-Visible.

## **II. Matériaux et méthode d'élaboration des réseaux interpénétrés :**

Notre étude est basée sur l'élaboration des pastilles à partir d'un polymère naturel, biodégradable qui est la Cellulose en présence d'une solution réactive à base du monomère d'acide acrylique pour obtenir un nouveau matériau de type réseau de polymère interpénétré (RIP ou IPN en anglais), avec des propriétés physico-chimiques spécifiques et plus intéressantes que les produits pris séparément.

### **1. Matériaux :**

#### **a. Monomère et réactifs utilisés :**

La solution réactive utilisée pour obtenir un réseau interpénétré de polymères (RIP), est constituée du monomère d'Acide Acrylique choisi pour notre étude pour ses propriétés intéressantes (à 99% en masse), d'un agent réticulant : l'1.6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA à 0.5% en masse) et le photo-amorceur le Darocur 1173 (à 0.5% en masse).

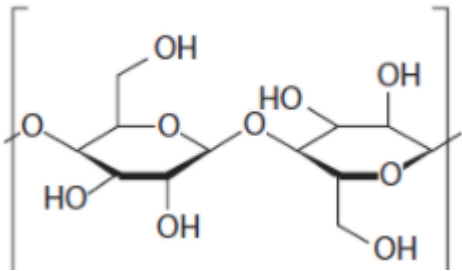
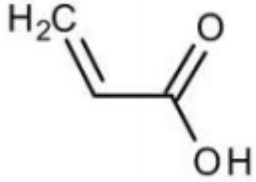
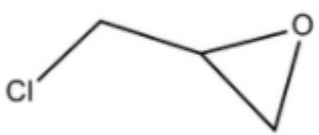
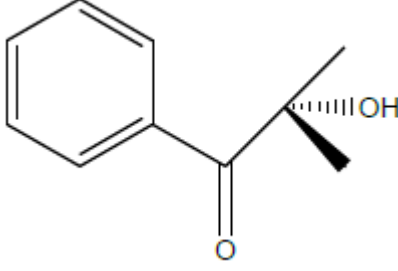
Le gel de cellulose préparé est mis dans cette solution réactive pour obtenir un RIP.

#### **b. Gel de Cellulose :**

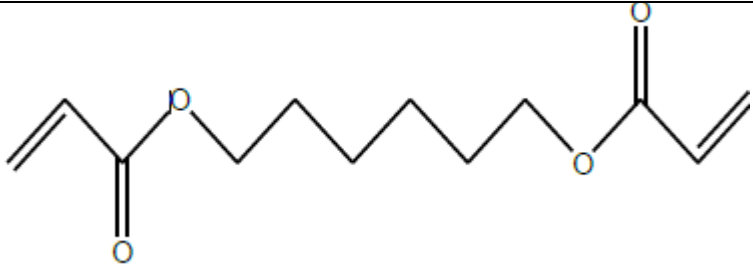
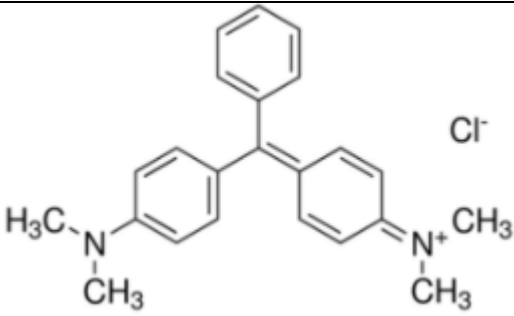
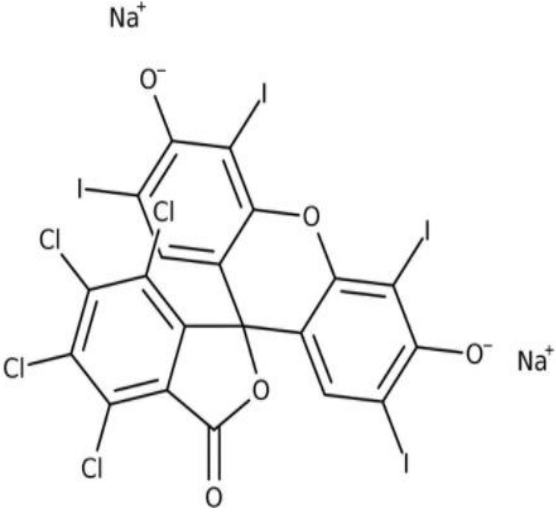
## **CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

En raison de sa son caractère biodégradable (respectueux de l'environnement), le choix s'est porté sur l'élaboration d'un Gel à base de la Cellulose.

On commence tout d'abord, par préparer la solution réactive de la cellulose avec une base forte de NaOH, après homogénéisation de la solution (par agitateur) on rajoute un agent réticulant en l'occurrence l'Épichlorohydrine (ECH) pour obtenir à la fin un gel.

<i>Composant</i>	<i>Structure chimique</i>
<b>Cellulose</b>	
<b>Acide Acrylique</b>	
<b>Épichlorohydrine (ECH)</b>	
<b>Darocur1173</b>	

**CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX  
POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU  
SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

<p><b>1.6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)</b></p>	
<p><b>Vert de malachite</b></p>	
<p><b>Rose de Bengale</b></p>	

Le Tableau II.1 : représente les structures chimiques des composés utilisés.

## **CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

---

### **2. Méthode de Photo-Polymérisation par Rayons UV :**

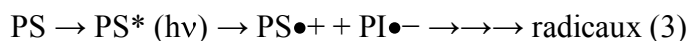
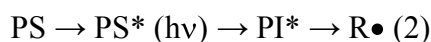
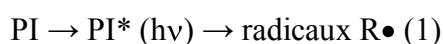
#### **a. Principe :**

La photo-polymérisation est définie par la transformation d'un monomère en polymère sous l'irradiation d'une source lumineuse.

Parmi les avantages de cette technique, et la plus importante c'est la réduction de la production des produits polluant l'environnement, ainsi qu'une faible consommation électrique et de faibles besoins énergétiques avec un fonctionnement à basse température et aucune libération de composés organiques volatils.

Le principe de la photo-polymérisation consiste d'une lampe UV et un photo-initiateur qui doit absorber dans le même domaine que les UV émis par la lampe. Ce photo-initiateur a le pouvoir de générer des radicaux qui pourront déclencher la polymérisation.

La réticulation se produira pendant la polymérisation par irradiation UV ce qui résulte le mécanisme de la polymérisation radicalaire : Ce système contient au moins un photo-initiateur qui a pour rôle d'absorber la lumière UV. Lors de l'excitation, le photo-initiateur (PS) ou/et photo-sensibilisateur (PI) devient excité (PI\*) et génère un radical R•, soit directement par clivage, soit en présence d'un donneur d'électron/d'hydrogène. Lorsque le photo-initiateur (PI) est utilisé et excité, l'excitation doit passer de PS\* à PI par énergie (2), ou transfert d'électrons (3). Le même R est formé ou de nouveaux radicaux sont créés respectivement. [1]



#### **b. Les constituants du dispositif utilisé :**

Dans notre étude, le dispositif utilisé pour la formation des réseaux polymériques est représenté sur la figure 1.

## **CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

---

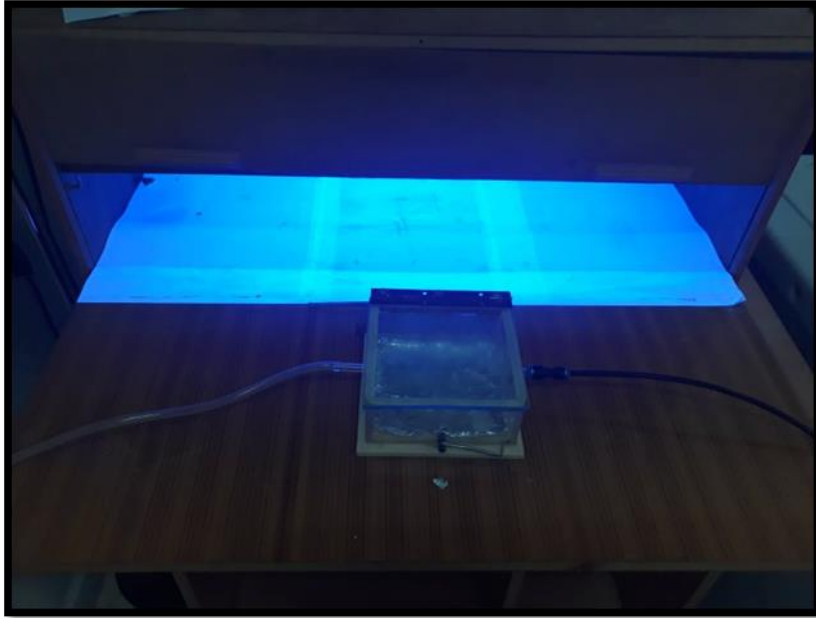


Figure II.1 : Dispositif de la photo-polymérisation sous rayonnement UV

- **La source lumineuse :** c'est l'élément principe du dispositif, elle est constituée d'une lampe UV de type « Philips TL08 » d'une longueur d'onde spécifique  $\lambda = 365\text{nm}$  et une intensité  $I_0 = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ . Ce qui nécessite et par précaution la présence de la porte coulissante qu'on peut la fermer afin d'éviter l'émission des radiations à l'extérieur lors de la polymérisation. [2]
- **La chambre de polymérisation (réactionnelle) :** cette chambre est constituée de plusieurs détails, parmi eux, cette dernière est sous forme d'un boîtier en verre recouvert d'une autre plaque en verre. Dans le cas de notre polymérisation radicalaire étant sensible à la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel, il est nécessaire de faire circuler dans la chambre un flux d'azote gazeux qui est un milieu inerte afin d'éviter les interactions. [3]

## **CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**



Figure II.2 : la chambre réactionnelle.

- **Moule en téflon :** C'est un porte échantillon en téflon qui nous donne la forme voulue (forme d'une pastille). Il est constitué de deux parties : l'une pleine et l'autre percée d'un trou qui résulte un une pastille de 27 mm de diamètre et une épaisseur environ 2mm. [3]

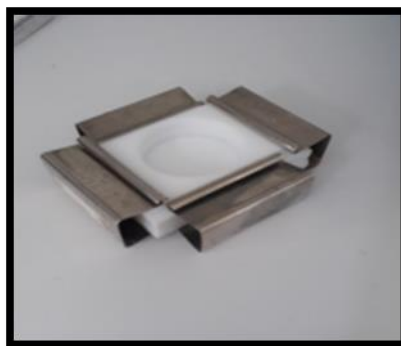


Figure II.3 : Moule en téflon utilisé.

### **III. Elaboration des réseaux polymériques et réseaux de polymères interpénétrés :**

Parmi, les premières étapes de cette étude c'est la préparation des solutions réactives.

Notre étude est établie sur la combinaison de deux polymères : Un polymère naturel « cellulose » et un polymère synthétique « polyacide acrylique ».

L'obtention de ces polymères à partir d'une solution réactive qui se compose de diverses quantités du monomère, l'agent réticulant et le photo-amorceur. [4]

## ***CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)***

---

### **1. Elaboration des pastilles (ou gels) de cellulose :**

Pour l'élaboration de notre réseau de cellulose, nous avons suivi les étapes suivantes :

On prend une quantité donnée de la cellulose sous forme de poudre avec un certain pourcentage de la base NaOH (18%). Cette solution est placée dans un agitateur pour homogénéiser les constituants de la solution pendant 24 heures.

Après avoir obtenu la solution, on rajoute l'agent réticulant Épichlorohydrine (ECH) avec des pourcentages différents [8% 16% 24% et 32%], on obtiendra quatre (4) solutions placées dans un agitateur magnétique multiposte pendant plus de 12 Heures.



Figure II.4 : représentation du multiposte.

On procède au Lavage avec de l'eau distillée jusqu'à un pH d'environ 7 suivi de 4 à 5 lavages successives.

## **CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**



Figure II.5 : Manipulation de séchage.

Le séchage s'effectue dans l'étuve à 70°C pendant 48 heures.

Nous avons obtenu les pastilles suivantes :

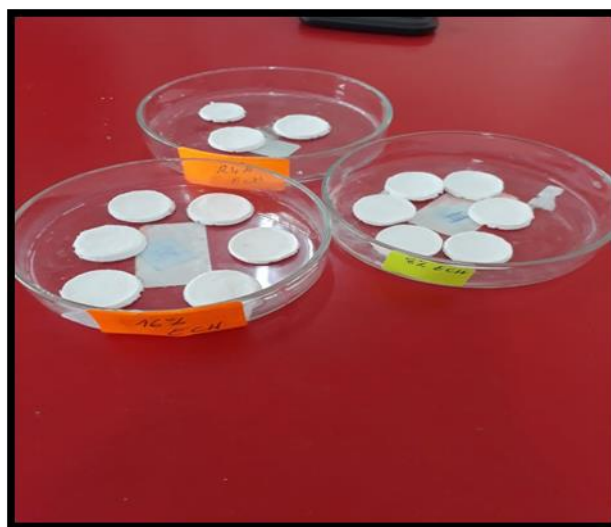


Figure II.6 : les pastilles (gels) de cellulose de différents (%) d'ECH.

### **2. Elaboration du Réseau de Polymère Interpénétré (RIP ou IPN) (cellulose/PAA) :**

On prépare une solution réactive à partir du monomère « Acide Acrylique » à 99%, en masse, de l'agent réticulant « Darocur » à 0.5% en masse et le photo-amorceur « HDDA » à 0.5% en masse : la solution ainsi préparée est placée dans un vibreur pendant plus de 12 heures.

## ***CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)***

On fait alors immerger la pastille de la cellulose dans la solution réactive de l'acide acrylique qu'on laisse pendant un temps d'environ 6 minutes (jusqu'à 10 minutes).

Après on procède à la photo polymérisation sous UV du système 'Gel de cellulose gonflé dans la solution réactive de poly (acide acrylique)', on obtient alors les pastilles de RIP (ou IPN) suivantes :



Figure II.7 : Les réseaux interpénétrés RIP (ou IPN de Cellulose/PAA).

### **3. Préparation des solutions colorées :**

a. La solution mère du colorant « vert de malachite » :

Le vert de malachite c'est un colorant cationique choisi dans notre étude. On utilise une concentration  $c=0.05\text{mg/ml}$  pour préparer une solution mère d'eau colorée par dissolution de 5mg dans une fiole de 100ml d'eau distillée ; après agitation on obtient une solution aqueuse colorée homogène de couleur vert bleu.



Figure II.8 : Solution mère du vert de malachite.

## CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)

b. La solution mère du colorant « Rose Bengale » :  
C'est un colorant anionique de concentration  $c=0.05\text{mg/ml}$  ; la solution mère est préparée par dissolution de 2.5mg dans une fiole de 50mL d'eau distillée.

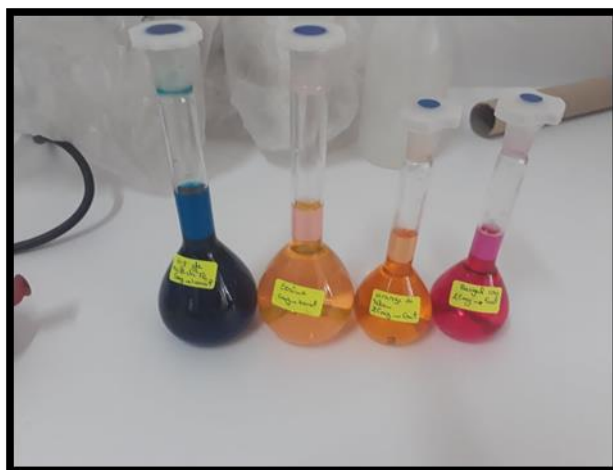


Figure II.9 : Solution mère du Rose Bengale.

### IV. Techniques Expérimentales:

#### 1) Dispositif spectrométrique infrarouge FTIR:

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse simple à suivre et très riche car elle permet la mesure d'un grand nombre d'espèces. Cette technique repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge liée à des transitions entre les différents états rotationnels et vibrationnels de la molécule.

Le principe de l'IRTF repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson représenté sur la figure suivante :

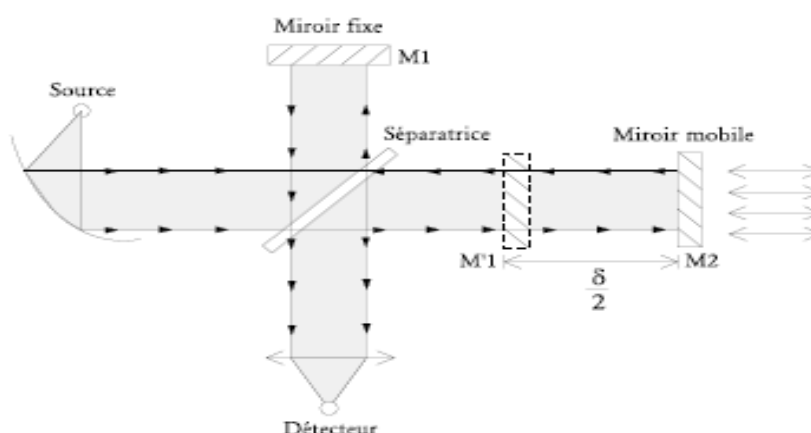


Figure II.10 : Schéma représentatif de l'Interféromètre de Michelson.

## **CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

Dans notre étude, l'analyse des échantillons obtenus est effectué à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de type « Agilent Cary 640 FTIR à ATR ». Ce spectromètre permet d'effectuer des mesures entre 400 et 4000  $cm^{-1}$  à une température ambiante

Lorsque le faisceau lumineux IR traverse notre échantillon, une partie de la lumière est absorbé. C'est grâce à cette absorption que nous allons pouvoir déceler la présence de groupements d'atomes caractéristiques.



Figure II.11 : Dispositif du spectromètre FTIR à ATR (Agilent Cary 400)

### **2) Dispositif Spectroscopique UV-visible :**

L'analyse par la spectroscopie d'absorption UV-visible qui repose sur la transition des électrons de valence qui passent de l'état fondamental à l'état excité après l'absorption d'un photon dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultra-violet (200nm-400nm), du visible (400nm -750nm), et du proche Infrarouge (750nm-1400nm). Cette transition est suivie d'une énergie assez forte qui correspond aux longueurs d'onde UV-visible. [5]

Cet appareil se caractérise par l'analyse des échantillons le plus souvent en solution, qui est le cas de notre étude, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Pour ce faire, il faut balayer un intervalle de longueurs d'onde afin d'avoir la longueur d'onde maximale  $\lambda_{max}$ , suivie d'une référence afin d'analyser l'échantillon désiré[6]. Le spectre obtenu est représenté sous la forme de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, ou bien sous la forme du coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde. [7]

## **CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-Visible du type « SPECORD 200 PLUS-Analytik Jena », qui comporte une source de lumière, un monochromateur et un détecteur. [8]



Figure II.12 : Spectromètre UV Visible « SPECORD 200 PLUS-Analytik Jena »

### **V. Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR) :**

On présente les spectres des gels de cellulose pour les différents taux d'Épichlorohydrine et les réseaux de polymères interpénétrés correspondants

Le spectre FTIR de la cellulose et IPN 8% :

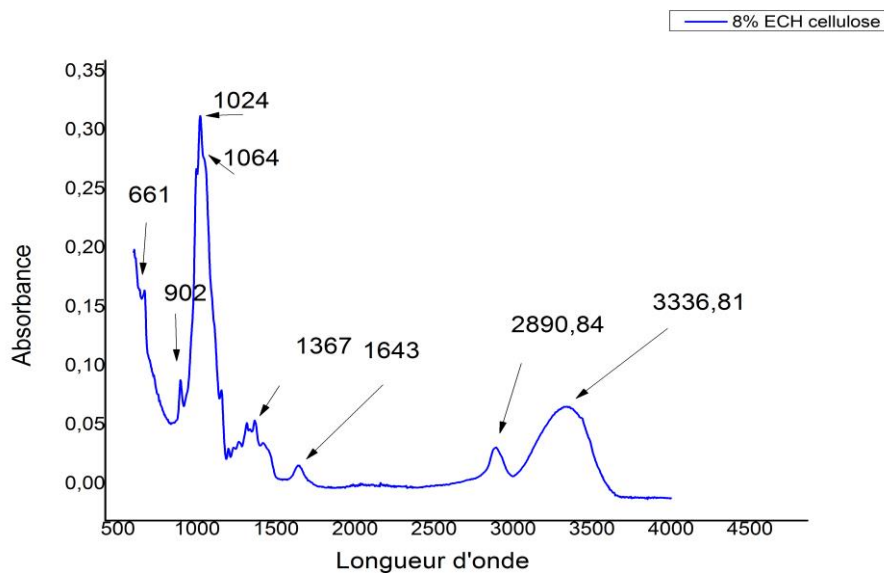


Figure II.13 : Spectre FTIR de la cellulose 8% d'ECH.

## **CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

---

Le spectre IRTF de la cellulose avec 8%ECH est représenté sur la figure13 se caractérise par les bandes suivantes : [9]

- La bande  $3336\text{cm}^{-1}$  caractéristique à la vibration d'élongation de la liaison O-H des fonctions alcools de la cellulose.
- La bande d'absorption situé à  $2890\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongations des liaisons  $C-H$  et  $CH_2$ .
- Les bandes [ $897-1367\text{cm}^{-1}$ ] correspond à l'étirement des liaisons C-O-C de la cellulose.
- La bande situé à  $1643\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'élongation de la liaison des hydroxyles O-H de l'eau absorbée.
- La bande  $1367\text{cm}^{-1}$  est attribué à la vibration de déformation symétrique des liaisons C-H dans le plan des polysaccharides.
- La bande  $1064\text{cm}^{-1}$  vibration d'élongation antisymétrique de la liaison glycosidique C-C dans la cellulose.
- La bande  $1024\text{cm}^{-1}$  de forte intensité qui représente les vibrations d'élongations de groupement éthers C-O-C de la cellulose.[10]
- Le bande centré  $902\text{cm}^{-1}$  est affecté aux vibrations de déformation de la cellulose.
- La bande  $889\text{cm}^{-1}$  caractéristique des liaisons  $\beta$  de la cellulose.
- Enfin, la bande détecté vers  $661\text{cm}^{-1}$  est due aux vibrations d'élongation de groupement O-H (out plane). (Reference des attributions)

## CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)

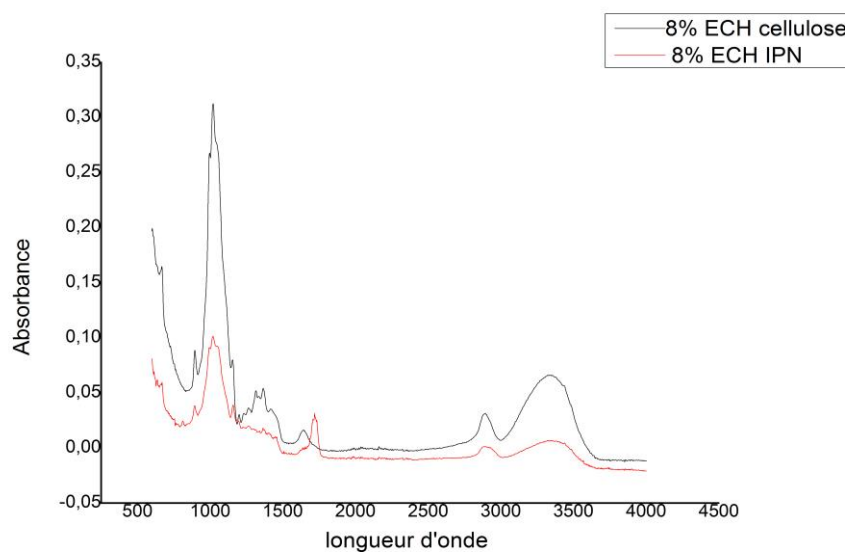


Figure II.14 : Spectre FTIR de la cellulose 8% d'ECH et IPN 8%

Le spectre IR de notre IPN 8% prend l'allure du spectre de la cellulose 8%, on remarque une faible diminution de l'intensité de certaines bandes caractéristiques : tels que la bande O-H vers  $3336\text{ cm}^{-1}$ , et la bande C-O vers  $1024\text{ cm}^{-1}$ .

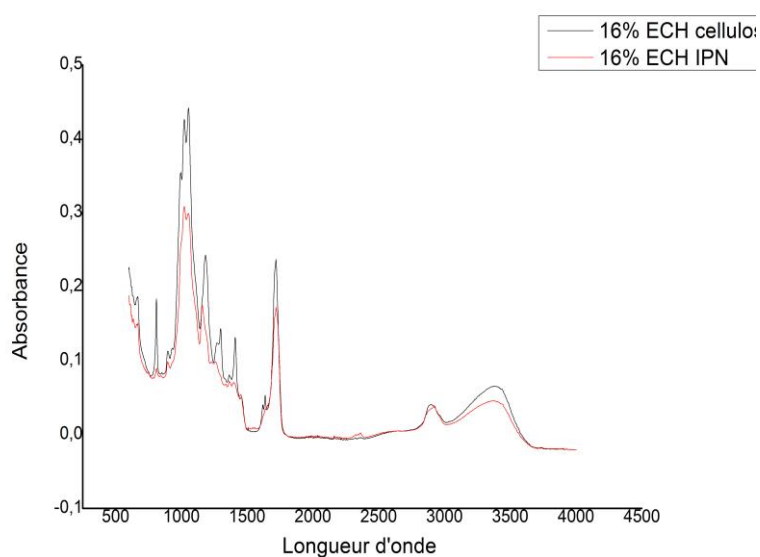


Figure II.15: Spectre FTIR de la cellulose 16% d'ECH et IPN 16%

## **CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

La même remarque ce qui concerne l'allure de spectre IPN 8% avec une augmentation de l'absorbance des bandes O-H, et C-O.

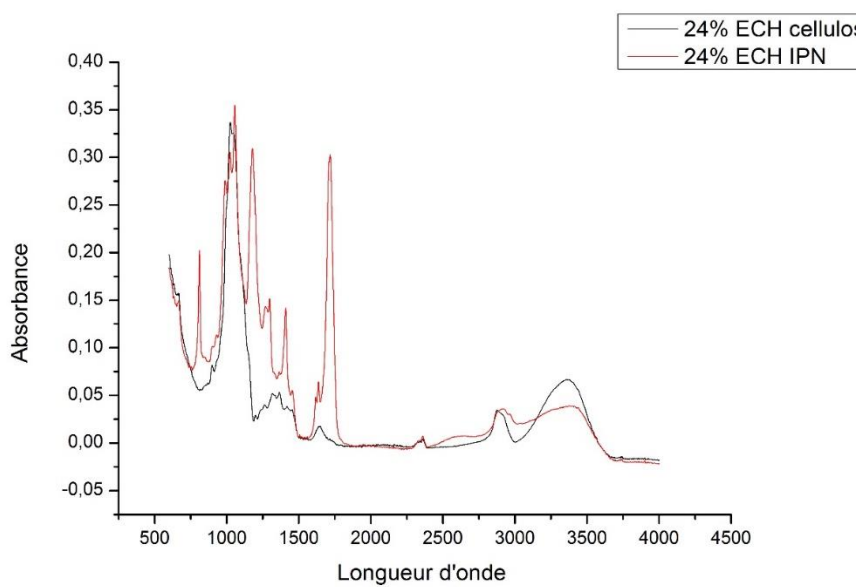


Figure II.16 : Spectre FTIR de la cellulose 24% d'ECH et IPN 24%

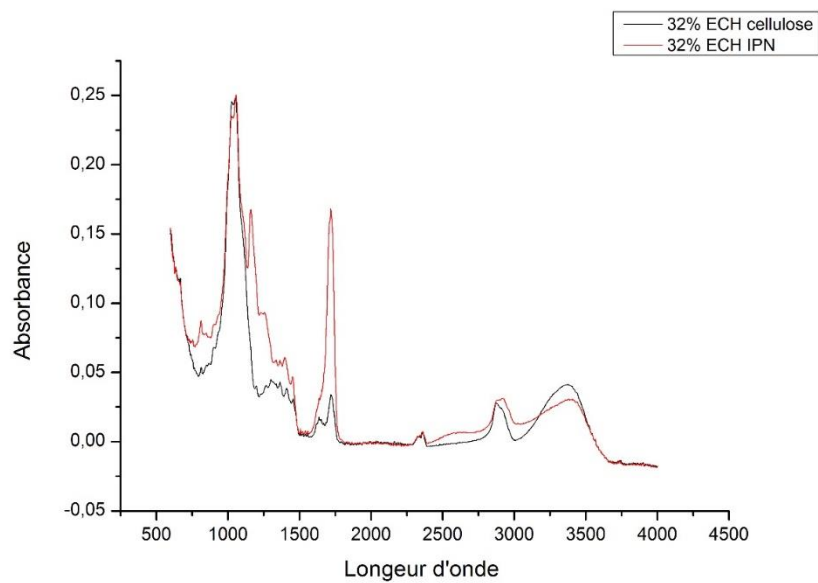


Figure II.17 : Spectre FTIR de la cellulose 32% d'ECH et IPN 32%.

## ***CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)***

---

Lorsque le pourcentage d'ECH augmente, on a une augmentation de l'absorbance dans les bandes O-H et C-O dans l'allure de l'IPN.


D'après les figures 14, 15, 16, 17, On remarque que l'intensité de la bande C-O augmente en augmentant le pourcentage d'ECH, les groupement O-H vont être liés avec la molécule d'ECH, ce qui résulte que les vibrations de C-O des extrémités (cellulose) vont être mise en évidence.

## ***CHAPITRE 2 : ELABORATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)***

---

### ***Références :***

- [1] M. A. TEHFE and al, Appl. Sci. 2013, 3, 490-514; doi:10.3390/app3020490.
- [2] W. HAMADOUCHE, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, (2018)
- [3] S. BOUZID, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, (2016)
- [4] F. MERZOUK, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, (2019)
- [5] A. GRATIEN, Thèse de doctorat, Université de Paris12-val de Marne, (2008)
- [6] S. HAMEL, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, (2016)
- [7] D. BENAOUA, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, (2016)
- [8] S. LARABI, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, (2017).
- [9] Z. BENKHELLAT et F. MELLAHI, Mémoire de Master, Université de Bejaia, (2018).
- [10] DALI YUCEF.B, BOUCHAOUR.T, MASCHKE.U, “Phase behavior of poly (n-butyl acrylate) and poly (2-ethylhexyl acrylate) in nematic liquid crystal E7, Macromolecular Symposia” 303 (1), (2011).



***Chapitre3: Caractérisation des  
réseaux polymériques  
interpénétrés « RIP » su système  
(Cellulose/PAA)***

# **CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

---

## **I. Introduction:**

En terme général, la plupart des activités humaines qui utilisent de l'eau conduisent à la production des eaux usées. Dont la grande majorité des eaux usées sont directement rejetées dans l'environnement, sans traitement adéquat, les déchets des industries textiles représentent à eux seuls un grand impact nocif pour l'environnement puisque les eaux rejetées sont le plus souvent colorés. [4]

En vue de contribuer à la décoloration des eaux usées, on présente dans ce chapitre un travail expérimental qui consiste à utiliser un matériau polymérique de type réseau de polymère interpénétré à base de cellulose et de poly(AA) pour la rétention de colorant dissous dans l'eau.

## **II. Etude du phénomène de gonflement et dégonflement de l'IPN (ou RIP) « Cellulose/PAA » :**

### **1) Gonflement des IPN's :**

#### **a. Description :**

Dans notre étude, l'hydrogel préparé par réticulation chimique. La réticulation est la réaction chimique qui consiste à former des réseaux de polymères à 3 dimensions à partir de monomères. Ces hydrogels se caractérisent par la formation des liaisons covalentes « liaisons fortes ». [6]

Lorsque l'hydrogel est immergé dans un milieu aqueux « l'eau », le réseau obtenu gonfle et prend du volume jusqu'à l'équilibre.

Le gonflement dans le milieu aqueux représente la propriété caractéristique des hydrogels. La capacité de gonflement c'est-à-dire la rétention d'eau est possible grâce à la présence de groupements hydrophiles. [1]

#### **b. Démarche expérimentale suivie :**

La démarche expérimentale suivie est l'étude du gonflement selon les étapes :

- Tout d'abord, on note la masse initiale de la pastille d'IPN (sèche avant le gonflement).
- Ensuite, on immerge la pastille dans un bécher qui contient une quantité du solvant suffisante, afin d'incorporer la pastille entière pour avoir une bonne absorption du solvant utilisé.

### **CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

- La cinétique du gonflement est effectuée en procédant à la pesée de l'échantillon à chaque instant : on commence par faire des mesures tous les 5 minutes puis tous les 10 minutes après tous les 15 minutes ceci durant les 2 à 3 heures du début de gonflement ; plus la durée augmente plus l'intervalle augmente (1 ou 2 heures) jusqu'à un certain moment où la capacité de gonflement devient maximum ce qui résulte une pastille gonflée avec un volume stable et en équilibre avec le solvant (saturation).
- Après avoir terminé la cinétique, on peut tracer les courbes qui représentent les cinétiques de gonflement des réseaux à chaque pourcentage du ECH (c'est-à-dire le taux de gonflement en fonction du temps) du solvant choisi (eau distillée ou bien les solutions colorées).

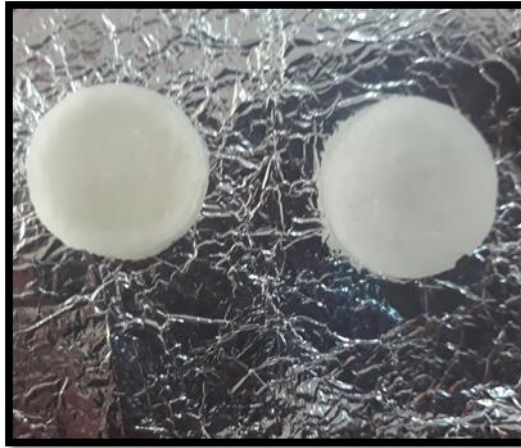


Figure III 1 : l'état de la pastille avant et après le gonflement.

Les études de gonflement ont été menées pour étudier le comportement de notre pastille IPN dans des solutions contenant (eau distillée ou eau colorées) avec le temps.

Cette étude est caractérisée par le taux de gonflement (en terme de pourcentages) est suivant la formule suivante : [5]

$$\tau = \left( \frac{m_t - m_i}{m_i} \right) * 100 \quad (I.1)$$

Où  $m_t$  est la masse à l'instant « t » (à l'état gonflé) et  $m_i$  est la masse à l'état initial (sèche).

# CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)

2) Le phénomène inverse : Le dégonflement :

Le principe du suivi du phénomène du dégonflement est simple :

On prend la pastille gonflée auparavant, et on la met dans la balance électronique à l'air libre et à température ambiante, on mesure alors directement sur la balance, à des instant précis la variation de la masse qui diminue et on observe la variation du volume lors de l'évaporation du solvant utilisé.

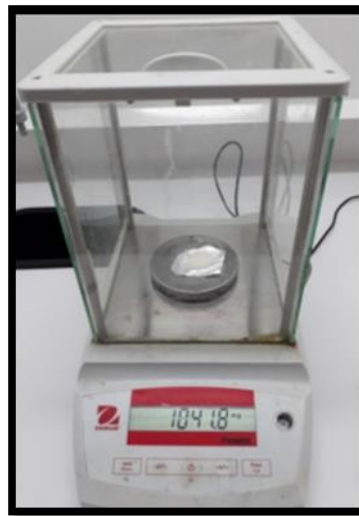
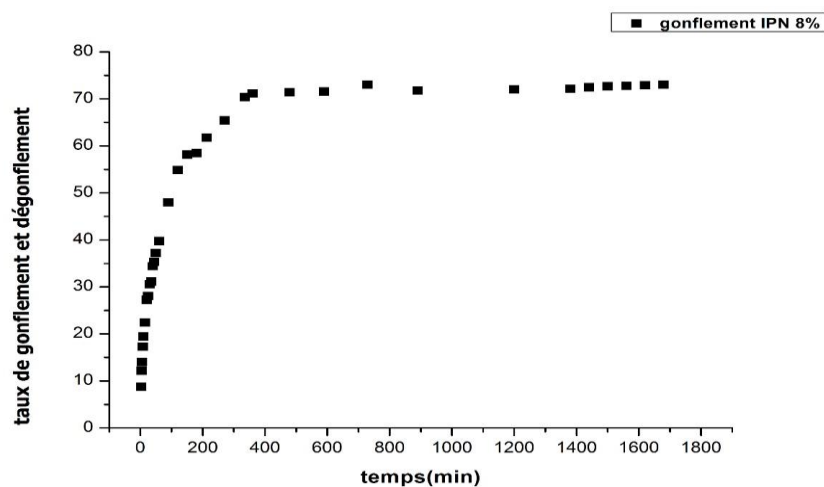


Figure III.2 : principe du dégonflement de l'IPN.

3) Interprétation des résultats obtenus :

Dans cette partie, on s'intéresse aux résultats concernant l'étude de gonflement/dégonflement dans l'eau des IPN's avec 8% et 16%.



### **CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

Figure III.3 : cinétique de gonflement du réseau IPN 8%

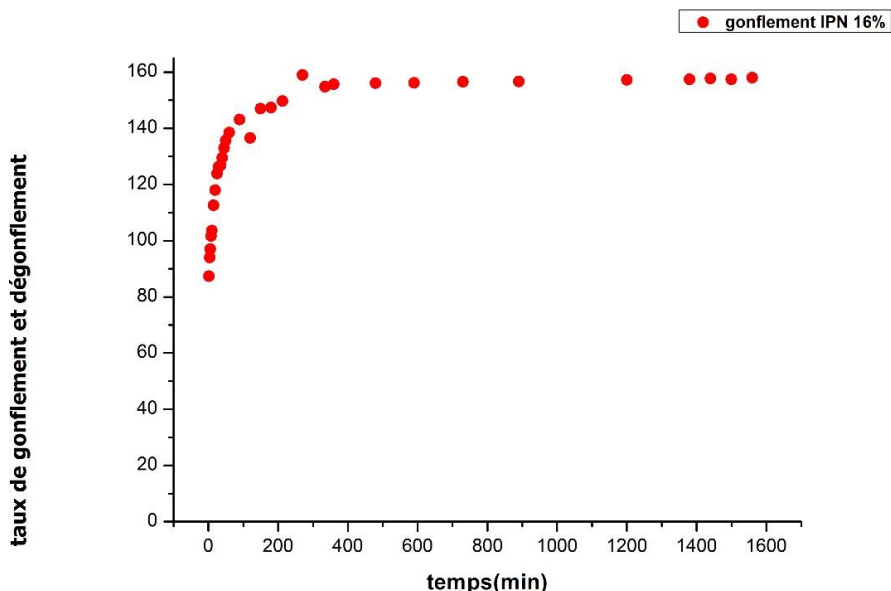


Figure III.4 : cinétique de gonflement du réseau IPN 16%.

Les figures 3 et 4 représentent la variation du taux de gonflement des IPN's préparés à deux différents pourcentages de l'agent réticulant ECH en fonction du temps.

Parmi, plusieurs facteurs qui influent sur le taux de gonflement, on s'intéresse à l'influence du taux de réticulation. Les figures pour les deux taux de réticulation montrent une augmentation remarquable du taux de gonflement ainsi que l'évolution du gonflement passe par deux étapes qui se caractérisent par des vitesses d'absorption différentes : la première qui montre une évolution rapide et la seconde est plus lente suite à un taux de gonflement constant (c'est-à-dire la pastille atteint le maximum d'absorption).

Un 2<sup>ème</sup> facteur lié au pourcentage de l'agent réticulant (ECH) peut expliquer l'augmentation du taux de gonflement : c'est le changement de l'architecture du gel de cellulose dû à la réaction de l'Épichlorohydrine avec les groupements OH latéraux qui formaient comme un écran empêchant le solvant l'eau (et par la suite le colorant) de se diffuser dans le matériau RIP (ou IPN).[10]

Le gonflement du réseau(Cellulose/PAA) 8% commence à gonfler au bout de 6 minutes le gonflement est visible à l'œil nu, il peut atteindre un gonflement maximal de 75%, au bout de 30 heures il y'a un état d'équilibre avec le solvant l'eau(saturation).

## **CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

Le réseau (Cellulose/PAA) à 16% d'ECH, atteint un taux de gonflement à l'équilibre de 160% au bout de 26 heures.

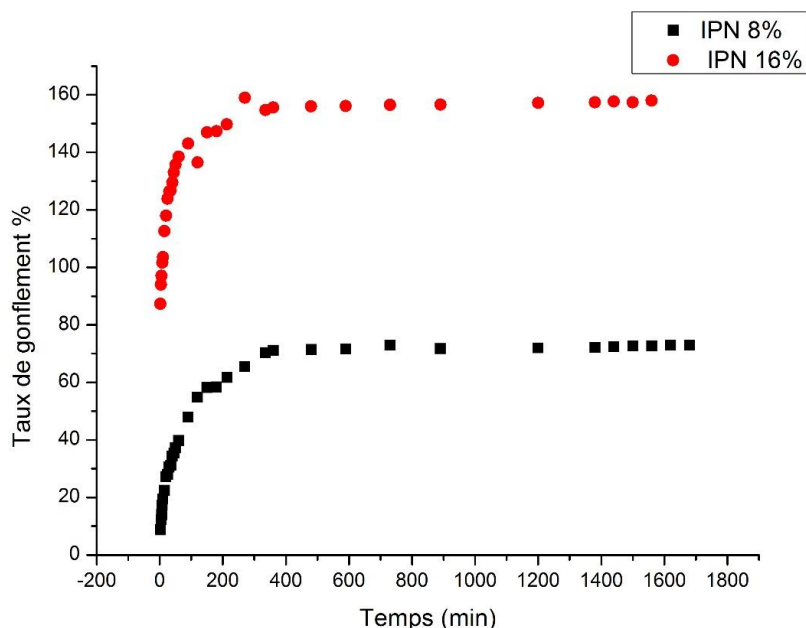


Figure III.5 : cinétique de gonflement des deux réseaux dans l'eau.

La figure 5 représente le taux de gonflement des deux réseaux IPN 8% et IPN 16% dans l'eau pour une période d'environ 48Heures.

Ce n'est pas le cas pour la cellulose linéaire car le grand nombre des fonctions O-H, prend la forme d'un réseau physique qui réduit la taille des pores ce qui empêche la pénétration de l'eau. [7]

### **III. Etude de la rétention du colorant par le réseau IPN (cellulose/PAA) :**

Afin d'étudier la capacité de rétention des colorants étudiés par le réseau (cellulose/PAA), nous réalisons des solutions mères de chaque colorant : Vert de Malachite, Rose de Bengale.

On commence par immerger l'IPN dans la solution colorée jusqu'à ce que le réseau atteigne son maximum de gonflement avec un volume élevé de la pastille et on peut suivre en même temps la cinétique d'absorption du colorant par le réseau IPN en fonction du temps à température ambiante.

### **CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

Cette étude peut être suivie par l'étude de la cinétique de dégonflement à l'air libre.

#### **1) Vert de Malachite :**

##### **a. Gonflement :**



Figure III.6 : Absorption et Rétention total du Vert de Malachite.

On remarque que d'après 48heures, pour le V.M et même pour le R.B lorsque le pourcentage de l'agent réticulant augmente la pastille retient plus le colorant c'est-à-dire une coloration de la pastille et en parallèle une décoloration totale de la solution avec une diminution de l'intensité de la concentration du colorant dans l'eau. (Figure5)

Pour la solution du V.M à 16%, il y'a une décoloration définitive contrairement aux taux de 24% et 32% où il y'a une décoloration partielle, ceci après 48heures.

IPN	La masse retenue Vert de malachite + eau (mg)	La masse retenue vert de malachite(mg)
16%	597.8	181.8
24%	1199.3	331
32%	1248.6	435.2

Tableau III.1 : La masse du V.M absorbé par le réseau (Cellulose/ PAA).

Après une certaine durée, le taux de gonflement atteint la valeur de saturation et la coloration de la pastille devient intense, démontrant un pouvoir de rétention maximum

### **CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

---

du colorant par l'IPN (Cellulose/PAA) ; ceci est confirmé par la mesure de la quantité de colorant retenu par la pastille. (Tableau1)

Il est à noter que la cinétique de gonflement a été étudiée que pour le cas de 8 %.

Le tableau 1 a été établi en mesurant les masses initiales (pastilles sèches) et les masses gonflées au maximum(saturation).

#### **b. Cinétique d'absorption :**

On peut suivre la cinétique d'absorption du colorant par l'IPN en suivant la bande d'absorption caractéristique du colorant utilisé (raie située dans la bande du Visible) et sa variation pendant la durée du gonflement.

Après avoir obtenue les solutions colorées ainsi que les IPN (cellulose/PAA). L'analyse par spectroscopie UV-Visible est réalisé ainsi :

En premier lieu, la solution mère du Vert de Malachite avec une concentration  $C=0.05\text{mg}$  est analysée avec le spectromètre UV Visible à  $t=0$  c'est-à-dire avant d'immerger la pastille avec le taux de réticulation « ECH 8% ».

En second lieu, on suit la cinétique du gonflement en fonction de l'absorbance ; après avoir incorporer la pastille à différents instants.

On remarque que le pic d'absorption de la bande caractéristique du vert de malachite située à 625nm, diminue au fur et à mesure que la cinétique de gonflement augmente. Après une durée assez lente (après environ 15jours) de la pastille dans la solution colorée on obtient une solution complètement décolorée (presque transparente), en parallèle on a une coloration totale de la pastille avec la couleur bleue qui caractérise la solution du vert de malachite.

## **CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

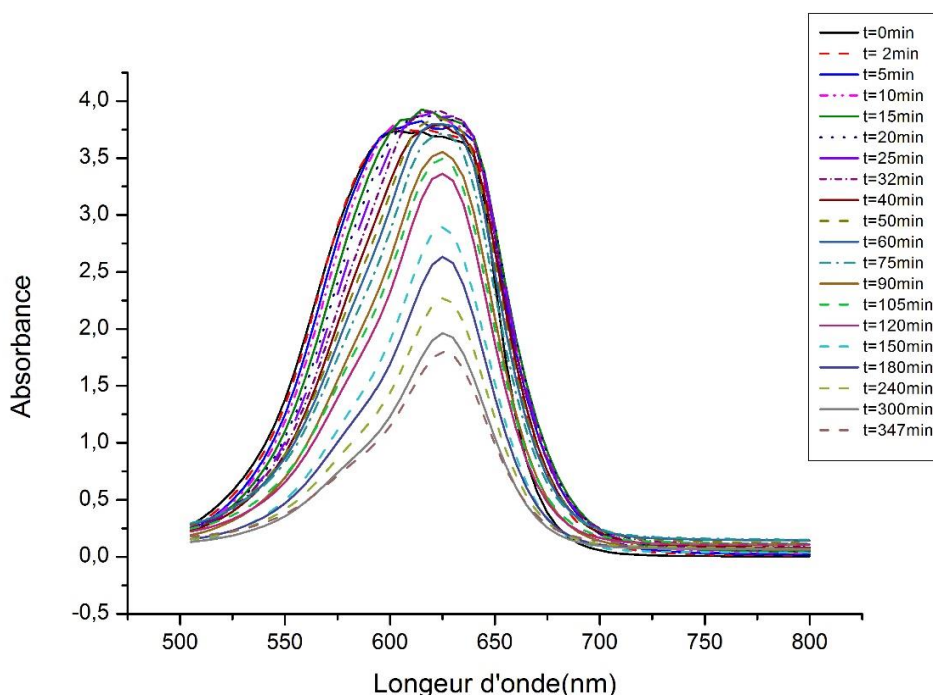


Figure III.7 : Spectre UV-Visible de la cinétique d'absorption du Vert de Malachite par l'IPN 8% en fonction du temps.

### **2) Rose de Bengale :**

On commence par incorporer les trois pastilles de différents pourcentages de l'agent réticulant (16% 24% 32%) dans des béchers qui contiennent la solution mère du Rose de Bengale d'une concentration  $c=0.05\text{mg/ml}$  et on suit la rétention du colorant et la quantité retenue par la pastille.

IPN	La masse retenue Rose de Bengale + eau (mg)	La masse retenue Rose de Bengale (mg)
16%	630.2	0.6
24%	1029	22.1
32%	1423.1	180.1

Tableau III.2 : La masse du R.B absorbé par le réseau (Cellulose/ PAA).

La solution du R.B a été décolorée et devient transparente dès le début pour les trois pourcentages % quand la pastille est immergée.

Le tableau II a été établi en mesurant les masses initiales (pastilles sèches) et les masses gonflées au maximum (saturation).

# CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)

## 3) Résultats et discussions :

D'après les tableaux III.1 et III.2, il y'a une légère différence entre les 2 colorants c'est-à-dire les quantités retenues par le Rose de Bengale sont un peu plus importante que dans le cas du Vert de Malachite ; sachant que le Rose de Bengale est un colorant anionique et le Vert de Malachite est un colorant cationique. On peut faire l'hypothèse que le gel (Cellulose/PAA) est capable de retenir les deux types de colorant.

Contrairement à un travail précédent (Mme.Merzouk Fadia Master Physique « Etude expérimentale et conformationnelle d'un hydrogel à base de cellulose: Application à la dépollution des eaux usées par un colorant », Université de Tlemcen, 2019) où il a été montré une rétention préférentielle du gel (Cellulose/PHEMA) vis-à-vis du colorant cationique Vert de Malachite et alors que l'éosine et l'orange de telon ont montré une rétention plus faible. [9]

## IV. Mesure des paramètres de solubilité et la solubilité :

### 1) Paramètre de solubilité :

Dans notre étude, la méthode la plus simple pour calculé le paramètre de solubilité du réseau étudié est la méthode de FEDORS.

✚ Méthode de FEDORS : [2]

C'est la méthode la plus utilisé fréquemment grâce à sa simplicité et exige uniquement la connaissance de la structure chimique de la molécule, est basé sur les contributions de l'énergie de cohésion  $\Delta e_i$ , et le volume V de chaque atome ou groupe d'atomes. Pour les liquides de faibles poids moléculaire, le paramètre de solubilité, est donné par l'expression suivante :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i}} \quad (I.2)$$

Où :  $\Delta e_i$  : est l'énergie de cohésion.

$\Delta v_i$  : est le volume du composé.

✚ Acide Acrylique (AA) :

	Nombre de groupe	$\Delta e_i$ kj / mol	$\Delta v_i$ (cm <sup>3</sup> / mol)
-COOH-	1	27.6	28.5

**CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES RESEAUX  
POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU  
SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

=CH-	1	4.31	13.5
CH2	1	4.31	28.5
Total	3	36.22	70.5

$$\delta_{AA} = \sqrt{\frac{36220}{70.5}} = 22.67 J^{1/2} cm^{-3/2}$$

✚ 1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA) :

	Nombre de groupe	$\Delta e_i$ kj / mol	$\Delta v_i$ (cm <sup>3</sup> / mol)
CH2=	2	4.31	28.5
=C<H	2	4.31	13.5
O=C<O	2	18	18
-CH2-	6	4.94	16.1
Total	12	82.88	216.6

$$\delta_{HDDA} = \sqrt{\frac{82880}{216.6}} = 19.56 J^{1/2} cm^{-3/2}$$

✚ DAROCUR :

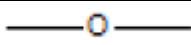
	Nombre de groupe	$\Delta e_i$ kj / mol	$\Delta v_i$ (cm <sup>3</sup> / mol)
Phényl	1	31.9	71.4
>C=O	1	17.4	1.8
>C<	1	1.47	-19.2
-CH3	2	4.7	33.5

### **CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

-OH	1	29.8	10
Total	6	89.99	140

$$\delta_{DAROCUR} = \sqrt{\frac{89990}{140}} = 25.35 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

✚ L'eau distillé H2O :

	Nombre de groupe	$\Delta e_i \text{ kJ / mol}$	$\Delta v_i \text{ (cm}^3 \text{ / mol)}$
	1	3.35	3.8
Total		3.35	3.8

$$\delta_{H_2O} = 29.7 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

Les résultats obtenus  $\delta_{AA}$ ,  $\delta_{HDDA}$ ,  $\delta_{DAROCUR}$  est à partir de l'équation (I.1)

Notre réseau est suivant la composition suivante : 99% monomère, 0.5% Agent réticulant, 0.5% photo amorceur, le calcul des paramètres de solubilité est le suivant :

$$\delta_{PAA} = \sqrt{\frac{(0.99\Delta e_{AA}) + (0.005\Delta e_{HDDA}) + (0.005\Delta e_{DAROCUR})}{(0.99\Delta v_{AA}) + (0.005\Delta v_{HDDA}) + (0.005\Delta v_{DAROCUR})}} =$$

$$\delta_{PAA} = 22.65 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

D'après la littérature la valeur du paramètre de solubilité de la cellulose est :

$$\delta_{cellulose} = 32.02 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2} \quad \delta_{ECH} = 22.5 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

$$\delta_{cel} = \sqrt{\%cellulose \cdot \delta_{cel}^2 + \%ECH \cdot \delta_{ECH}^2}$$

## **CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

$$\delta_{cel\ 8\%} = \sqrt{0.92.(32.02)^2 + 0.08.(22.5)^2} = 31.36\ J^{1/2}cm^{-3/2}$$

$$\delta_{cel\ 16\%} = \sqrt{0.84.(32.02)^2 + 0.16.(22.5)^2} = 30.69\ J^{1/2}cm^{-3/2}$$

$$\delta_{cel\ 24\%} = \sqrt{0.76.(32.02)^2 + 0.24.(22.5)^2} = 30.01\ J^{1/2}cm^{-3/2}$$

$$\delta_{cel\ 32\%} = \sqrt{0.68.(32.02)^2 + 0.32.(22.5)^2} = 29.31\ J^{1/2}cm^{-3/2}$$

Ainsi pour le calcul de la solubilité des IPN étudiées, on applique la formule approximative suivante :

$$\delta_{IPN} = \sqrt{\%cellulose \cdot \delta_{cel}^2 + \%AA \cdot \delta_{AA}^2}$$

Pour le cas de l'IPN 8% ECH :

$$\delta_{IPN\ 8\%} = \sqrt{0.9987.(31.36)^2 + 0.0024(22.67)^2} = 31.36\ J^{1/2}cm^{-3/2}$$

L'IPN 16% ECH:

$$\delta_{IPN\ 16\%} = \sqrt{0.2563.(30.69)^2 + 0.6367(22.67)^2} = 24.97\ J^{1/2}cm^{-3/2}$$

L'IPN 24% ECH:

$$\delta_{IPN\ 24\%} = \sqrt{0.2686(30.01)^2 + 0.7314(22.67)^2} = 24.86\ J^{1/2}cm^{-3/2}$$

L'IPN 32% ECH:

$$\delta_{IPN\ 32\%} = \sqrt{0.4047(29.31)^2 + 0.5838(22.67)^2} = 25.37\ J^{1/2}cm^{-3/2}$$

### **2) La solubilité :**

On parle de la solubilité lorsqu'un polymère est soluble ou miscible dans un solvant précis si la valeur est très faible c'est-à-dire proche du zéro ( $\delta \approx 0\ J^{1/2}cm^{-3/2}$ ) est définie par la relation suivante : [8]

$$S = (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (I.3)$$

## **CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

d'où :  $\delta_p$  : Paramètre de solubilité du polymère.

$\delta_s$  : Paramètre de solubilité du solvant.

Solubilité / Solvant	Eau
Cellulose	5.38
PAA	49.70
IPN 8%	2.76
IPN16%	22.37
IPN 24%	23.43
IPN 32%	42.64

Tableau III .3 : Calcul de la solubilité dans le solvant(eau).

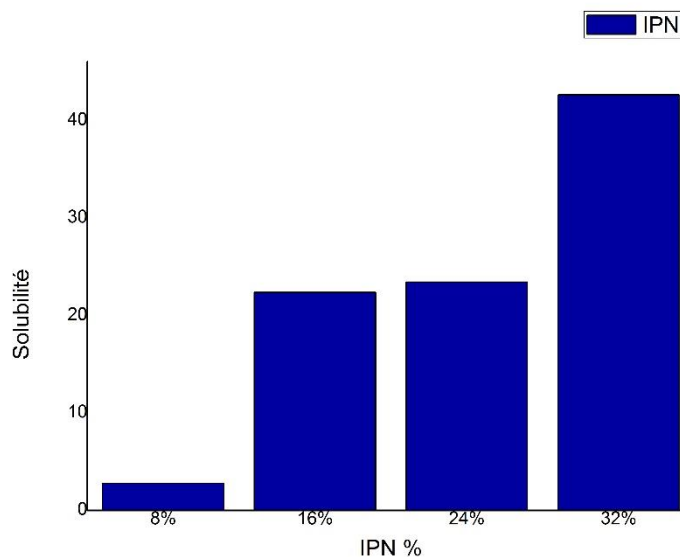


Figure III.8 : la solubilité des réseaux de polymères IPN (Cellulose/ PAA) de différents % d'ECH

D'après le calcul de la solubilité ainsi que l'histogramme donnée, On remarque que la solubilité est meilleure lorsque pour un pourcentage faible de (ECH) et une rétention rapide de colorant (décoloration visible) mais la quantité retenue est plus importante quand le pourcentage d'ECH augmente.

### CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)

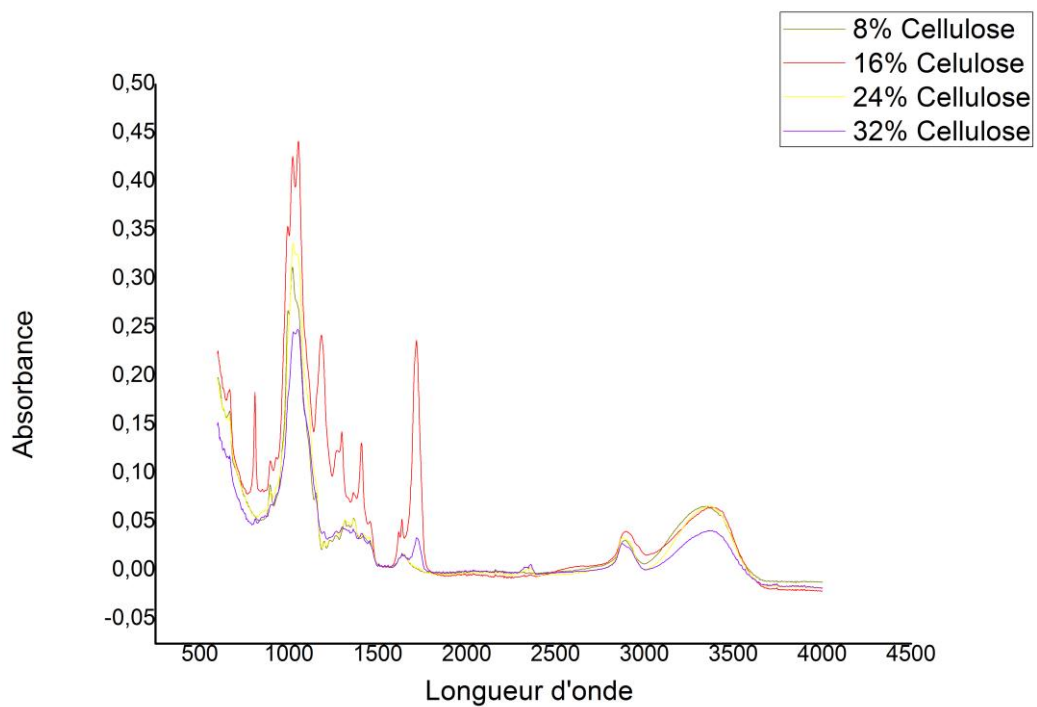
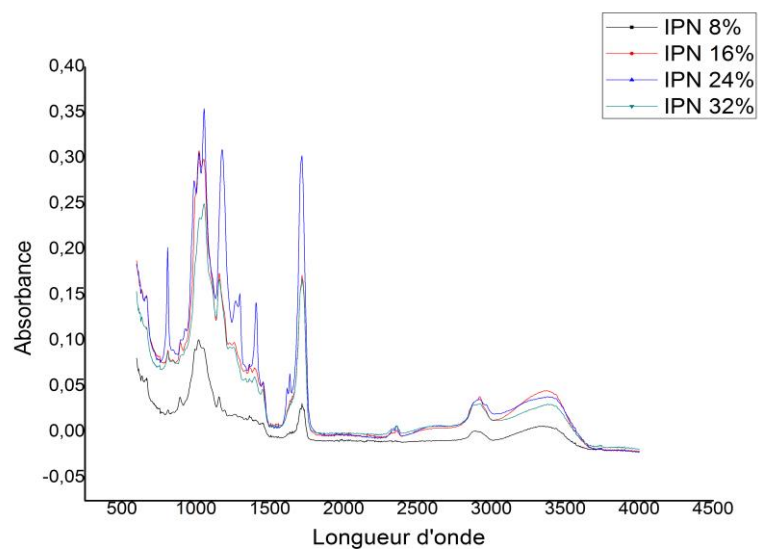


Figure III.9 : superposition des spectres FTIR (gel de cellulose) à différents pourcentages (ECH)



### ***CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)***

---

Figure III.10 : superposition des spectres FTIR des RIP (Cellulose/PAA) à différents pourcentages (ECH)

On peut expliquer ça par l'hypothèse que quand le taux d'ECH augmente l'écran formé (dans la cellulose) par les groupements OH diminue (l'ECH se lie aux OH), ce qui favorise l'augmentation de la rétention de colorant par augmentation de gonflement de l'IPN dans l'eau.

### **CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES RESEAUX POLYMERIQUES INTERPENETRE « RIP » DU SYSTEME (CELLULOSE/PAA)**

---

#### ***Références :***

- [1] M. BRADAI, Thèse de doctorat, Université d'ORAN, (2018)
- [2] F. BENYOUB, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, (2009)
- [3] S. BOUZID, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, (2016)
- [4] R. KESBI, Mémoire de Master En Hydraulique, Université de Tlemcen, (2016)
- [5] B. DALI YOUCEF, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2009)
- [6] K. BOUDRAA, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2010)
- [7] I.A. UDEOTOKA, R.M. DIMMICKA, L.D. WILSONA, J.V. HEADLEY,  
“Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorhydrine polymers in aqueous solution”, Carbohydrate Polymers 136 (329-340), (2016)
- [8] Y. BENDAHMA, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2019)
- [9] F. MERZOUK Mémoire de Master Physique, Université de Tlemcen, (2019)
- [10] CIOLACUA.D, RUDAZB.C, VASILESCUC.M, BUDTOVAB.T, “Physically and chemically cross-linked cellulose cryogels: Structure, properties and application for controlled release”, Carbohydrate Polymers 151 (2016) 392-400.



***Conclusion Générale***

## ***Conclusion ET perspectives:***

Dans le cadre du travail de ce master, on a synthétisé un nouveau matériau de type RIP (Réseaux Interpénétrés de Polymère ou IPN en anglais) à base d'un polymère naturel « Cellulose » hydrophobe et d'un polymère synthétique « Acide Acrylique » qui est hydrophile.

L'élaboration de ce nouveau matériau (RIP ou IPN) est constituée de deux étapes successives : la formation d'un gel de cellulose en présence de l'agent réticulant Épichlorohydrine (ECH à différents pourcentages, puis le gonflement de ce gel dans la solution réactive du polymère synthétique « polyacide Acrylique » qui contient l'agent réticulant (HDDA) et un photo-initiateur (DAROCUR). Le réseau RIP (Cellulose/ PAA) est obtenu alors par photo-polymérisation sous rayonnement UV.

La technique de Spectroscopie Infrarouge (FTIR) nous permet de voir la différence de structure de la cellulose et de l'IPN pour les différents pourcentages d'Épichlorohydrine formant le gel initial de cellulose et mettre en évidence les variations des bandes de vibrations du groupement C-O et O-H caractéristiques du gel de cellulose.

La caractérisation des réseaux de polymères interpénétrés RIP obtenues se fait par la technique de gonflement dans des solutions aqueuses colorées et non colorées.

Les résultats obtenus de la cinétique de gonflement des réseaux (cellulose/PAA) confirment l'influence de l'agent réticulant (ECH) (constituant le gel de cellulose) sur le taux de gonflement c'est-à-dire quand le taux de l'agent réticulant augmente il y a une augmentation sensible du taux de gonflement.

L'analyse par spectroscopie d'absorption UV-Visible de la solution colorée « Vert de Malachite » étudiée pour le cas de 8% ECH, montre que le RIP présente une bonne rétention du Vert de Malachite qui est un colorant cationique. Pour le reste des pourcentages dans le cas du Vert de Malachite et pour l'autre colorant Rose de Bengale nous avons relevé les masses initiales (pastilles sèches) et les masses gonflées au maximum (saturation) : les résultats montrent une bonne rétention du colorant que ce soit pour le cas du « Vert de Malachite » (tous les pourcentages) ou le « Rose de Bengale » qui est un colorant anionique ; ceci est confirmé par l'observation visuelle de la couleur intense des pastilles à l'état final.

On peut affirmer que notre matériau RIP (Cellulose/PAA) peut retenir les deux types de colorants. Contrairement à un travail précédent effectué (Mme. Merzouk Fadia Master en Physique « Etude expérimentale et conformationnelle d'un hydrogel à base de cellulose: Application à la dépollution des eaux usées par un colorant », Université de Tlemcen, 2019) à base d'un gel de cellulose où il a été montré une rétention préférentielle de ce gel (Cellulose/PHEMA) vis-à-vis du colorant cationique Vert de Malachite, alors que l'éosine et l'orange de telon ont montré une rétention beaucoup plus faible.

Ces résultats peuvent être confirmés par une modélisation moléculaire.

Le travail effectué est d'aspect fondamental : élaboration et caractérisation d'un nouveau matériau RIP à base de cellulose et polyacide acrylique, mais peut avoir un aspect appliqué pour son utilisation dans la dépollution des eaux usées colorées.

## Résumé:

Dans ce travail, on présente l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau matériau de type réseau interpénétré à base d'un polymère naturel « cellulose » et un polymère synthétique hydrophile « poly- (Acide Acrylique), ce réseau IPN est polymérisé par photo-polymérisation UV en présence de l'agent réticulant (HDDA) et d'un photo amorceur (Darocur). Ce travail d'aspect fondamental peut avoir une application pratique dans le domaine de traitement des eaux usées (colorées). Le phénomène de gonflement des IPN's dans l'eau distillée et dans les solutions d'eau colorées, est étudié en fonction du type de colorant (cationique « Vert de Malachite ») et (anionique « Rose de Bengale »). L'exploitation expérimentale des résultats obtenus montre une bonne rétention de ces deux types de colorant par l'IPN élaboré.

## Abstract:

In this work, we present the elaboration and characterization of a new type material an interpenetrating network based on a natural polymer "cellulose" and a hydrophilic synthetic polymer "poly- (Acrylic Acid)", this IPN network is polymerized by UV photo-polymerization in the presence of the crosslinking agent (HDDA) and a photo initiator (Darocur). This work of fundamental aspect can have a practical application in the field of wastewater treatment (colored). The phenomenon of swelling of IPN's in distilled water and in colored water solutions is studied according to the type of dye (cationic " Malachite Green) and (anionic " Rose of Bengal "). The experimental exploitation of the results obtained shows a good retention of these two types of dyes by the IPN elaborated.

## خلاصة:

في هذا العمل نقدم تطوير وتوصيف مادة جديدة من نوع شبكة متداخلة تعتمد على البوليمر الطبيعي "سليولوز" والبوليمر الاصطناعي محب للماء "بولي (حمض اكريليك)" هذه الشبكة IPN مبلعمة بواسطة بلمرة ضوئية للأشعة فوق البنفسجية في وجود عامل التشابك ومؤشر ضوئي. يمكن أن يكون لهذا العمل الأساسي تطبيق عملي في مجال معالجة مياه الصرف الصحي (الملونة). تمت دراسة ظاهرة انتفاخ في الماء المقطر وفي محاليل الماء الملون حسب نوع الصبغة (الكاتيونية) «Vert de Malachite» و (الايونية) «Rose de Bengal». أظهر الاستخدام التجريبي للنتائج التي تم الحصول عليها احتفاظاً جيداً بهذين النوعين من الصبغة بواسطة IPN المنتج.