



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



**UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAÏD –TLEMCEM**

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE  
LABORATOIRE DE RECHERCHE  
SUR LES MACROMOLECULES (LRM)

## MEMOIRE

Pour l'obtention du diplôme de :

### Master en physique

Option : Physique des polymères

Présenté par :

**Mme. MERZOUK fadia épouse MADANI**

Sur le thème :

**Etude expérimentale et conformationnelle  
d'un hydrogel à base de cellulose:  
Application à la dépollution des eaux  
usées par un colorant**

Soutenu publiquement le 01 juillet 2019 à Tlemcen devant le jury composé de:

|                               |                               |                              |                  |
|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|------------------|
| <i>Mr. Mechernene Lahcene</i> | <i>Professeur</i>             | <i>Université de Tlemcen</i> | <i>Président</i> |
| <i>Mr. Hamri Salah</i>        | <i>Maître de Recherches A</i> | <i>CRAPC de Tipaza</i>       | <i>Examineur</i> |
| <i>Mr. Bouchaour Tewfik</i>   | <i>Professeur</i>             | <i>Université de Tlemcen</i> | <i>Encadreur</i> |

# Remerciements

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), sous la direction de Monsieur Tewfik Bouchaour, professeur à l'université de Tlemcen. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour l'aide précieuse et les conseils judicieux qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de l'élaboration de ce travail.*

*J'exprime mes vifs remerciements à monsieur **Mecheznene Fahcene** professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour avoir accepté de présider le jury. Sa présence dans le jury m'honore. Je remercie également Monsieur Hamri Salah, Maître de Recherches au CRAPC(Tipaza-Alger), affecté au Laboratoire de Recherches sur les*

*Macromolécules de l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de faire partie de ce jury, qu'il trouve ici ma profonde gratitude.*

*Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe du laboratoire de recherche sur les macromolécules (LRM), pour leur aide et leur bonne humeur. En particulier la doctorante Mihoub Meriem et l'ingénieur de laboratoire (LRM) Sidi Ahmed qui m'ont été d'une aide précieuse.*

*Mes plus vifs remerciements vont à tous mes enseignants au cours de ma formation au fil des années.*

*Enfin je tiens à témoigner de toute ma gratitude à mes parents Rachid et Lamia ainsi qu'à mon mari Charaf eddine pour leur confiance et leur soutien inestimable.*

# Dédicaces

*C'est avec un immense honneur que je dédie ce modeste travail à la mémoire de mon grand père Benmansour Hafid qui aurait tant aimé voir ce jour*

*À ma princesse Mayar El Batoul qui par son sourire me donne la force d'avancer*

*À mes parents, et surtout à ma maman chérie qui a œuvré jour et nuit pour ma réussite, Merci maman que Dieu te garde et te bénisse.*

*À mon cher mari pour tout l'encouragement, le respect et l'amour qu'il m'a apporté.*

*À ma sœur adoré Nesrine, mon cher petit frère M. Said, et à toute ma belle famille qui m'ont ouvert leur cœur et accueilli parmi eux.*

*À tous ceux en qui j'ai trouvé le soutien et le réconfort*

*À tous ceux qui me sont chers,*

*À tous ceux qui m'aiment*

*À tous ceux que j'aime*

*je dédie ce travail*

*Merzouk Fadia*

*N'allez pas là où le chemin peut mener.  
Allez là où il n'y a pas de chemin et laissez une trace.*

*Ralph Waldo Emerson*

# Sommaire :

***Introduction générale .....07***

***Chapitre01 : Etude bibliographique .....07***

|     |  |    |
|-----|--|----|
| I.  | Introduction .....                                     | 08 |
| II. | Rappels sur les polymères .....                        | 08 |
| 1.  | Définition : .....                                     | 08 |
| 2.  | Propriétés physico-chimique des polymères .....        | 08 |
| 3.  | Structure des polymères_.....                          | 09 |
| a.  | Les polymères linéaires.....                           | 09 |
| b.  | Polymères ramifiés.....                                | 10 |
| c.  | Polymères réticulés :.....                             | 10 |
| 4.  | Les polymères naturels (bio-polymères) : 11            |    |
| A-  | Introduction.....                                      | 11 |
| B-  | Les types de polymères naturels.....                   | 11 |
| C-  | polysaccharides .....                                  | 11 |
| 5.  | La cellulose et ses dérivés .....                      | 12 |
| a)  | Définition de la cellulose .....                       | 12 |
| b)  | Structure de la cellulose .....                        | 12 |
| c)  | Gonflement et dissolution des fibres de cellulose..... | 14 |
| i.  | Le gonflement inter-cristallin .....                   | 14 |
| ii. | Le gonflement intra-cristallin .....                   | 14 |
| 6.  | Gel et hydrogel .....                                  | 14 |
| a)- | Gel .....  | 14 |
| b)- | Hydrogel .....   | 15 |
| 7.  | Les colorants .....                                    | 15 |

|   |    |
|---|----|
| III. Synthèse des polymères.....  | 18 |
| 1-Polymérisation en chaînes.....  | 18 |
| 2-Polycondensation.....   | 19 |
| IV. Les réseaux de polymères - les réseaux interpénétrés - Application: |    |
| Réseau de polymères.....  | 19 |
| <u>1.</u> Réseaux interpénétrés .....                                   | 19 |
| A-IPN séquentiels.....  | 20 |
| B-IPN simultanés.....   | 20 |
| <u>2.</u> Applications des RIPs.....                                    | 21 |
| Références.....   | 22 |

***Chapitre02: Flaboration des réseaux de polymères interpénétrés  
base de (cellulose/polyHt FMA).....24***

|  |    |
|--|----|
| I. Introduction :.....   | 25 |
| II. Produits chimiques utilisés :.....   | 25 |
| III. Méthodologie d'élaboration : (La photo-polymérisation).....                   | 27 |
| 1- Principe :.....   | 27 |
| 2- Dispositif expérimental utilisé :.....  | 28 |
| IV. Elaboration des matériaux .....  | 30 |
| A- Elaboration du réseau de cellulose .....  | 30 |
| B- Elaboration du réseau interpénétré (RIP ou IPN) de<br>(cellulose/polyHEMA)..... | 32 |
| C- Préparation des solutions aqueuses colorées .....                               | 32 |
| 1) Le vert de malachite .....  | 32 |
| 2) L'Eosine Y .....  | 33 |

|  |    |
|--|----|
| 3) Orange de telon .....   | 34 |
| V.    METHODES DE CARACTERISATION .....                              | 34 |
| 1- La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier 'FTIR' ..... | 34 |
| 2- Spectroscopie UltraViolet-Visible .....                           | 36 |
| Références.....  | 38 |

### ***Chapitre03 : Caractérisation des réseaux de polymères***

#### ***interpénétrés (cellulose/poly HEMA)***

|  |    |
|--|----|
| I.    Introduction .....   | 41 |
| II.   Etude de gonflement et dégonflement du réseau (cellulose /polyHEMA) .....      | 41 |
| 1-Gonflement .....   | 41 |
| a) Introduction .....  | 41 |
| b) Méthodologie pour l'étude du gonflement .....                                     | 42 |
| 2- Dégonflement .....  | 43 |
| III.  Etude de la rétention du colorant par le réseau IPN (cellulose/polyHEMA) ..... | 46 |
| 1. Le vert de malachite .....  | 46 |
| a. Gonflement /Dégonflement .....  | 46 |
| b. Cinétique d'absorption .....  | 49 |
| 2. L'Eosine Y  |    |
| a) Gonflement /Dégonflement.....   | 51 |
| b) Cinétique d'absorption .....  | 53 |
| 3. Orange de telon   |    |
| a) Gonflement /Dégonflement.....   | 54 |
| b) Cinétique d'absorption .....  | 56 |
| 4. Mélange .....   | 58 |

|   |    |
|---|----|
| IV. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier<br>'FTIR' des solutions et des réseaux utilisés ..... | 62 |
| Références .....  | 67 |

## ***Chapitre04 : Etude conformationnelle***

|  |           |
|--|-----------|
| I. Introduction .....  | 71        |
| II. Modélisation moléculaire .....   | 71        |
| III. Méthodes quantiques (MQ).....   | 71        |
| IV. Mécanique moléculaire (MM) .....   | 72        |
| V. Le champ de force .....   | 72        |
| VI. Le Docking moléculaire (Amarrage moléculaire) .....  | 73        |
| Programmes du Docking moléculaire .....  | 74        |
| VII. Etude conformationnelle .....   | 75        |
| 1) Méthode de calcul .....   | 75        |
| 2) Optimisation de l'énergie stérique de la molécule.....  | 75        |
| Réseau interpénétré de polymère (cellulose/polyHEMA) et colorant utilisé en<br>trois(3) dimensions ..... | 76        |
| 3) Interactions entre l'IPN (cellulose/polyHEMA) et les différents<br>colorants .....                    | 78        |
| a) Interactions (IPN/Vert de Malachite) .....  | 78        |
| b) Interactions (IPN/Eosine Y) .....   | 80        |
| c) Interactions (IPN/Orange de télon) .....  | 83        |
| VIII. Conclusion .....   | 85        |
| Références .....   | 86        |
| <b><i>Conclusion générale : Conclusion et perspectives</i></b> .....                                     | <b>89</b> |
| Résumé.....  | 91        |

# *Introduction générale*

---

## *Introduction générale*

La science et la technologie ont fait dans les dernières années des découvertes remarquables dans le domaine des matériaux bio-renouvelables. On assiste alors à une forte demande des marchés pour des produits plus respectueux de l'environnement.

Les matériaux polymères ont pris une place considérable dans le domaine de l'industrie et de la recherche à cause de leur propriétés mécaniques particulières (Elasticité, Résistance à la rupture ..) et à leur aptitude à être mis en œuvre.

Les réseaux polymériques sont constitués de longues chaînes macromoléculaires reliées les une à l'autre par des liaisons chimiques ou physiques. On appelle les réseaux de polymères gonflés dans un solvant les gels de polymère [1,2]. T.TANAKA a effectué les premiers essais de gonflement et de dégonflement des gels de polymère en 1978 [3]. Il a été constaté que les gels de polymères peuvent absorber et retenir un volume considérable de solvant. Cette application peut trouver un fort intérêt dans le domaine de la dépollution des eaux usées. Les polymères peuvent donc être utilisés pour protéger l'environnement des déchets industriels.

Le laboratoire de Recherche sur les macromolécules (LRM) et en particulier au sein de l'équipe réseau et gel de l'université de Tlemcen, a mis en œuvre lors de mémoire de master et thèses de doctorat des réseaux de polymères synthétique et ont mis en évidence leurs propriétés physico-chimique pour la dépollution des eaux usées en utilisant les matériaux polymériques comme matériaux de fixation ou rétention des colorants dispersés dans les eaux colorées.

# *Introduction générale*

---

Or le présent travail de mémoire de master consiste à élaborer un réseau interpénétré de polymère constitué d'un polymère naturel en l'occurrence la cellulose et d'un polymère hydrophile acrylique l'Hydroxy-ethyl- meth-acrylate (polyHEMA).

La cellulose est un polymère naturel faisant partie de la famille des polysaccharides, elle suscite un fort intérêt jusqu'à nos jours en raison de sa disponibilité et sa biodégradabilité ; elle est considérée comme l'une des alternatives pour le remplacement des ressources pétrolières qui se raréfient. Son utilisation pour la fabrication de produits respectueux de l'environnement a généré beaucoup d'études, de sa biosynthèse à toutes les étapes nécessaires pour l'obtention d'un produit fini. Tous les axes de recherche sont d'une grande importance dans ce domaine. [4]

La caractérisation de ce matériau IPN ( cellulose/polyHEMA) se fait par :

- ✚ Gonflement/Dégonflement dans des solutions aqueuses colorées et non colorée.
- ✚ Analyse spectral UltraViolet-Visible
- ✚ Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier 'FTIR'

Le travail est d'aspect fondamental mais peut avoir des applications dans le domaine de la décoloration des eaux usées.

Un calcul conformationnel sur un modèle moléculaire simplifié permettra de simuler le type d'interactions présentes entre les réseaux de polymères interpénétré et le colorant.

Le mémoire rédigé comporte 4 chapitres :

**Chapitre 01** : Etude bibliographique avec rappels sur les polymères et les colorant étudier

**Chapitre 02** : Elaboration des réseaux de polymères interpénétré base de (cellulose/polyHEMA)

# *Introduction générale*

---

*Chapitre 03* : Caractérisation des réseaux de polymères interpénétrés (cellulose/poly HEMA)

*Chapitre 04* : Calcul conformationnelle

# *Introduction générale*

---

## *Référence :*

- [1] *G.El Khamssa, Thèse de doctorat , Université badji mokhtar ,Annaba, (2013)*
- [2] *P.Combette, I. Ernoult,[physique des polymeres ,I.Structure, fabrication, Empoi} Hermann Editeurs, (2005)*
- [3] *M.L Dumas etRoger I.Ben-Aim , l'indispensable en polymère .Cycle universitaire scientifique, Geneviève. (2008)*
- [4] *D.Ciolacua, C.Rudazb, M.Vasilescuc, T.Budtovab, "Physically and chemically cross-linked cellulose cryogels: Structure,properties and application for controlled release", Carbohydrate Polymers 151 (392-400), (2016)*

### **I. Introduction :**

Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur le thème général des polymères, des gels chimiques et des matériaux utilisés.

Aux milieux du 19<sup>ème</sup> siècle ; les premiers polymères synthétique ont fait leur apparition a partir des polymères naturel afin d'améliorer leur structure et pouvoir les utiliser.

La bakelite est le premier polymère synthétique développé par le chimiste belge Leo Hendrik Baekeland en 1907 [16]. D'autre polymères on été synthétisés par la suite tels que le PVC et le polystyrène.

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

#### **1. Définition :**

Appelés dans le langage courant matières plastiques, ils sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique.

Le mot polymère vient du grec (polus=plusieurs) (meros=partie). Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique constitué de l'enchaînement répété d'un très grand nombre d'unité simple de faibles masses moléculaires appelées monomères liée entre eux par des liaisons covalentes.[1]

Les polymères peuvent être constitué d'un seul motif on les nomme (Homopolymère), ou de deux ou plusieurs unités structurales (copolymères) [2]

#### **2. Propriétés physico-chimique des polymères :**

Les matériaux polymères sont : rigides ou souples, hydrophiles ou hydrophobes, thermodurcissables ou thermoplastiques) [15]

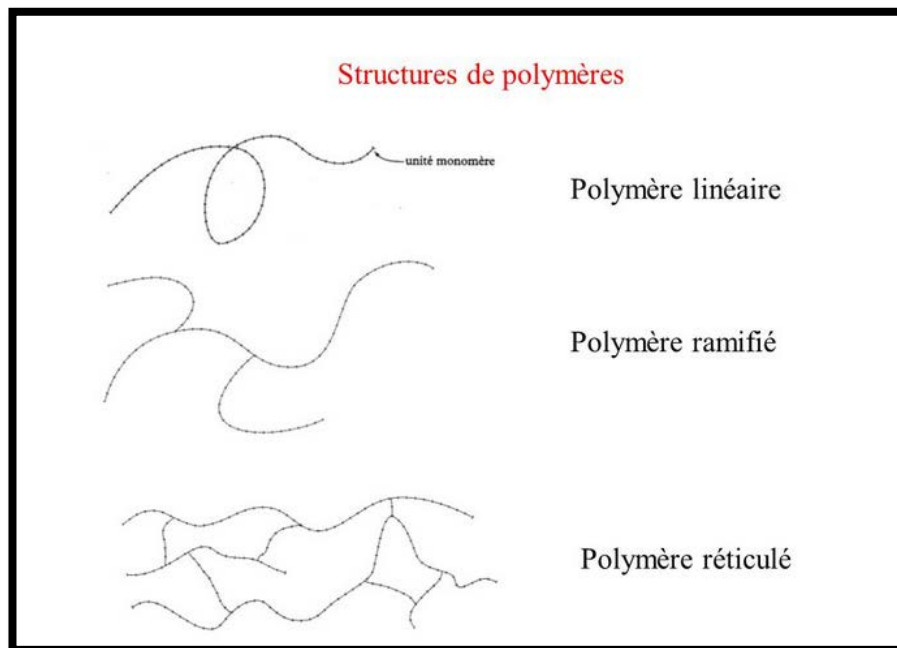
## *Chapitre01 : Etude bibliographique*

---

- Les thermoplastiques : sont des polymères qui peuvent être moulés par chauffage et durcis par refroidissement.
- Les thermodurcissables : sont durs à la chaleur, ils se transforment de façon irréversible.
- Les élastomères : ils subissent de très grandes déformations sous l'action de contraintes mécaniques [16].

### 3. Structure des polymères :

Un polymère peut être amorphe ou partiellement cristallin ce qui donne naissance à des polymères linéaires, ramifiés, réticulés. [12]



*Figure 01 : Structure des polymères*

#### a) Les polymères linéaires :

Dans ce cas les monomères s'enchaînent de manière unidimensionnelle par des liaisons covalentes sur la même chaîne.

Tandis que les monomères proches appartenant à des chaînes différentes sont reliés avec des liaisons de Van der Waals ; ce qui

donne au matériau un aspect plus ou moins rigide et présente un comportement de solide. [4]

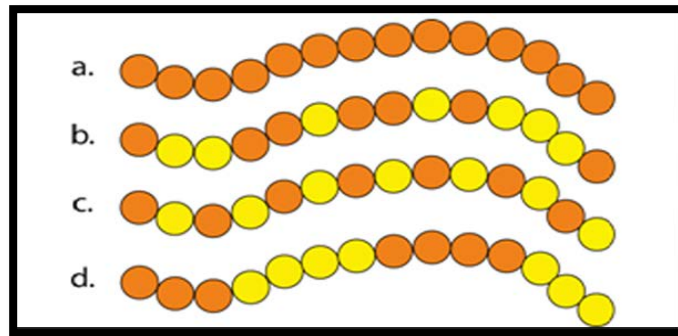


Figure 02 : Polymères linéaires

### b) Polymères ramifiés :

Des chaînes de polymère peuvent se greffer sur d'autres chaînes de polymères se qui laisse apparaître des ramifications [4]

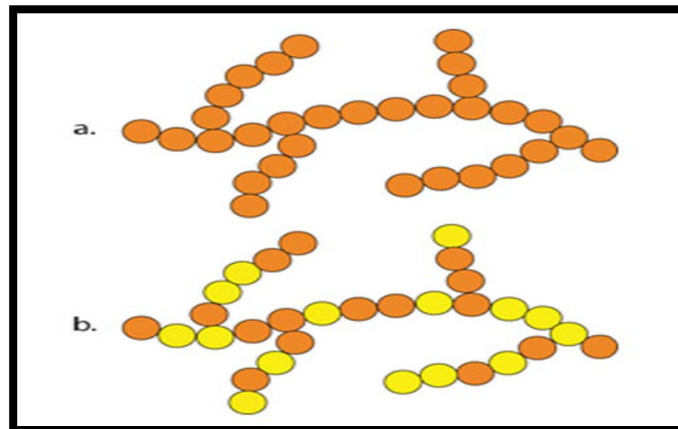


Figure 03 : Polymère ramifié

### c) Polymères réticulés :

La réticulation correspond à la formation de liaison chimique suivant les différentes directions de l'espace au cours de la réaction de polymérisation et qui conduit à la formation d'un réseau de polymères réticulé. [4]

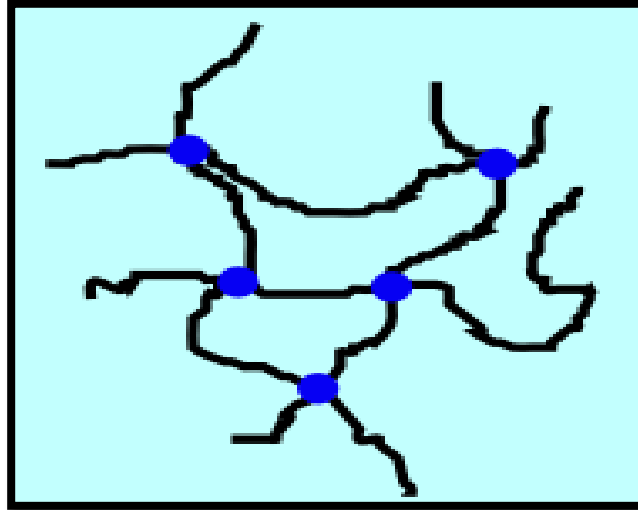


Figure 04 : Polymères réticulés

#### *4. Les polymères naturels (bio-polymères) :*

##### A. Introduction :

La nouvelle industrie du monde actuel s'intéresse de plus en plus aux polymères biodégradables capables de se décomposer après plusieurs années et aux propriétés mécaniques et industrielles satisfaisant les demandes du marché et du siècle.

Les bios polymères sont obtenus à partir de polymère naturel, de polymères synthétiques ou d'un mélange des deux familles. [5]

##### B. Les types de polymères naturels:

Cette famille de polymères est composée de trois sous familles : [6]

- a)-les polysaccharides (amidon, chitosane, etc.)
- b)- les protéines (soja, caféine, etc.)
- c)-les élastomères hydrocarbonés (caoutchouc naturel).

##### C. polysaccharides :

Les polysaccharides sont les matériaux de demain par excellence.

Les polysaccharides sont des polymères naturels, composés de molécules de sucres. Ou formulés autrement ce sont des macromolécules composées d'un enchaînement d'un grand nombre de molécules unitaires ' les monomères'.

Leurs fonctions principales dans la nature sont la structuration des plantes, du bois et du squelette animal et le stockage d'énergie (par exemple amidon et glycogène). [3]

### 5. La cellulose et ses dérivés :

#### a) Définition de la cellulose :

La cellulose est un polymère de la famille des polysaccharides .

Elle représente la molécule biologique la plus abondante sur notre planète. Elle constitue environ la moitié de la matière organique issue de la fixation du gaz carbonique par des organismes photosynthétiques tels que les algues, les plantes et certaines bactéries. [3]

La cellulose est un élément structural de premier ordre pour la grande majorité des parois végétales.

Elle est aussi l'élément constitutif majeur du bois et est aussi le constituant majoritaire du coton et d'autres fibres textiles comme le lin, le chanvre.. [3]

#### b) Structure de la cellulose :

La structure chimique de la cellulose est relativement simple mais les différents niveaux d'arrangement des chaînes que l'on trouve dans la nature sont complexes. [5]

La cellulose est un polymère de la famille des hydrates de carbone. Elle est constituée par un enchaînement de monomères nommée cellobiose formé de deux molécules de  $\beta$ -glucose et liées par une liaison glycosurique ce qui lui confère une structure linéaire. La longueur du motif est d'environ 10,3 Å. Elle possède des hydroxyles (OH) libres sur les positions 2, 3, et 6, une liaison  $\beta$  (1 – 4) et une conformation chaîne pour garantir une meilleure stabilité. [5] [6]

## Chapitre 01 : Etude bibliographique

Les groupements terminaux de la cellulose sont des fonctions alcool et aldéhyde. [5]

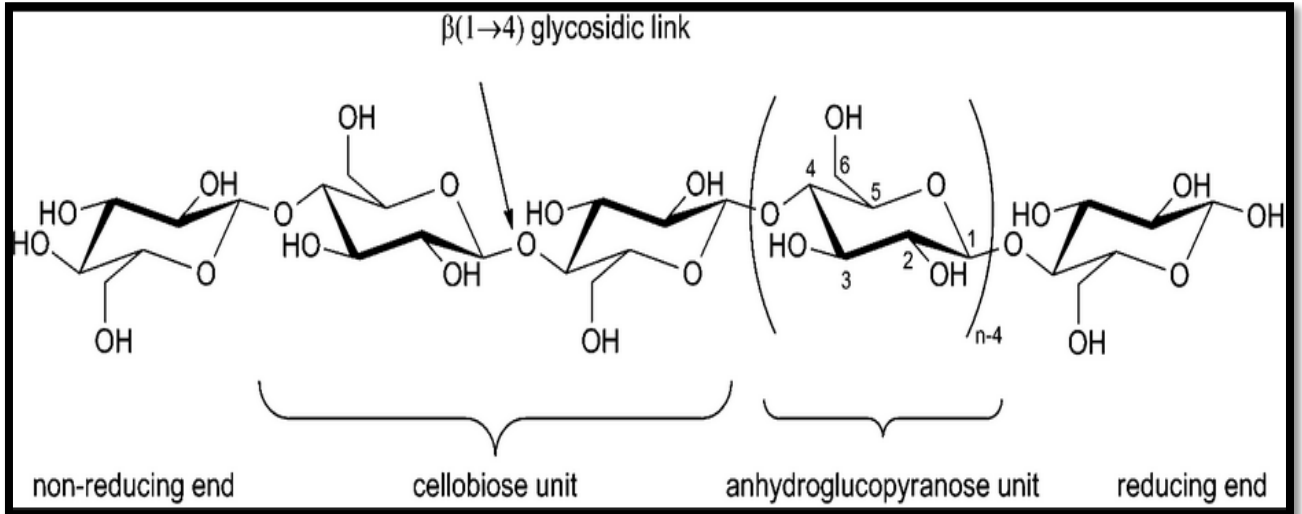


Figure 05 : Structure moléculaire de la cellulose selon [ Klemm et Al.1998]

La cellulose est une macromolécule fibrillaire et partiellement cristalline. Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines parfaitement ordonnées et de zones amorphes qui sont entièrement désordonnées. [6]

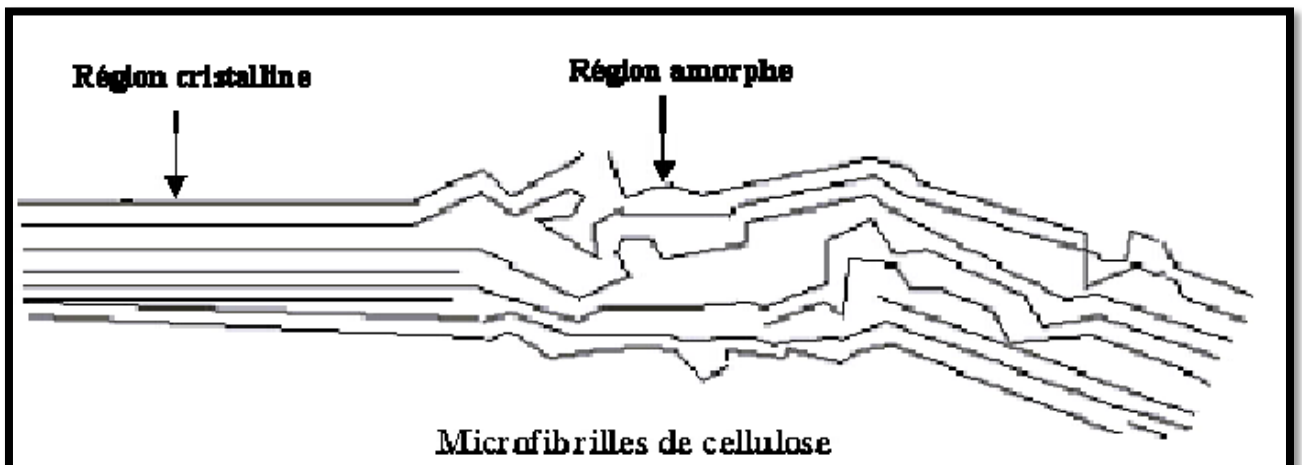


Figure 06 : Représentation des microfibrilles constituant les fibres de cellulose. [6]

### c) Gonflement et dissolution des fibres de cellulose :

Le gonflement est observé dans le cas où il y a une certaine affinité entre deux substances (solide-liquide), et se traduit par l'augmentation de volume initial de l'échantillon du solide en présence du liquide tout en maintenant son homogénéité. [5]

Dans notre cas, la cellulose est particularisée par deux types de gonflement : inter-cristallin et intra-cristallin.

- i. **Le gonflement inter-cristallin :** Concerne la zone amorphe de la cellulose c'est-à-dire la pénétration de l'agent gonflant dans les zones les moins ordonnées car elle est plus facile à l'accès et gonfle facilement [5]
- ii. **Le gonflement intra-cristallin :** consiste dans la pénétration de l'agent gonflant dans les zones ordonnées de la cellulose (les zones cristallines), avec modification de la nature [5]

## **6. Gel et hydrogel :**

### a)-Gel :

Les gels sont des réseaux de polymères enchevêtrés gonflés avec un liquide [2] ils peuvent être constitués soit de macromolécules linéaires on obtient donc un gel souple ; soit d'un solide à réseau tridimensionnel qui donne naissance à un gel rigide [4].

Les gels présentent aussi un caractère de gonflement qui atteint l'équilibre quand un solvant est ajouté. Les molécules de solvant sont emprisonnées dans le gel [7]

Leur principale propriété est leur capacité à changer de volume, ils se rétrécissent ou gonflent jusqu'à 1000 fois leur volume initial [8]

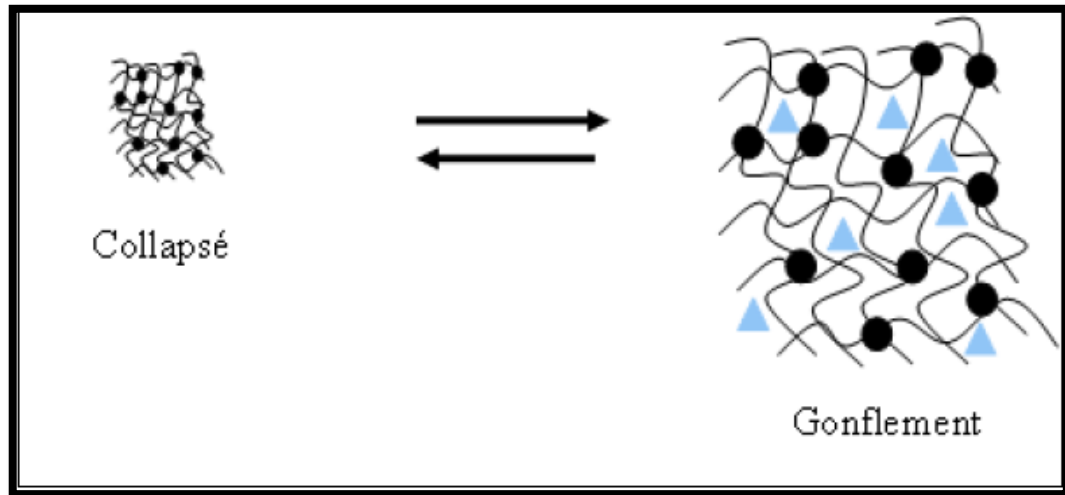


Figure07 : Gonflement de gel et retrait du solvant.

*b)-Hydrogel :*

Un hydrogel est un réseau de polymères possédant un groupe fonctionnel hydrophile qui lui permet d'absorber et de gonfler plusieurs fois son volume initial en milieu aqueux, il est donc capable de retenir une grande quantité d'eau [4].

## 7. Les colorants :

Un colorant est une substance qui possède deux propriétés indépendantes l'une de l'autre, c'est une matière colorée par elle-même [4]. Elle possède des électrons délocalisés pouvant absorber la lumière pour une certaine longueur d'onde [9]. Les propriétés des colorants dépendent de leurs structures et composition chimique. [10]

- ✚ **Colorants acides (anioniques)**: Comme son nom l'indique, ces colorants sont appliqués sur le tissu dans une solution acide [21]. Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Dans leur utilisation, les colorants acides sont classés par leur comportement de teinture et de solidité au mouillé plutôt que de leur composition chimique. Ces colorants acides peuvent être utilisés dans les fibres protéiques comme la laine, la soie...

✚ **Colorants basiques (cationiques)**: Les colorants basiques sont des matériaux cationiques qui ont une forte affinité pour la liaison à des sites anioniques. Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau, en phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils prennent des nuances très vives et résistantes.

Les colorants choisis dans notre étude sont :

❖ **Vert de malachite :**

Le vert de malachite (vert de diamant B ou vert d'aniline) est un colorant typique choisi dans notre étude. C'est un colorant cationique (basique) appartenant à la classe chimique Triphénylméthane. [4]



**Figure 08 : Colorant Vert de Malachite.**

Toute la famille des triphénylméthanes y compris le vert de malachite sont définis comme des composants toxiques pour les cellules bactériennes et les mammifères. En 1992, au Canada, il a été montré que le vert de malachite est toxique pour l'être humain et était la cause de formation de tumeur au foie. Néanmoins il est utilisé à cause de son faible coût et sa facilité de synthèse. [11]

Le vert de malachite se trouve à l'état brut sous forme de cristaux verts et inodores. et la solution prend une teinte bleu-vert : (Figure09)



Figure 09 : Vert de Malachite en solution

### ❖ Eosine Y :

L'eosine y (sel de potassium) est un colorant de type xanthine, acide de couleur rose, soluble dans l'eau. C'est un composé anionique

L'eosine Y, un colorant hétérocyclique contenant des atomes de brome ; la structure chimique est représentée dans la figure 10 :

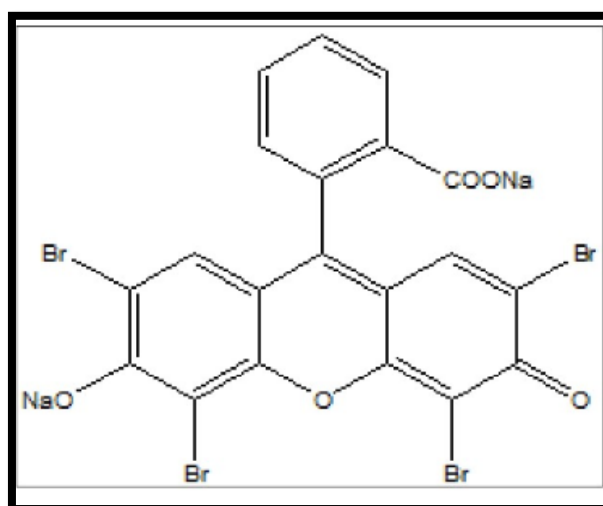


Figure 10 : structure chimique de l'Eosine Y

Ce colorant est largement utilisé dans les industries de l'impression de teinture [17]

### ❖ Orange de télon :

Le colorant textile Orange de télon utilisé dans ce travail est fourni par le complexe de textile (SOITEX) de Tlemcen. De son nom chimique Sel Monosodique Hydroxy-6(Phenylazo)-5 Naphtalene Sulfonique acide, l'Orange de Téton est un composé anionique, sous forme solide, très soluble dans l'eau et qui possède des groupements réactifs capables de former des liaisons covalentes avec les fibres textiles.

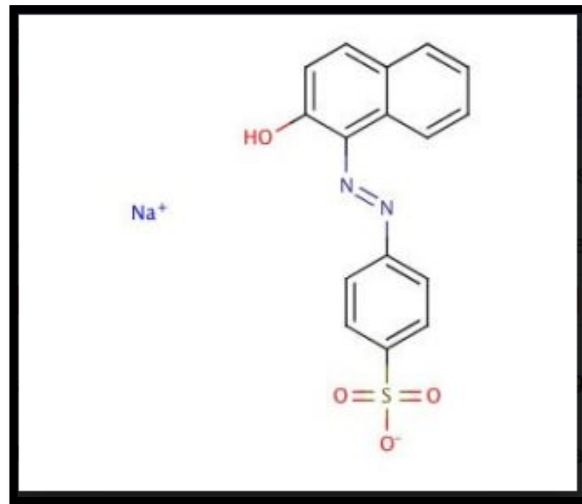


Figure 11 : Structure chimique de l'orange de Téton

### III. Synthèse des polymères :

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation des composés macromoléculaires, on distingue deux types de réaction de polymérisation.

- Polymérisation en chaîne (polymérisation radicalaire).
- Polymérisation par étapes (polycondensation).

#### 1-Polymérisation en chaînes:

La polymérisation radicalaire suit un mécanisme qui se déroule en trois étapes : amorçage ; propagation et terminaison .[13] La polymérisation par voie radicalaire est une réaction qui, comme son nom l'indique, fait intervenir comme espèce réactive R\* appelée radical libre. Cette technique trouve son succès dans sa

facilité de mise en œuvre, la durée de réaction est très courte et la formation des polymères de hauts poids moléculaires est aussi rapide.

### **2-Polycondensation:**

Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité  $\geq 2$ ). La réaction se produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable. Les condensations qui, généralement, éliminent à chaque étape un tiers constituant, comme l'eau, un alcool ou un hydracide, interviennent au départ entre molécules monomères puis, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, entre les molécules polymères formées, pour conduire (théoriquement) au stade ultime de l'unique macromolécule.[18]

## **IV. Les réseaux de polymères - les réseaux interpénétrés -**

### **Application:**

#### **1. Réseau 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. [17]

#### **2. Réseaux interpénétrés :**

Le principe est de combiner deux polymères de nature chimique et de propriétés physiques différentes dans le but d'obtenir un matériau d'aspect pratique et de performance supérieure au produit initial.[14]

## Chapitre 01 : Etude bibliographique

Un réseau interpénétré de polymères (RIP) ou encore en anglais interpenetrating polymer network (IPN) est défini comme la combinaison de deux polymères, tous les deux sous formes de réseau ; ou l'un d'eux est synthétisé en présence de l'autre. [2]

Plusieurs type d'IPNs sont distingués, on n'en cite 2 exemples: [2] (Figure 12)

**A-IPN séquentiels** : pour obtenir une telle synthèse nous devons passer par les étapes suivantes :

\*élaboration d'un hydrogel (du polymère 1).

\*gonflement de l'hydrogel dans une solution réactive (du polymère 2).

\*photo-polymérisation sous UV du mélange.

**B-IPN simultanés**: les monomères, les agents réticulant, et les activateurs sont mélangés. Il se produit une polymérisation simultanée par l'intermédiaire des réactions non interférentes entre elles. [19]

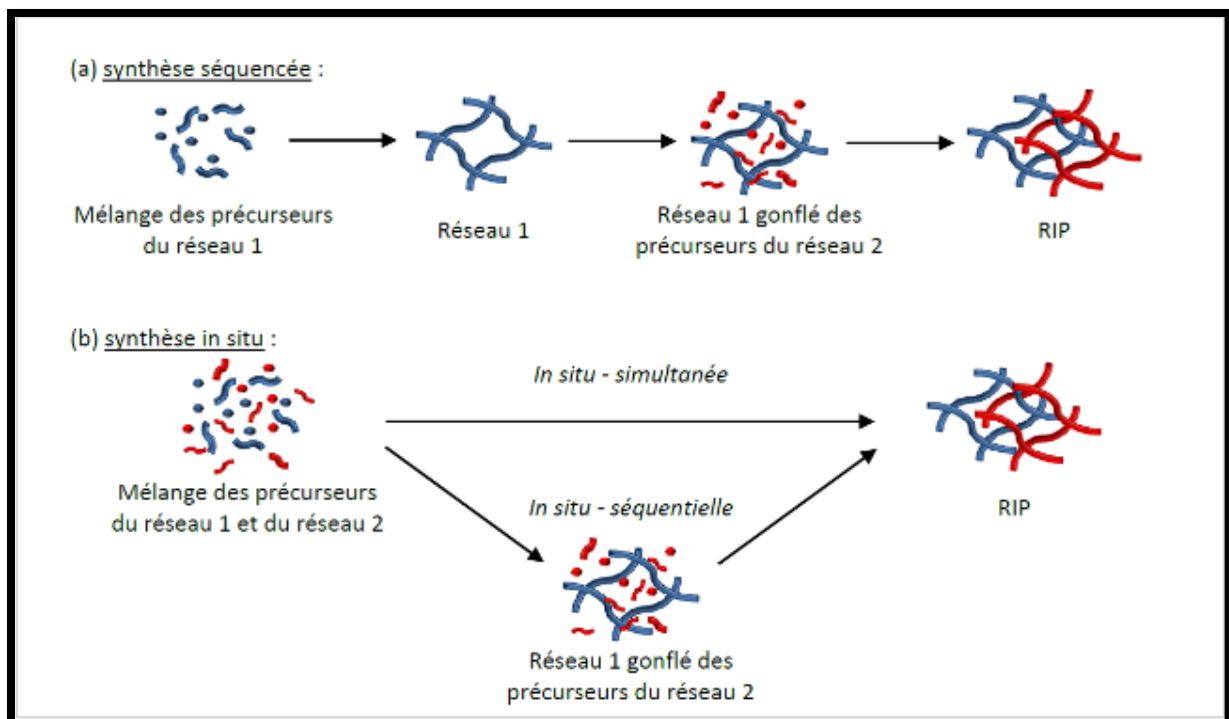


Figure 12 : Les différentes voies de synthèse des RIPs

Les RIPs représentent le seul mode possible d'association de deux polymères réticulé, c'est-à-dire la seule voie d'élaboration d'un «mélange» stable dans le temps de deux polymères. Si l'un des polymères n'est pas réticulé, on parle alors de réseau semi-interpénétré de polymères.

### **3. Applications des RIP :**

Les matériaux polymères envahissent le monde moderne et ont forgé leur place dans l'industrie moderne. L'intérêt de l'utilisation de ce type de matériaux RIP réside dans le fait de pouvoir combiner les caractéristiques de deux ou plusieurs polymères dans un seul et unique matériau.

Parmi les domaines où l'on retrouve ces matériaux RIP on peut citer : [21]

- Support de matériaux composites.
- Support de médicament à libération contrôlée
- Produit cosmétique.
- Muscle artificiel.
- Matériaux intelligents qui répondent à des stimuli externes tels que la Température ; le pH ; le solvant..
- Comme les hydrogels ressemblent beaucoup aux tissus corporels, on a tenté d'introduire les hydrogels comme nouveaux matériaux pour la reconstruction plastique

### *Références:*

- [1]. Boudet, « Voyage au cœur de la matière plastique-Les microstructures des polymères », CNRS Edition, 4 décembre 2003
- [2] K.E.Boudraa, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2010)
- [3] El Hadji babacar LY, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble , (2008)
- [4] S.Hamel , Mémoire de master , Université de Tlemcen, (2016)
- [5] M.Spinu, Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de paris, (2010)
- [6] B.KHENNAOUI , Mémoire de Magister En Chimie Analytique et Physique, (2009)
- [7] K.Dusek , Responsive gel :Volume transition,Ed.Springer-V,(1993)
- [8]M.Shibayma,T.tANAKA, Volume phase transition and related phenomena of polymer gels, Ed.Springer-V,(1993)
- [9] J.A.Moor, Chimie organique moderne , MAISSON,(1975)
- [10] M.MAHJOUBI, M.Belmimouni, Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités, Université Tlemcen ,(2010)
- [11] G.El Khamssa, Thèse de doctorat , Université badji mokhtar ,Annaba, (2013)
- [12] P.Combette, I. Ernoult, [physique des polymères ,I. Structure, fabrication, Emploi} Hermann Editeurs, (2005)

## *Chapitre01 : Etude bibliographique*

---

[13] M.L Dumas et Roger I. Ben-Aim , *l'indispensable en polymère .Cycle universitaire scientifique, Geneviève. (2008)*

[14] J.Huang, I.Szleifer, N.A.Peppas, *Macromolecules* 35, (2002)

[15] Institut charles Sadron, *Voyage vers la planete polymere, (2018)*

[16] B.DALI-YOUCHEF, *Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, (2009)*

[17] Y.Bendahma, *Thèse de doctorat, (2019)*

[18] S-L.Huang et al, " *Structural characteristics and properties of silica/poly(2-hydroxyle methacrylate) (PHEMA) nanocomposites prepared by mixing colloidal silica or tetraethyloxysilane (TEOS) with PHEMA*", *polymer* 46, 1865-1877, (2005)

[19] F.Messemeche, *Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2010)*

[20] B.Dalli Youcef, T.Bouchaour, U.Maschke, "Phase behavior of poly(*n*-butyl acrylate) and poly(2-ethylhexyl acrylate) in nematic liquid crystal E7, *Macromolecular Symposia*" 303(1) , (2011)

[21] Md. Ibrahim H. Monda, *Cellulose-Based Superabsorbent Hydrogels, University of Rajshahi Bangladesh, 2018*

## ***I. Introduction :***

Au cours des dernières années, il y'a eu un grand intérêt pour l'étude des hydrogels, des réseaux de polymères et des réseaux interpénétrés en raison de leurs propriétés intéressantes et leurs aptitudes a être mises en œuvre.[1,2]

L'objectif de notre travail de mémoire de master est d'élaborer et de caractériser un réseau interpénétré à base de polymère naturel (la cellulose) et d'un polymère hydrophile acrylique Hydroxy-ethyl- meth-acrylate (polyHEMA)

Dans ce chapitre on présente les matériaux utilisés pour notre étude, ainsi que la méthodologie d'élaboration du réseau de polymères interpénétré souhaité, et les moyens techniques utilisés pour les caractériser.

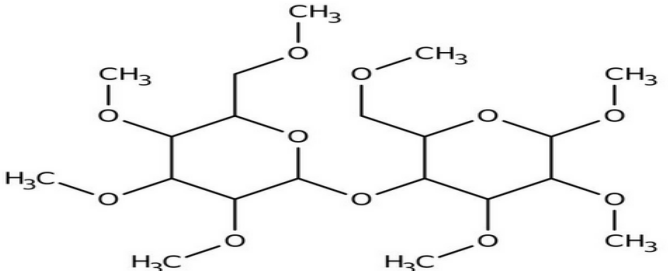
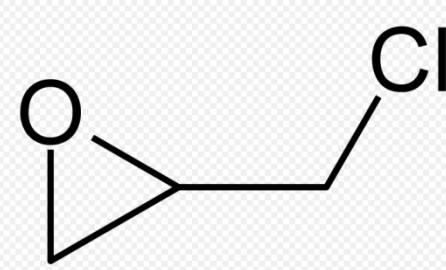
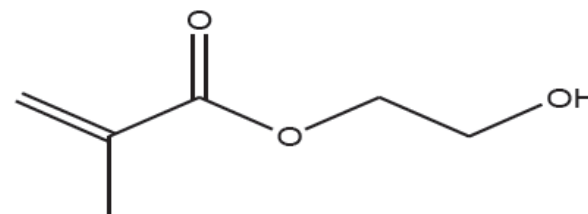

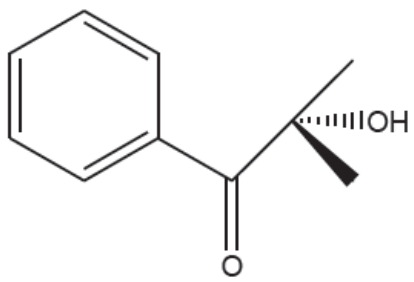
## ***II. Produits chimiques utilisés :***

Dans notre étude, afin de combiner l'aspect écologique (biodégradable) aux bonnes propriétés physico-chimiques des polymères on a choisi la cellulose qui est un polymère naturel. Cependant pour améliorer sa résistance et sa solubilité nous avons ajouté un polymère synthétique hydrophile qui est l'Hydroxy-ethyl-meth-acrylate (poly HEMA).

La présence d'agent réticulant dans des solutions réactives donne naissance à un réseau interpénétré de polymères dont la caractérisation fait par gonflement dans des solutions aqueuses non colorées et colorées d'où la possibilité de donner à notre étude fondamentale un aspect appliqué qui est la décoloration des eaux usées (dépollution) .

Le tableau1 donne les formules chimiques de ces composés :

**Chapitre 02: Fabrication des réseaux de polymères interpénétré base de (cellulose/poly $\alpha$ -FMA)**

| Composant  | Structure chimique   |
|--|--|
| Cellulose  |    |
| Epichlorhydrine (ECH)                                |    |
| Hydroxy-Ethyl-Meth-Acrylate (HEMA) (monomer)         |   |
| Agent reticulant: 1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA) |  |
| Photoamorceur: Darocur 1173                          |  |

**Chapitre 02: Flaboration des réseaux de polymères interpénétré base de (cellulose/poly(*Et FMA*))**

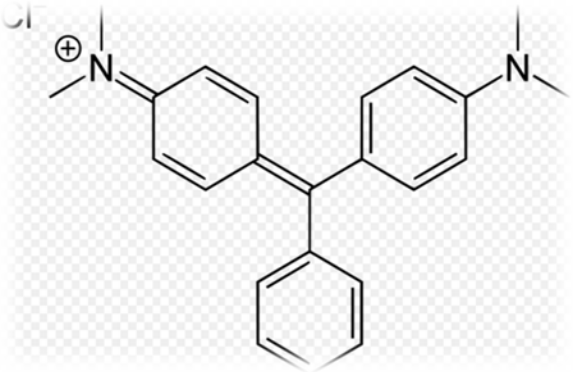
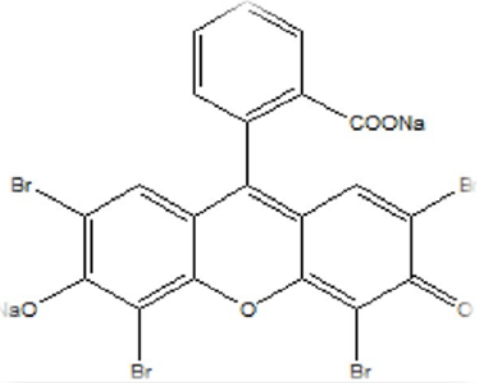
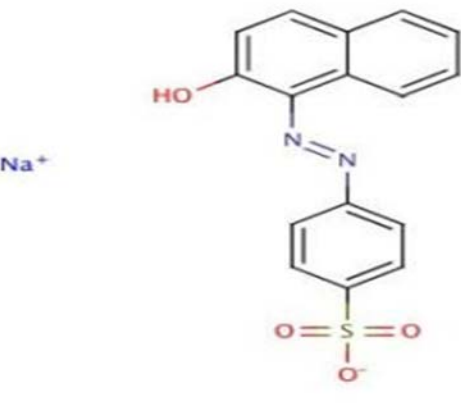
|   |  |
|---|--|
| <p>Colorant cationique:<br/>Vert de Malachite</p> |    |
| <p>Colorant anionique:<br/>Eosine Y</p>           |   |
| <p>Colorant anionique:<br/>Orange de telon</p>    |  |

Tableau 01: Structure chimique des composants utilisés.

**III. Méthodologie d'élaboration : (La photopolymérisation)**

**1- Principe :**

## Chapitre 02: *Flaboration des réseaux de polymères interpénétré base de (cellulose/polyEt FMA)*

La lumière peut être définie comme un rayonnement électromagnétique ; c'est-à-dire un ensemble d'ondes électromagnétiques produit par la propagation de particules lumineuses qui sont 'les photons' [3]. une radiation électromagnétique est caractérisée par sa longueur d'onde exprimée en mètre (m) [4].

La photo polymérisation est le passage de l'état liquide visqueux à celui d'un gel élastique sous l'irradiation d'une source lumineuse (dans notre cas : rayonnement Ultra Violet) [4]

La réticulation par irradiation UV est basée sur un mécanisme de polymérisation radicalaire : en présence d'un photo-initiateur sous rayonnement UV de longueur d'onde spécifique, le photo initiateur absorbe la lumière UV et forme des radicaux libres ( $R^*$ ). Ces derniers se combinent avec les fonctions réactives (M) du monomère pour amorcer la réaction de polymérisation ( $RM^*$ ) (Figure01) et produire ainsi un polymère réticulé [7].

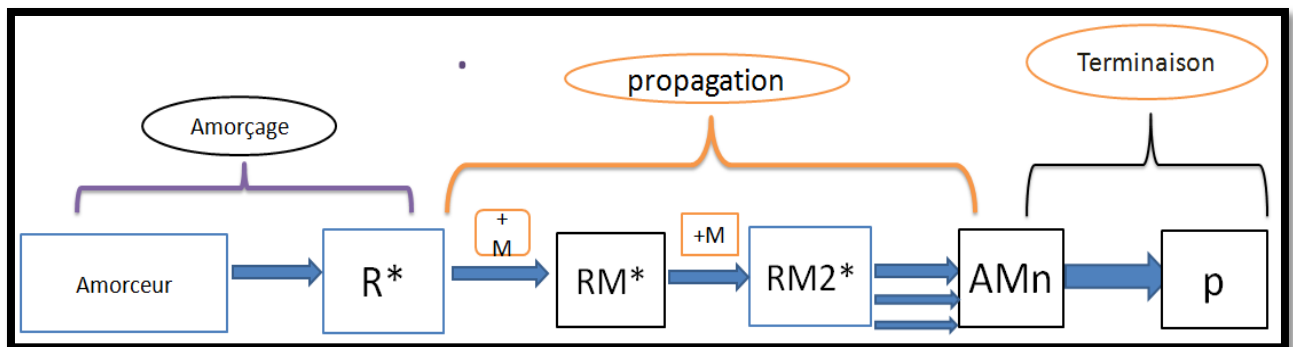


Figure 01 : Schéma de la photo-polymérisation radicalaire

### 2- *Dispositif expérimental utilisé :*

Le dispositif expérimental utilisé pour la préparation de notre réseau polymérique final se compose de :

- **La chambre réactionnelle** : qui est constituée d'un boîtier et d'un couvercle en verre. Etant donné que la polymérisation

## ***Chapitre 02: Flaboration des réseaux de polymères interpénétré base de (cellulose/polyEt FMA)***

---

radicalaire est 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 (Figure02).



Figure02 : La chambre réactionnelle

- ✚ **Moule cylindrique:** A l'intérieur de cette chambre, un moule cylindrique en téflon est placé au milieu. Il se compose de deux plaques. L'une d'elle est percée afin d'y ajouter notre échantillon. Cela permet l'obtention d'une pastille de 27mm de diamètre et d'épaisseur de 2mm environ. [4] (voir Figure03).

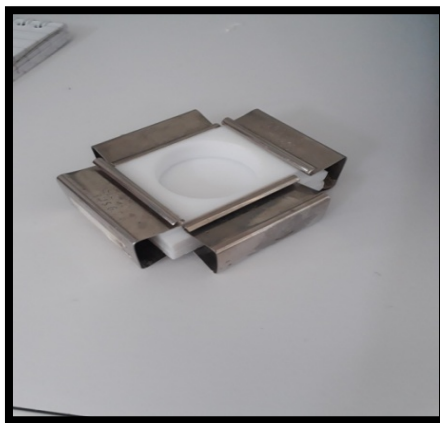


Figure 03: Moule en téflon

- ✚ **Source lumineuse:** Elle est composée d'une lampe UV statique (de type {Philips TL08}) ayant une longueur d'onde caractéristique  $\lambda=365\text{nm}$  et une intensité de  $1.5\text{mW}/\text{cm}^2$ . Par

## ***Chapitre 02: Flaboration des réseaux de polymères interpénétré base de (cellulose/poly HEMA)***

---

mesure de sécurité une porte frontale peut se fermer afin d'éviter la propagation des radiations lors de la photo polymérisation. (Figure 04)



Figure 04 : Dispositif de photo polymérisation par rayon UV

### **IV. Elaboration des matériaux :**

La première étape de cette synthèse est la formulation des solutions photo-réactive.

Dans notre étude, nous utilisons deux polymères : la cellulose (polymère naturel) et le poly HEMA (polymère hydrophile acrylique).

Chaque solution réactive initiale est composée d'une quantité constante d'éléments qui sont le monomère, l'agent réticulant et le photo-amorceur. [13]

#### **A-Elaboration du réseau de cellulose :**

Nous avons suivi les étapes suivantes pour l'élaboration de notre réseau de cellulose : [5]

\* Mesure de la poudre de cellulose et de l'agent réticulant (ECH epichlorhydrine) [nous avons choisi deux pourcentages de l'agent réticulant qui sont : 5% et 12%]

\* Gonflement du mélange dans une solution aqueuse basique (NaOH)

## *Chapitre 02: Flaboration des réseaux de polymères interpénétré base de (cellulose/poly $\beta$ FM $\beta$ )*

---

- \* Agitation magnétique pendant 24h du mélange
- \* Lavage et séchage : (voir figure05)

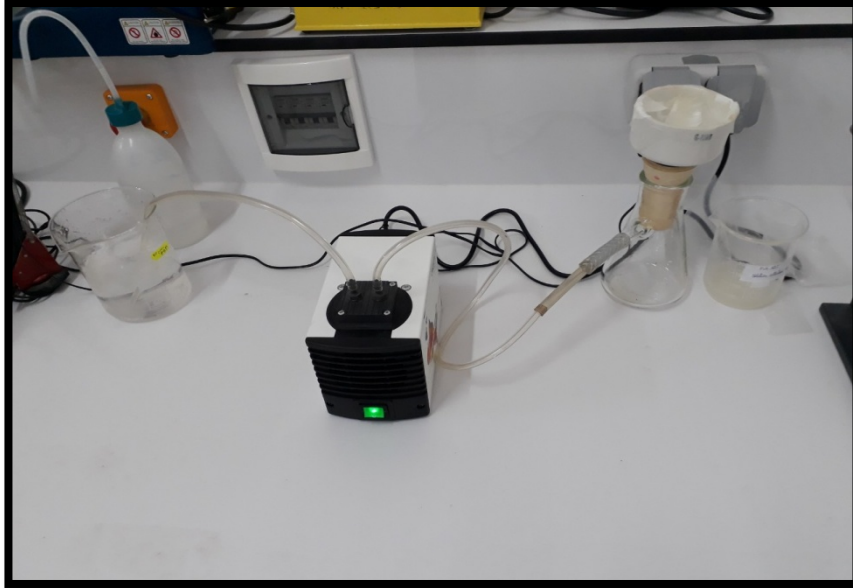


Figure 05 : Dispositif de séchage

Nous avons obtenu les pastilles suivantes : (Figure06)

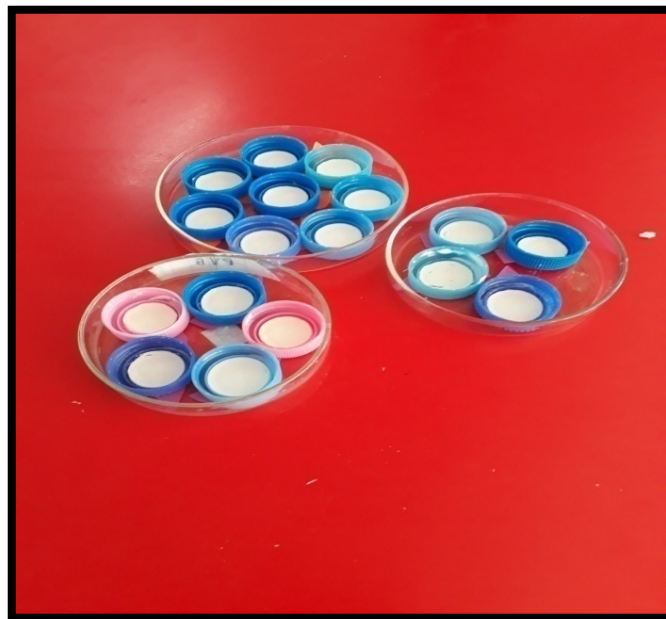


Figure06 : Pastilles de cellulose

## *Chapitre 02: Elaboration des réseaux de polymères interpénétré base de (cellulose/polyHEMA)*

---

### B- Elaboration du réseau interpénétré (RIP ou IPN) de cellulose/polyHEMA :

Nous préparons une solution réactive à base de monomère HEMA, de l'agent réticulant (Darocur) et du photo-amorceur (HDDA). Après agitation du mélange, on place alors le réseau de cellulose dans la solution réactive de HEMA. [6]

La pastille finale est obtenue par photo-polymérisation sous UV. (Figure07)



Figure07 : Pastilles finales du réseau IPN (cellulose/polyHEMA)

### C- Préparation des solutions aqueuses colorées :

Afin de voir la possibilité de rétention des colorants par nos réseaux interpénétrés, nous avons choisi 3 colorants qui sont :

#### 1) Le vert de malachite :

Le vert de malachite (vert de diamant B ou vert d'aniline) est un colorant typique choisi dans notre étude. Nous avons préparé une solution de concentration  $c=0.05\text{mg/ml}$  de vert de malachite. Après agitation on obtient une solution de couleur vert-bleu intense:



Figure 08 : Solution mère du vert Malachite

2) L'Eosine Y :

Nous avons préparé une solution d'Eosine Y de concentration 0.03mg/ml. Après agitation on obtient une solution rose :



Figure 09 : Solution mère de l'Eosine Y

## *Chapitre 02: Flaboration des réseaux de polymères interpénétré base de (cellulose/polyEt FMA)*

---

### 3) Orange de telon :

Nous avons préparé une solution d'Orange de telon de concentration 0.62mg/ml. Apres agitation on obtient une solution de couleur orange :



Figure 10 : Solution mère De l'Orange de Telon

## V. METHODES DE CARACTERISATION :

### 1- La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier 'FTIR' :

La spectroscopie infra rouge est un outil simple et rapide pour la caractérisation moléculaire globale des matériaux. [12]

La source de rayonnement Infra Rouge provient d'un corps solide incandescent qui émet un spectre continu de radiations IR (2,5 à 25  $\mu\text{m}$   $\rightarrow$  4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ ). Le rayonnement IR transmis par l'échantillon est reçu par le détecteur après avoir été codé par un interféromètre de Michelson (substitut du monochromateur des spectromètres dispersifs) [9].

## *Chapitre 02: Fabrication des réseaux de polymères interpénétré base de (cellulose/poly(ETMA))*

Le principe de base d'un spectromètre IR à Transformée de Fourier peut être représenté schématiquement par un interféromètre de Michelson (Figure 11) :

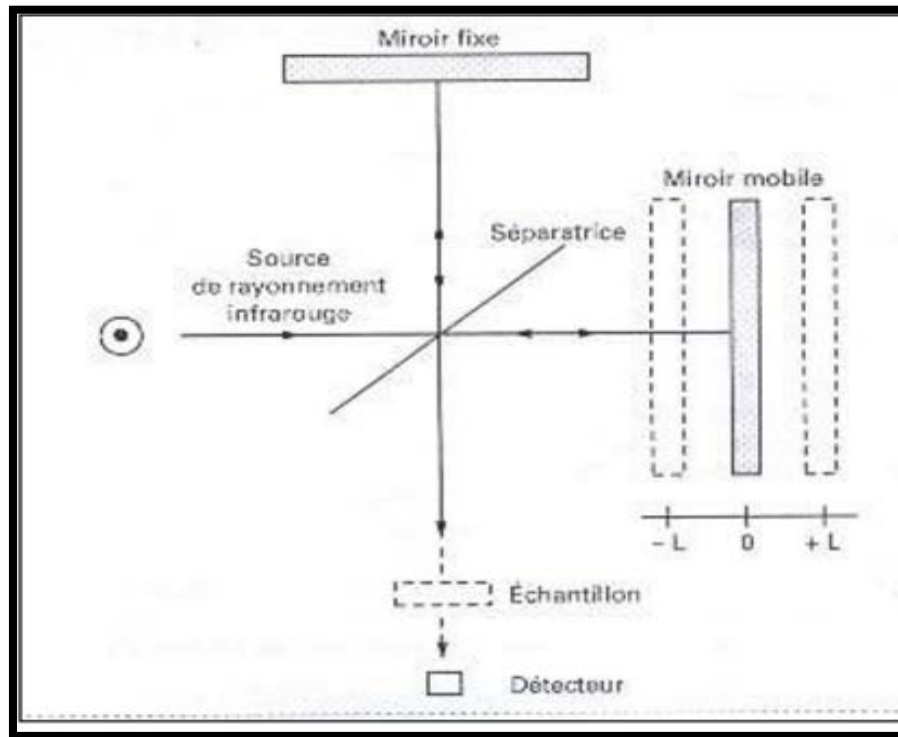


Figure11 : Représentation schématique du spectromètre à transformée de Fourier

Le spectre enregistré par le spectromètre IR à TF, est fonction de la fréquence du rayonnement incident (exprimé en nombre d'ondes  $\text{cm}^{-1}$ ). On peut enregistrer des spectres en transmission ou en réflexion. Un échantillon sous forme solide, liquide visqueux ou film peut être analysé directement à l'aide du spectromètre à TF (De type Cary 640 FTIR-Agilent technologies) disponible au laboratoire de recherche macromoléculaire de l'université de Tlemcen. (Figure12)



Figure12 : Spectromètre IR a TF(cary 640 FTIR-Agilent technologies)

## 2- Spectroscopie UltraViolet-Visible :

La spectroscopie UltraViolet-Visible ou spectrométrie UltraViolet-Visible est l'une des méthodes les plus utilisées de l'analyse quantitative dans divers domaines tels que : la physique, la chimie, la biochimie.. [10]

C'est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'UltraViolet (100 nm - 400 nm), du visible (400 nm - 750 nm) ou du proche Infrarouge (750 nm - 1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électronique (s).[11] Cette spectroscopie fait partie des méthodes de spectroscopie électronique. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide.

Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.

## *Chapitre 02: Flaboration des réseaux de polymères interpénétré base de (cellulose/poly $\beta$ FM $\beta$ )*

---

Le spectromètre UV-Visible utilisé et disponible au niveau du laboratoire de recherche sur les macromolécules est de type Specord 200 plus-Analytic Tena. (Figure 13)



Figure 13 : Spectromètre **UltraViolet-Visible** (Specord 200 plus-Analytic Tena).

## *Chapitre 02: Flaboration des réseaux de polymères interpénétré base de (cellulose/polyHt FMA)*

---

### *Références:*

- [1] M.Dekker, *Drug diffusion and transport processuses in pharmacential systems*, Kim SW ,Bea YH inhimmelstein K,Amidon GL, Edition ,(1993).
- [2] Vacik .I.Vacik,Kopevek J, *J.Appl polym Sci*,(1975).
- [3] Thon S, *physique de la lumiere*, IUT de l'Université de provence, (2011-2012).
- [4] Chaumont Pierre Emmanuel, *Thèse de doctorat*, Université de lorraine, (2012).
- [5] D.Ciolacua, C.Rudazb, M.Vasilescuc, T.Budtovab, "Physically and chemically cross-linked cellulose cryogels: Structure,properties and application for controlled release", *Carbohydrate Polymers* 151 (392-400), (2016)
- [6] Inimfon A.Udoetoka, Raquel M.Dimmicka, Lee D.Wilsona, John V.Headley, "Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorhydrin polymers in aqueous solutionI", *Carbohydrate Polymers* 136 (329-340) , (2016)
- [7] S.Hamel , *Mémoire de master* , Université de Tlemcen, (2016).
- [8] F.benyoub , *Mémoire de master* , Université de Tlemcen, (2009).
- [9] I.Zoubir *Mémoire de master* , Université de Tlemcen,(2017).
- [10] F.M.Sanda et al. « spectrophotometrique measurement techniques for fermentation process » (part 1), *University of Oradea Romania.Internal Report*, (2012).

## ***Chapitre 02: Flaboration des réseaux de polymères interpénétré base de (cellulose/poly $\alpha$ -FM $\alpha$ )***

---

[11] F.Messemeche, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2010).

[12] E.Pellizzi, Thèse de doctorat, Université d'Evry Val D'Essonne, (2012).

[13] K.E.Boudraa, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2010)

## **I. Introduction :**

Dans ce chapitre nous allons étudier les cinétiques de gonflement des réseaux interpénétrés de polymères de Cellulose/poly(Hydroxy-ethyl-meth-acrylate) ,pour les deux taux de 5% et 12% d'épichlorhydrine (ECH : agent réticulant).

Le but de notre étude est fondamental mais peut avoir une application, pour cela on peut contribuer à un essai de dépollution des eaux usées par l'étude de la rétention des colorants par notre réseau. Nous allons utiliser des colorants qui sont le Vert de Malachite, l'Eosine Y et l'Orange de télon (disponibles au laboratoire).

## **II. Etude de gonflement et dégonflement du réseau (cellulose /polyHEMA) :**

Le gonflement est l'une des caractéristiques très intéressantes d'un hydrogel [1]. Le gonflement est observé dans le cas où il y a une certaine affinité entre deux substances (solide-liquide) : elle se traduit par l'augmentation de volume initial de l'échantillon du solide en présence du liquide tout en maintenant son homogénéité.

### **1-Gonflement :**

#### **a) Introduction :**

Le gonflement des réseaux de polymères réticulés en présence d'un solvant est un phénomène d'une grande importance théorique et pratique. Le gonflement est l'une des caractéristiques les plus intéressantes des hydrogels [3]. Non seulement ils peuvent absorber des quantités énormes de solvant, mais ils peuvent également changer leur volume de façon contrôlée, selon les propriétés physico-chimiques du gel et de son environnement. Un réseau immergé dans un bon solvant aura tendance à se disperser le plus loin possible afin de réduire son énergie libre, comme le font les molécules non réticulées. Or, les réseaux sont limités dans leur possibilité de se disperser à cause des

## *Chapitre 03 : Caractérisation des réseaux de polymères interpénétrés (cellulose/poly HEMA)*

---

liaisons permanentes entre les chaînes, Il va s'en suivre une compétition entre les forces tendant à disperser les chaînes et les forces tendant à ramener la conformation moyenne des chaînes dans leur état d'équilibre, c'est à dire sans étirage. Nous nous sommes intéressés au gonflement des réseaux de polymères dans l'eau distillée (solvant)

### **b) Méthodologie pour l'étude du gonflement :**

L'étude de gonflement nécessite les étapes suivantes :

- La pesée des échantillons : la masse initiale des pastilles d'IPN synthétisées.
- Dans un bécher contenant une quantité importante du solvant (10fois le volume de la pastille IPN); on plonge les pastilles de (cellulose/polyHEMA) de 5 et 12% de ECH; on pèse ensuite la masse des réseaux gonflés.
- Pour suivre la cinétique de gonflement on pèse l'échantillon toutes les 5 minutes pendant les 2 premières heures puis toutes les 10 minutes pendant l'heure suivante ensuite pendant 15mn pour l'heure d'après et enfin chaque heure jusqu'à ce qu'on obtient une valeur d'équilibre correspondante à une valeur limite de saturation.
- L'étape finale après avoir effectué toutes les mesures, on représente les courbes de la cinétique de gonflement de ces réseaux dans le solvant choisi. (eau distillée ou eau colorée) .



Figure 1: pastille a l'état gonflé [IPN (cellulose / HEMA)]

## 2- Dégonflement :

Pour l'étude du phénomène inverse de gonflement on procède de la façon suivante :

On place la pastille gonflée dans la balance électrique à l'air libre et à température ambiante afin de suivre la variation de la masse en fonction du temps lors de l'évaporation du solvant.

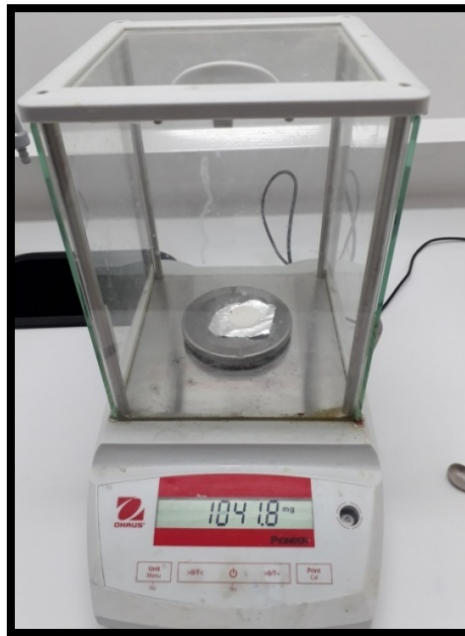


Figure 02: Dégonflement IPN

L'état de gonflement est caractérisé généralement par le taux de gonflement  $\tau$  (%). Ce paramètre est défini comme le rapport entre la variation de masse et la masse initiale, ou encore le volume final et initial [2]

$$\tau = 100 * \left( \frac{M_t - M_0}{M_0} \right)$$

### *Chapitre 03 : Caractérisation des réseaux de polymères interpénétrés (cellulose/poly H<sub>2</sub>FMA)*

---

Où :

$\tau$  : désigne le taux de gonflement

$M_t$  : désigne la masse de l'échantillon gonflé à un instant  $t$

$M_0$  : représente celle de l'échantillon initial à sec.

✚ Cinétique de gonflement/dégonflement :

On remarque dans les figures 03 et 04 que pour les deux taux de réticulation, qu'il y'a une augmentation rapide du taux de gonflement au début de la cinétique. Le plateau est atteint plus lentement puis le taux de gonflement devient constant.

Le maximum atteint par le réseau réticulé à 5%ECH est de 97% alors qu'il est de 146% pour le réseau réticulé à 12%ECH.

Le taux de gonflement augmente lorsque le pourcentage de l'agent réticulant augmente. Cela peut être expliqué par la taille des pores qui deviennent plus grand sous l'action de l'agent réticulant. [14]

En comparaison avec la cellulose linéaire, la densité des liaisons hydrogènes due au grand nombre des fonctions OH, forme un type de réseau physique qui réduit la taille des pores et empêche l'eau de pénétrer. [15]

L'épichlorhydrine forme des ponts entre les chaînes linéaires de la cellulose en liant une fonction OH d'une unité glucose de la chaîne I à une fonction OH appartenant à la chaîne II. [14]

En comparant les deux résultats ; on peut conclure que la concentration en agent réticulant et par suite l'architecture du réseau joue un rôle important sur le taux de gonflement.

*Chapitre 03 : Caractérisation des réseaux de polymères interpénétrés  
(cellulose/poly HEMA)*

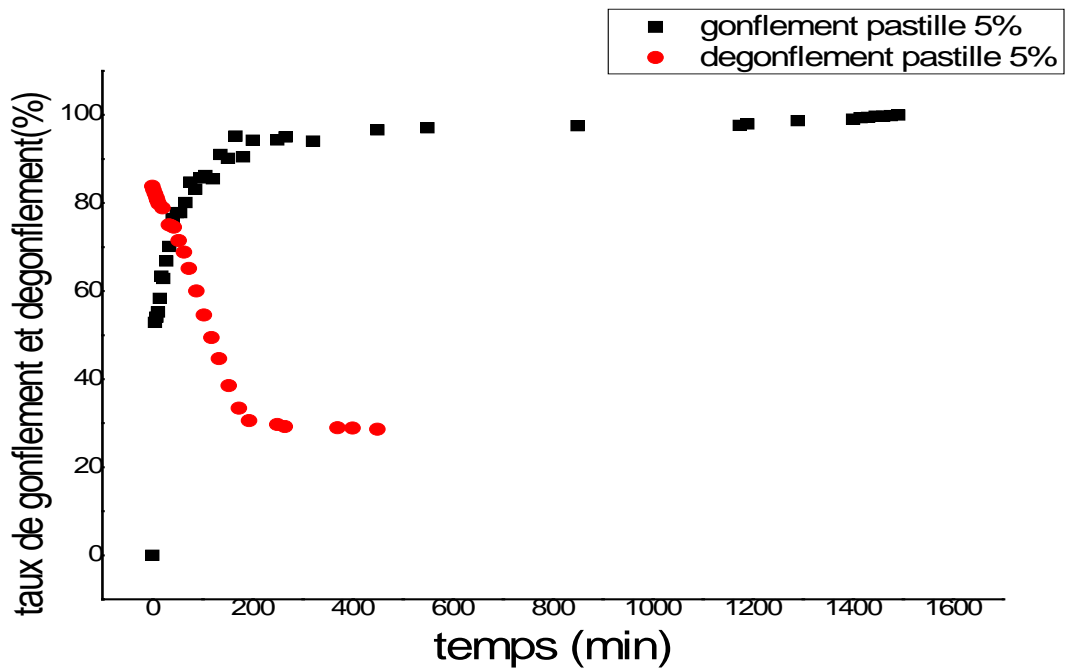


Figure 03: Cinétique de gonflement et de dégonflement du réseau IPN 5% ECH.

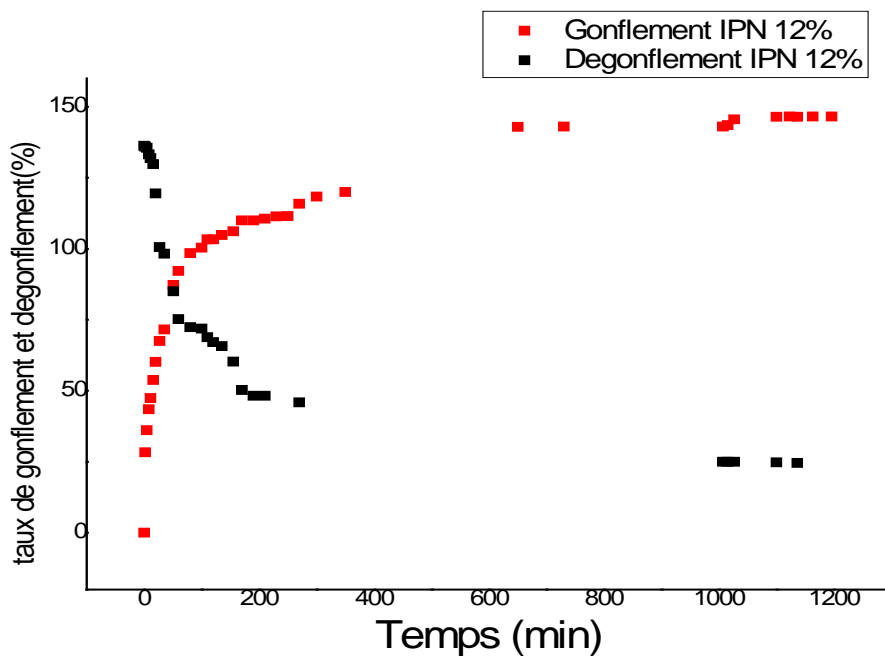


Figure 04: cinétique de gonflement et de dégonflement du réseau IPN 12% ECH.

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

Pour suivre la rétention du colorant par le réseau IPN, nous préparons des solutions mères de Vert de Malachite, d'Eosine Y et d'Orange de telon.

Ensuite nous suivons la cinétique d'absorption du réseau IPN dans les solutions colorées à température ambiante et en fonction du temps ; en immergeant le réseau dans la solution colorée jusqu'à ce que le réseau arrive à sa limite et ne gonfle plus.

La rétention du colorant par le réseau (cellulose/polyHEMA) est suivie par la cinétique de dégonflement en fonction du temps, à température ambiante et à l'air libre.

1. Le vert de malachite :
  - a. Gonflement :



Figure 5: Absorption du colorant à différents instants t  
(t=0 ; t=3h10min ; t=8h)



Figure 06 : Absorption totale du VM.



Figure 07: Rétention du VM

On remarque une diminution de l'intensité de la concentration du colorant dans l'eau colorée, avec une coloration du réseau IPN (cellulose /polyHEMA). On peut dire alors qu'il y'a une rétention du colorant par notre réseau IPN. (Figure07)

La solution colorée revient à son état initial. (eau distillée) (Figure06)

**b. Dégonflement :**

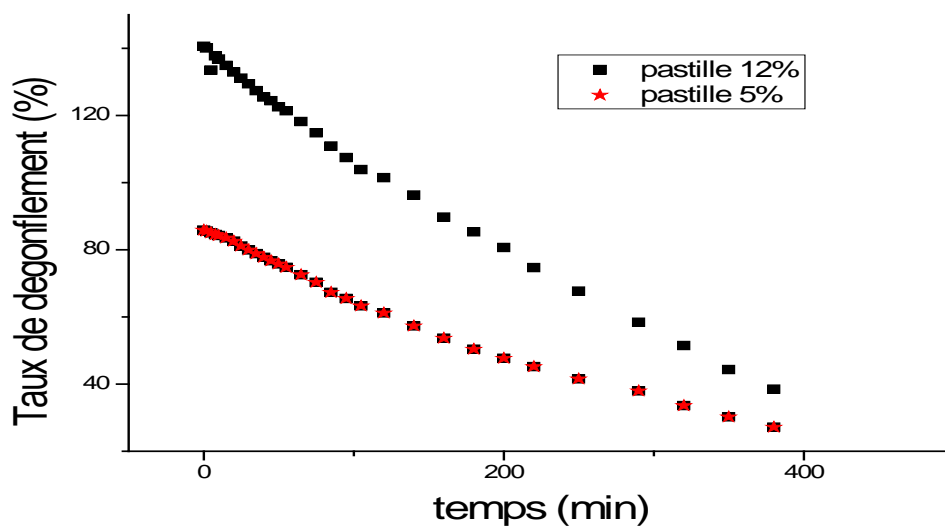


Figure 08: Cinétique de dégonflement des réseaux IPN à 5% et 12% d'agent réticulant.

### *Chapitre 03 : Caractérisation des réseaux de polymères interpénétrés (cellulose/poly HEMA)*

---

Lorsque les deux réseaux IPNs colorés avec le Vert de Malachite sont placés à l'air libre et à température ambiante ils dégonflent rapidement ; jusqu'à atteindre une masse respectivement de 856.8 mg pour l'IPN 5% et de 656.4mg pour l'IPN 12% sachant que les masses initiales étaient respectivement de 674 et 474.1 mg.

La cinétique de dégonflement montre que le Vert de Malachite est retenu par le réseau (cellulose /polyHEMA) comme il est montré par la figure09 suivante :

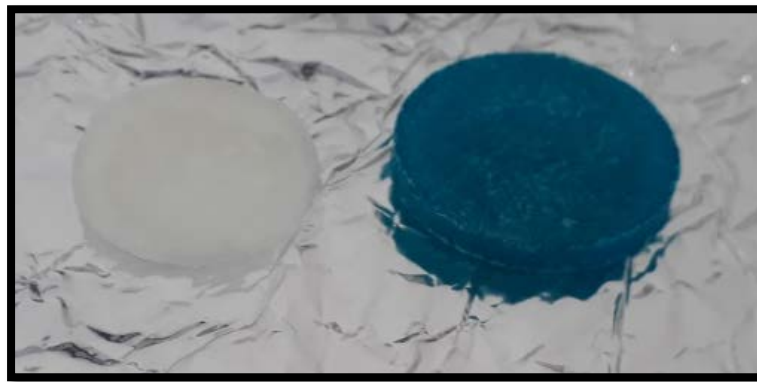


Figure09: Dégonflement de l'IPN coloré et la rétention du VM

Le gonflement du réseau et la diffusion du colorant se passent en même temps, après le dégonflement le réseau de polymère prend la couleur du colorant démontrant ainsi le pouvoir de rétention du réseau IPN du colorant. (Figure09)

On peut en déduire que la pastille a retenu une quantité de colorant VM estimé à :

| IPN     | Masse du VM retenue (mg) |
|---------|--------------------------|
| 5% ECH  | 182.8                    |
| 12% ECH | 184.9                    |

Tableau 01 : masse du Vert de Malachite retenu par le réseau (cellulose/HEMA)

c. Cinétique d'absorption :

La solution préparée du Vert de Malachite est analysée avec la spectroscopie UV-Visible à l'état initial (c'est à dire avant de placer le réseau polymérique (cellulose /polyHEMA) dans la solution colorée). Puis on plonge le réseau IPN dans la solution, et on suit la cinétique de gonflement en fonction de l'absorbance.

Le même travail est effectué pour les deux taux d'agent réticulant ECH (5% et 12%) illustré dans les figures 10 et 11 :

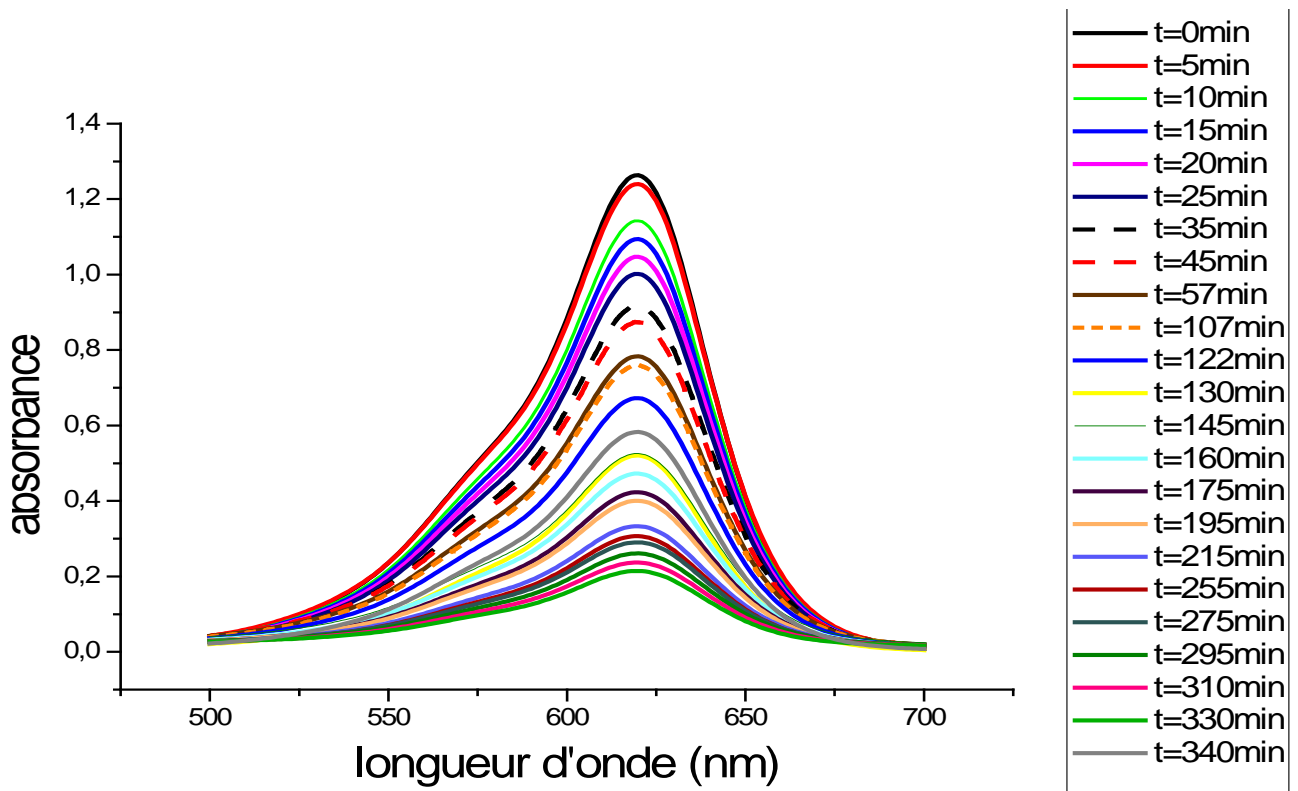


Figure 10: Spectre UV-Visible de la cinétique d'absorption du vert de malachite par l'IPN12% en fonction du temps.

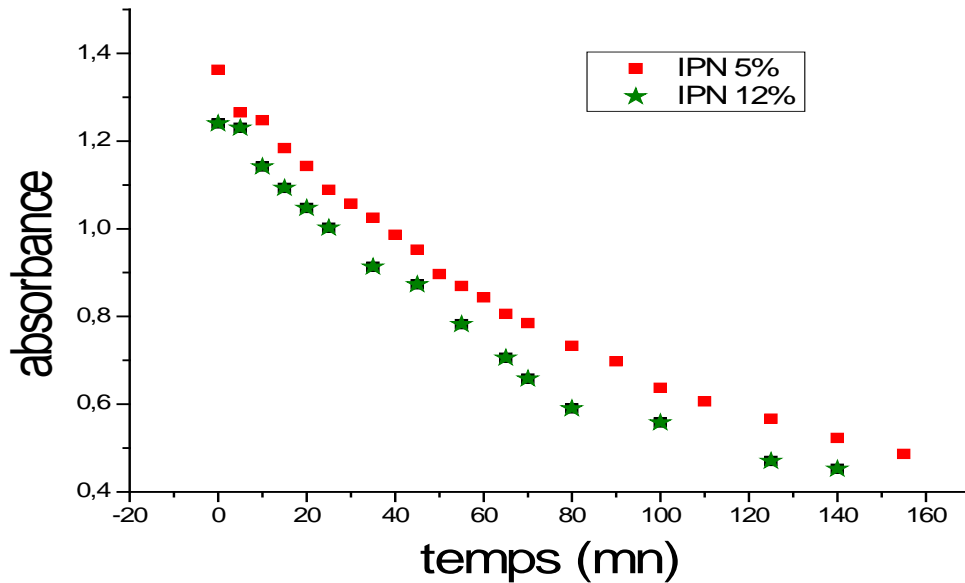


Figure 11: Superposition des Spectres UV-Visible de la cinétique d'absorption du vert de malachite en fonction du temps pour les deux IPNs à 5 et 12% d'ECH.

On suit la variation de l'absorbance de l'échantillon en fonction du temps (voir figures 11 et 12). On observe une chute considérable du pic d'absorbance ; cela veut dire que l'IPN (cellulose/polyHEMA) retient le colorant progressivement en fonction du temps jusqu'à avoir une absorption totale et une rétention du colorant par le réseau polymérique, se traduisant par la décoloration totale de la solution d'eau colorée.

## 2. L'Eosine Y :

On plonge dans la solution mère d'Eosine Y des pastilles de 5 et 12% ECH dans deux béchers différents et on suit la cinétique de gonflement et de dégonflement.

a) Gonflement /Dégonflement:



Figure 12: Gonflement du réseau (cellulose/polyHEMA) dans une solution colorée d'EOSINE Y

Le réseau de (cellulose/polyHEMA) gonfle dans la solution colorée d'Eosine Y et prend une couleur rose, ce qui prouve qu'il y a une rétention du colorant par notre IPN. Mais on constate aussi que la solution aqueuse garde sa couleur initiale.

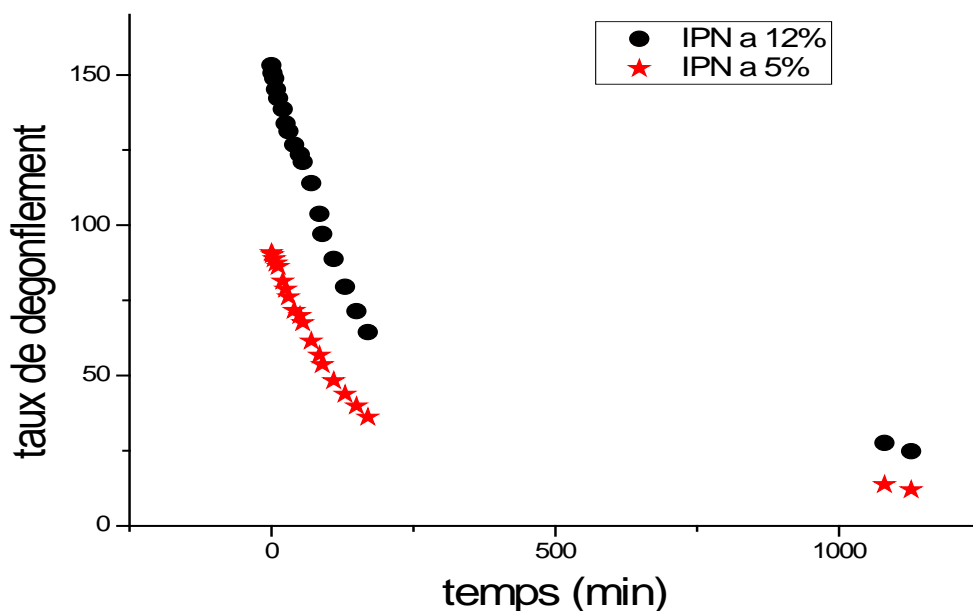


Figure 13: Cinétique de dégonflement pastille coloré avec l'Eosine Y

### *Chapitre 03 : Caractérisation des réseaux de polymères interpénétrés (cellulose/poly HEMA)*

---

Lorsque les deux réseaux IPNs colorés avec l'Eosine Y sont placés à l'air libre et à température ambiante ils dégonflent rapidement ; jusqu'à atteindre des masses respectivement de 559.5mg pour l'IPN 5% et de 524.4mg pour l'IPN 12% sachant que les masses initiales sont respectivement 499.4 et 450.2mg.

La cinétique de dégonflement montre que l'Eosine Y est retenu par le réseau (cellulose /polyHEMA) comme est montré par la figure suivante :



Figure 14: rétention de l'EOSINE Y

On peut en déduire que la pastille a retenu une quantité de colorant Eosine Y estimé à :

| IPN     | Masse de l'Eosine Y retenue (mg) |
|---------|----------------------------------|
| 5% ECH  | 60.1                             |
| 12% ECH | 74.2                             |

Tableau 02 : Masse de l'Eosine Y retenu par le réseau (cellulose/HEMA)

b) Cinétique d'absorption :

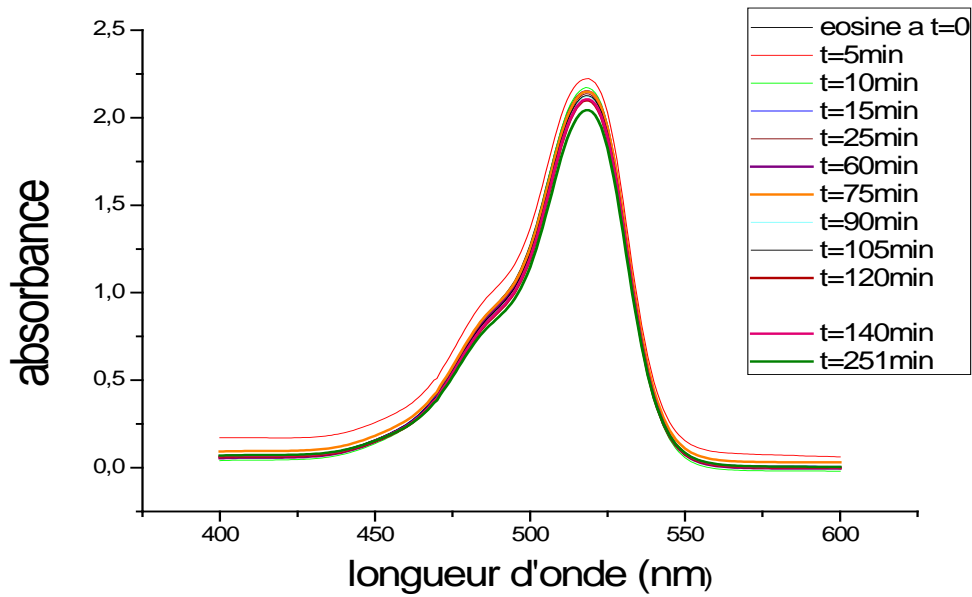


Figure 15: Spectre UV-Visible de la cinétique d'absorption de l'EOSINE Y en fonction du temps pour le réseau a 5% ECH.

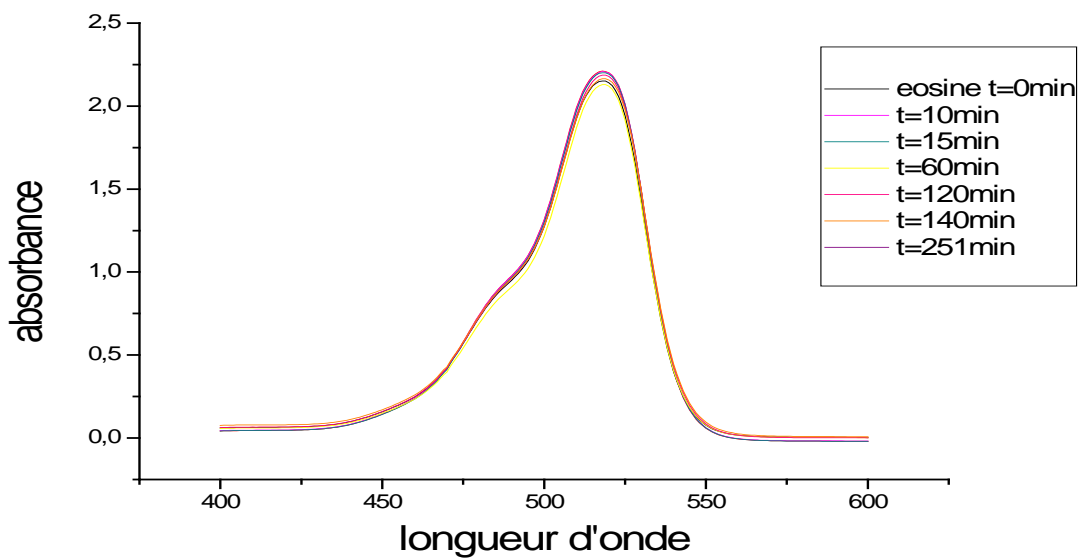


Figure 16: Spectre UV-Visible de la cinétique d'absorption de l'EOSINE Y en fonction du temps pour le réseau a 12% ECH.

### *Chapitre 03 : Caractérisation des réseaux de polymères interpénétrés (cellulose/poly HEMA)*

---

On remarque clairement d'après les deux courbes (figures 15 et 16) qu'il y'a une très faible diminution du pic de l'absorbance du colorant par notre IPN (cellulose/polyHEMA). Cela confirme que la pastille ne retient qu'une certaine quantité de colorant, ce qui justifie pourquoi la solution aqueuse garde sa couleur initiale.

#### 3. Orange de telon :

On suit les mêmes étapes que les colorants précédant :

##### a) Gonflement /Dégonflement:



Figure 17: Rétention et gonflement de la pastille avec une solution colorée d'Orange de telon

Le réseau de (cellulose/polyHEMA) gonfle dans la solution colorée d'Orange de telon et prend une couleur orange : ce qui prouve qu'il y'a une rétention du colorant par notre IPN. Mais la pastille est vite saturée et n'absorbe plus de colorant. (voir Figure 17)

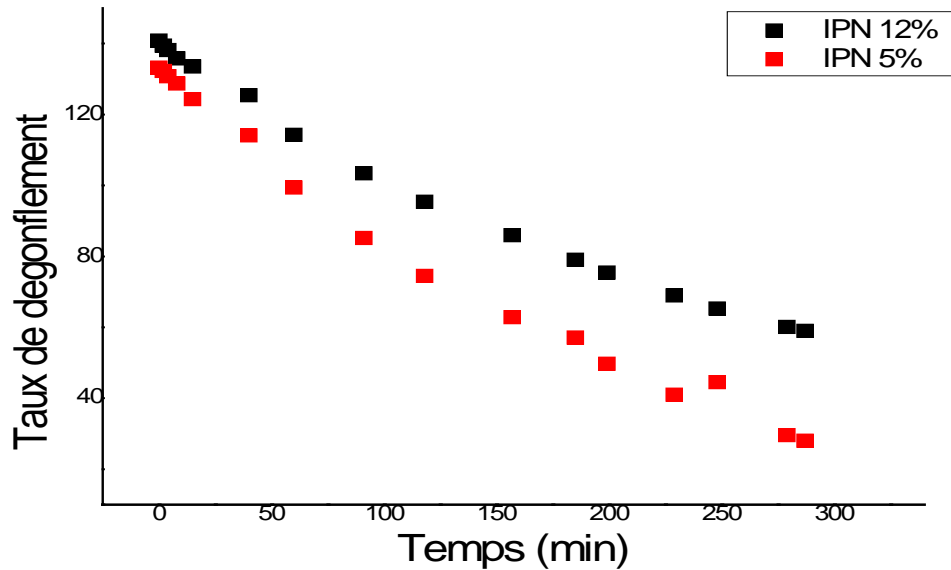


Figure 18 : Cinétique de dégonflement de la pastille colorée avec l'Orange de telon.

Lorsque les deux réseaux IPNs colorés avec l'Orange de telon sont placés à l'air libre et à température ambiante ils dégonflent rapidement ; jusqu'à atteindre des masses de 582.9mg pour IPN 5% et 556.9mg pour l'IPN 12% sachant que les masses initiales sont respectivement de 494.9 et 485.8mg. (figure 18)

La cinétique de dégonflement montre que l'orange de telon est retenu par le réseau (cellulose /polyHEMA) comme est montré par la figure 19:



Figure 19: Rétention de l'Orange de telon

On peut en déduire que la pastille a retenu une quantité de colorant (Orange de telon) estimé à :

| IPN     | Masse de l'Orange de telon retenue (mg) |
|---------|---|
| 5% ECH  | 88                                      |
| 12% ECH | 74.2                                    |

Tableau 03 : Masse d'Orange de telon retenu par le réseau (cellulose/HEMA).

**b) Cinétique d'absorption :**

On note les mêmes observations pour l'Orange de telon et l'Eosine Y car ils font partie de la même famille des colorants, c'est-à-dire de type anionique.

*Chapitre 03 : Caractérisation des réseaux de polymères interpénétrés  
(cellulose/poly H<sub>2</sub>FMA)*

---

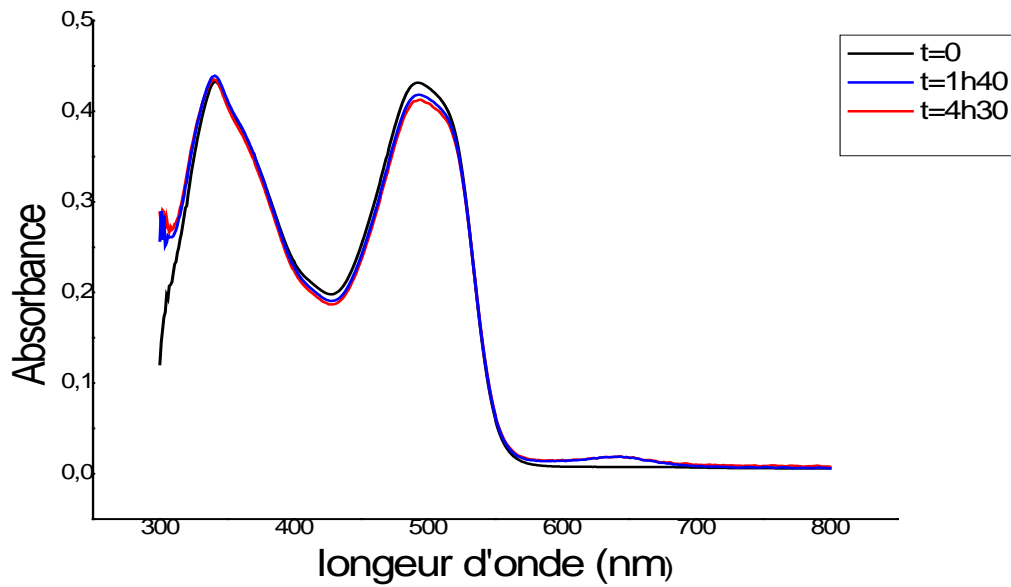


Figure 20: Spectre UV-Visible de la cinétique d'absorption de l'EOSINE Y en fonction du temps pour le réseau à 5% ECH

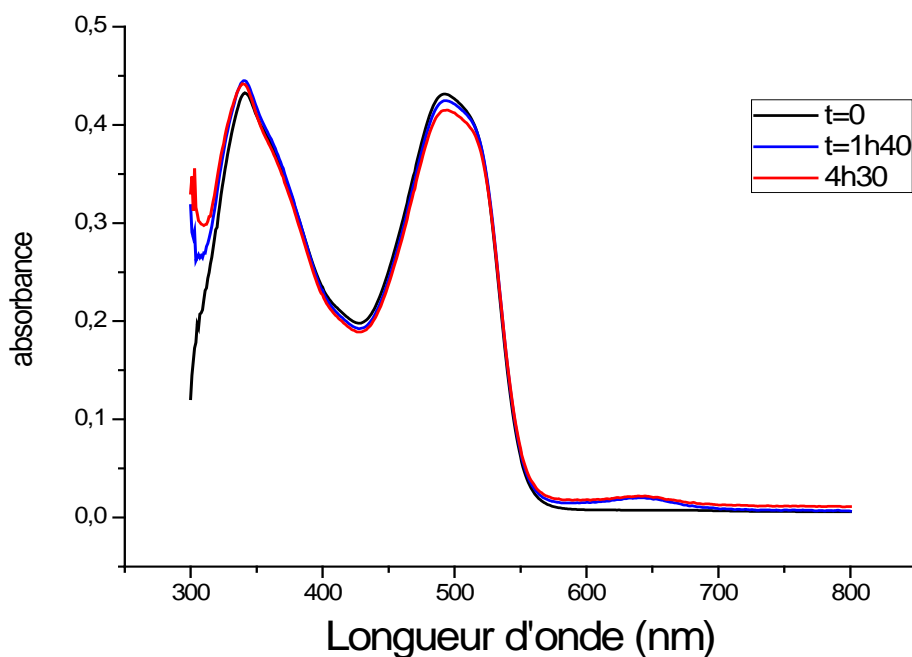


Figure 21: Spectre UV-Visible de la cinétique d'absorption de l'EOSINE Y en fonction du temps pour le réseau à 12% ECH.

✚ D'après la figure 22, on note que la masse retenue par le réseau Polymérique (cellulose/polyHEMA) pour les deux taux de réticulations 5 et 12% d'ECH est plus importante dans le cas du Vert de Malachite que de celui de l'Eosine Y et de l'Orange de telon.

Ce qui confirme les résultats obtenus (spectres UV-visible/gonflement et dégonflement) concernant la bonne rétention de l'IPN pour le Vert de Malachite et sa faible rétention pour l'Eosine Y et l'Orange de telon.

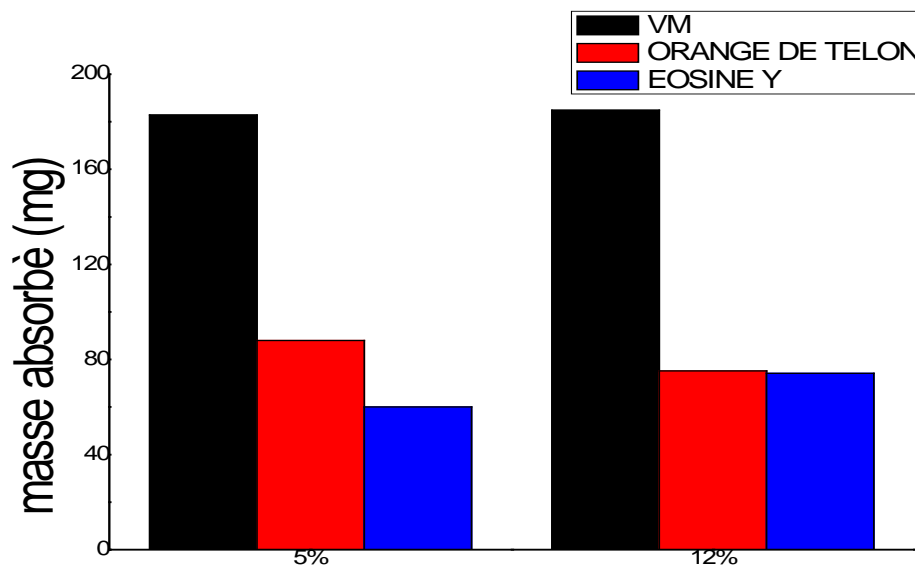


Figure 22 : Masse des colorants absorbés par l'IPN 5% et 12% d'ECH.

#### 4. Mélange :

On prend 10ml de chacune des trois solutions mère de colorant, pour voir lequel des trois colorants sera absorbé.

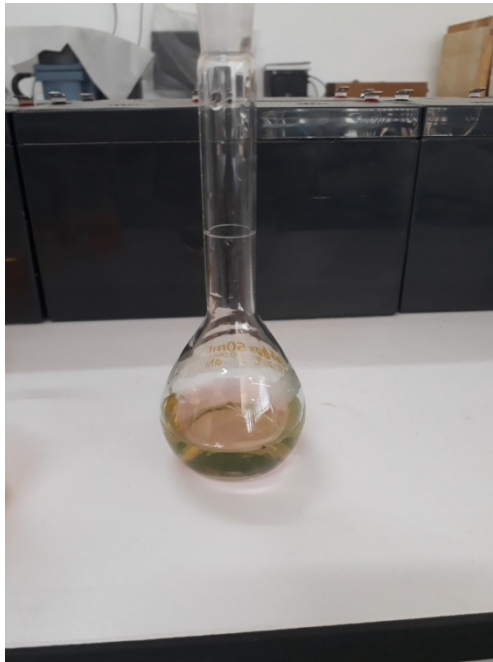


Figure 23 : Solution du mélange des colorants.



Figure 24 : Rétention des colorants par la pastille.

On constate que la pastille prend une couleur verdâtre, on n'en déduit qu'elle a absorbé le vert de malachite ainsi qu'une petite quantité d'Eosine Y et d'Orange de telon d'où la couleur orange qui apparait.

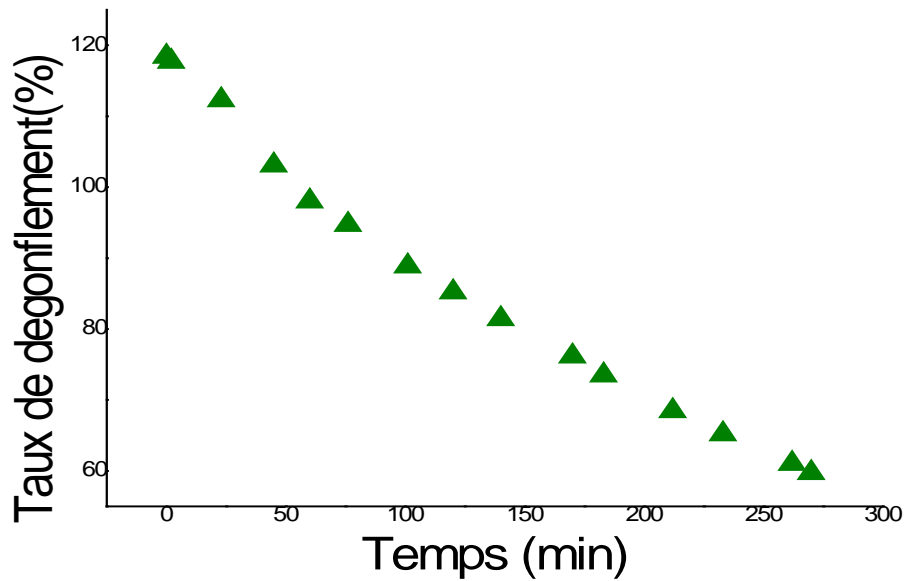


Figure 25 : Cinétique de dégonflement du mélange de colorants.

La cinétique de dégonflement (Figure 25) montre une diminution rapide du taux de dégonflement ; on note aussi que les colorants sont retenus par le réseau (cellulose /polyHEMA). (Figure24)

(Les molécules de l'IPN s'attachent à des molécules préférentielle des colorant d'où la bonne rétention du VM et la moyenne rétention de l'Eosine Y et l'Orange de telon).

### Chapitre 03 : Caractérisation des réseaux de polymères interpénétrés (cellulose/poly H<sub>2</sub>FMA)

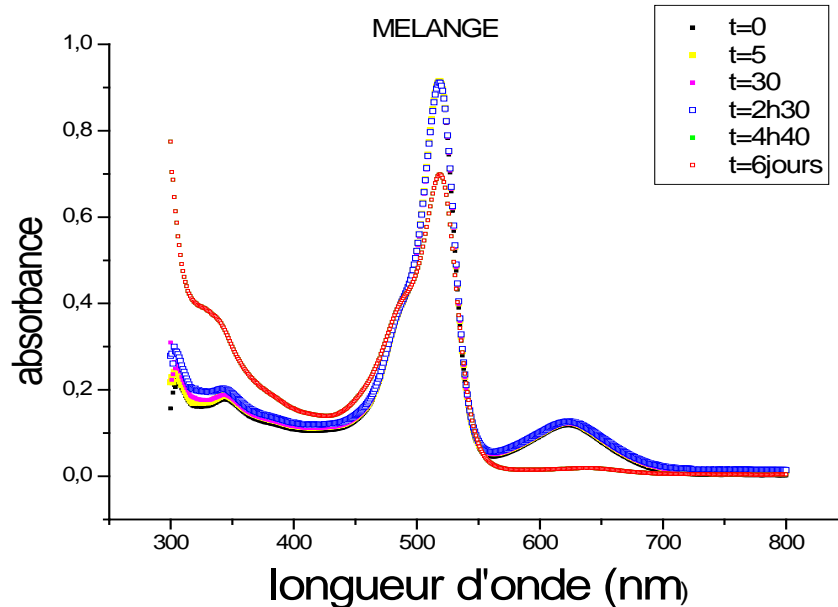


Figure 26: Spectre UV-Visible du mélange de colorant

On remarque dans la figure 26 qu'il y'a deux pics d'absorption, le premier correspond à l'Eosine Y et à l'Orange de telon, et le second à celui du vert de malachite.

Le premier pic correspond à la longueur d'onde de l'Eosine Y et de l'Orange de telon: il y'a une faible diminution de l'absorbance de ce pic. La pastille dans ce cas là n'absorbe qu'une faible quantité de colorant.

Le deuxième pic correspond à la longueur d'onde du Vert de malachite : on observe une forte diminution de l'absorbance de ce pic qui tend vers zéro après 6jours.

On en déduit que le vert de malachite a été entièrement absorbé de la solution du mélange

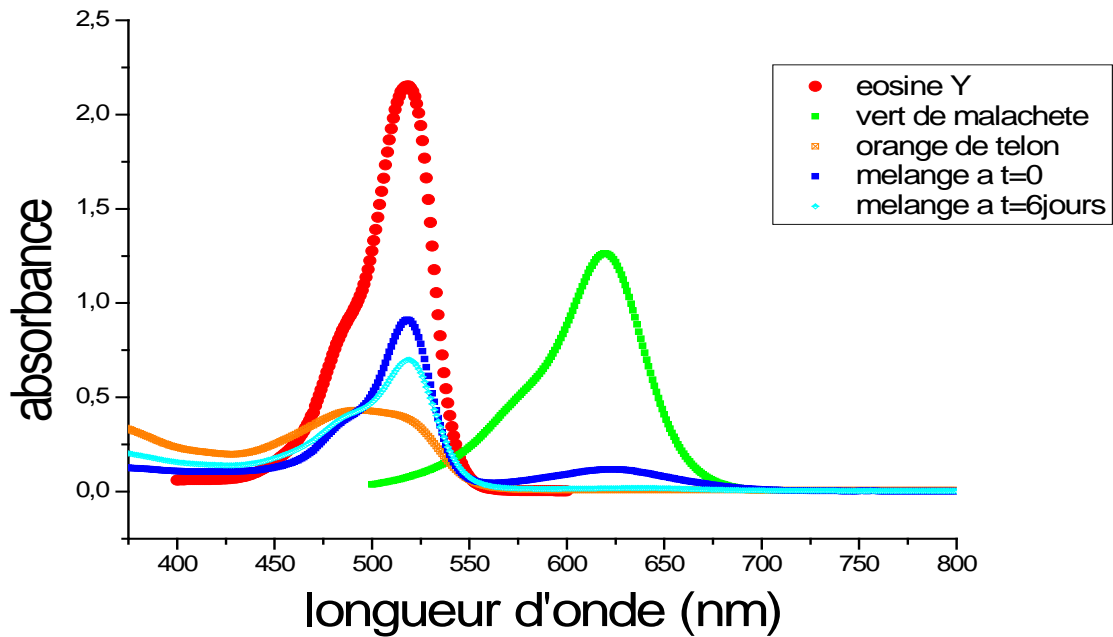


Figure 27: Superposition des spectres UV-Visible des différents colorants et de leur mélange

Cette superposition des différents spectres obtenus confirme que la rétention est totale pour le Vert de Malachite; tandis qu'elle est partielle pour l'Eosine Y et l'Orange de telon.

#### IV. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier 'FTIR' des solutions et des réseaux utilisées :

Nous plaçons nos différents réseaux de polymères purs et colorés dans l'appareil et on détermine leurs principaux groupes fonctionnels :

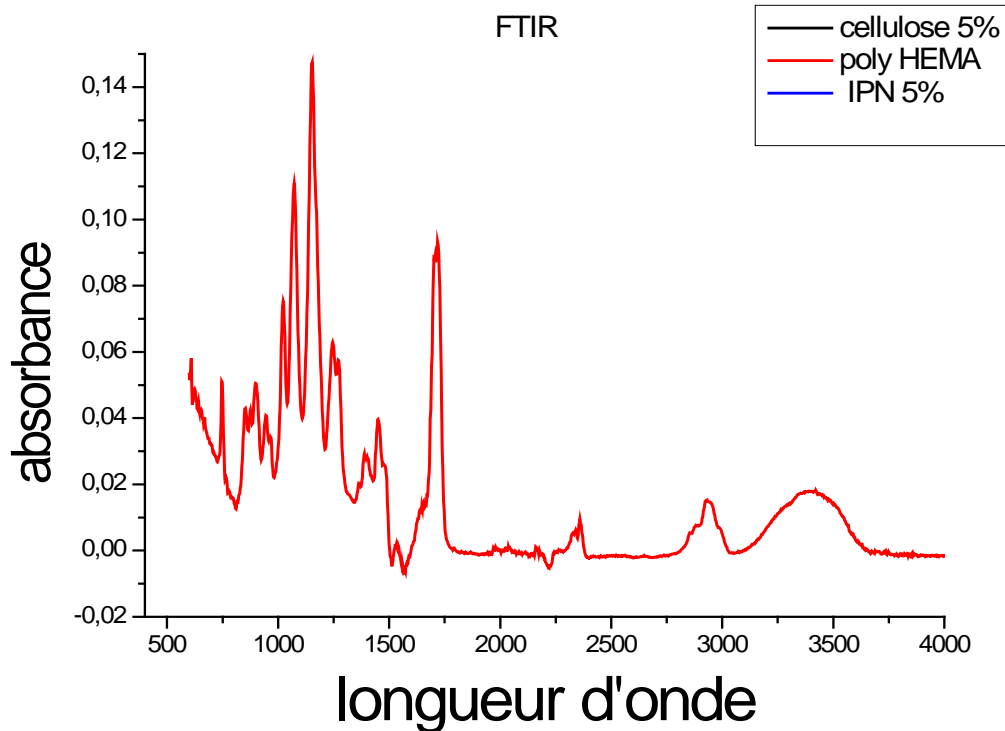


Figure 28: Spectre ftir du poly-HEMA, cellulose et IPN 5%

Le spectre de la cellulose (figure 29) est caractérisé par les bandes caractéristiques: O-H vers  $3374\text{ cm}^{-1}$  et C-O vers  $1150\text{ cm}^{-1}$  et C-H vers  $1322$  à  $1394\text{ cm}^{-1}$ . On note aussi que le réseau cellulosique se dissocie lorsqu'on le gonfle dans l'eau. Les pics observés dans la plage de nombre d'ondes comprise entre  $3660$  et  $2900\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques de l'étirement des vibrations des liaisons O-H et C-H dans les polysaccharides.

Le large pic à  $3331\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique pour l'étirement des vibrations du groupe hydroxyle dans les polysaccharides [7-8]. Ce pic inclut également les vibrations de liaisons hydrogènes intermoléculaires et intramoléculaires dans la cellulose [9]. La bande à  $2894\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'étirement CH de la vibration de tous les constituants hydrocarbonés dans les polysaccharides. Des bandes typiques attribuées à la cellulose ont été observées entre  $1630$  et  $900\text{ cm}^{-1}$ . Les pics situés à  $1633\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations des molécules d'eau absorbées dans la cellulose. Les bandes d'absorption en  $1428$ ,

### Chapitre 03 : Caractérisation des réseaux de polymères interpénétrés (cellulose/poly HEMA)

1367, 1334, 1027  $\text{cm}^{-1}$  et 896  $\text{cm}^{-1}$  appartiennent aux vibrations d'étirement et de flexion des liaisons -CH<sub>2</sub> et -CH, -OH et C-O dans la cellulose [10] [11]. La bande autour de 1420 - 1430  $\text{cm}^{-1}$  est associée à la quantité de la structure cristalline de la cellulose, tandis que la bande à 897  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la région amorphe dans la cellulose [12][13].

Le spectre du réseau du poly-HEMA pure montre une large bande de 3000 à 3500  $\text{cm}^{-1}$  attribué au groupe hydroxyle OH- ; la vibration d'élongation des groupes méthyle méthylène CH<sub>2</sub>- CH<sub>3</sub>- à 2892 et 2956  $\text{cm}^{-1}$  ; un pic attribué a la vibration d'élongation C=O à 1720  $\text{cm}^{-1}$  contribue à la bande polyacrylate et vibration d'élongation -C-O-C- et -C-O- à (1025-1076-1155)  $\text{cm}^{-1}$ . [4-6] [16]

Le spectre IR de notre IPN5% prend l'allure du spectre de la cellulose 5% , on remarque juste une diminution de l'intensité de certaines bandes caractéristiques : telle que la bande C-O vers 1150  $\text{cm}^{-1}$

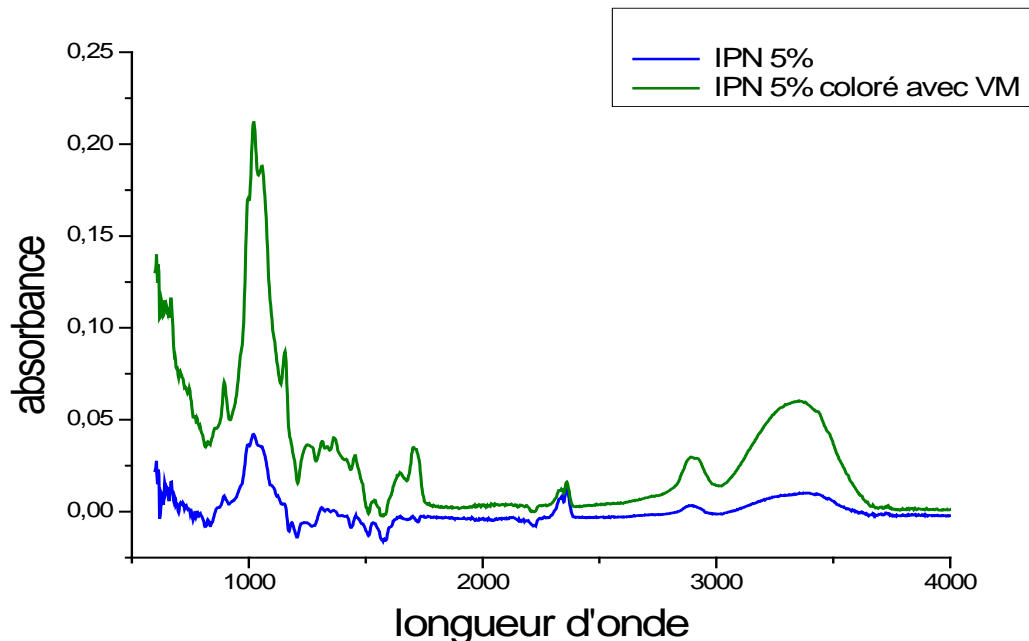


Figure 29: Spectre ftir de l'IPN 5% coloré avec le vert de malachite et l'IPN non coloré

### Chapitre 03 : Caractérisation des réseaux de polymères interpénétrés (cellulose/poly HEMA)

Comme il est montré par la figure 30, le spectre IR de l'IPN coloré par le Vert de Malachite montre des différences par rapport au spectre IR de l'IPN non coloré.

On remarque l'augmentation de l'intensité des pics correspondant à l'IPN coloré par rapport à l'IPN non coloré. La présence des pics à  $1025$  et  $1059\text{ cm}^{-1}$  montrent l'absorption du vert de malachite par le réseau interpénétré (cellulose/polyHEMA).

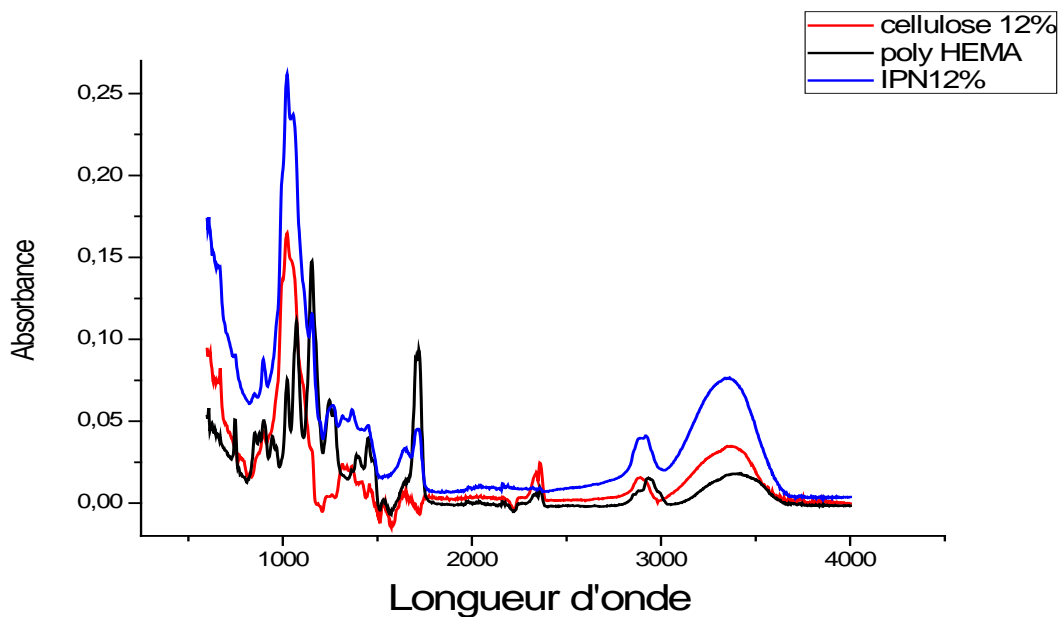


Figure 30: Spectre ftir du poly-HEMA, cellulose et IPN 12%

On note la présence des mêmes bandes caractéristiques pour la cellulose 5 et 12% ainsi que l'IPN (cellulose/polyHEMA) 5 et 12%, avec une légère différence de leurs intensités.

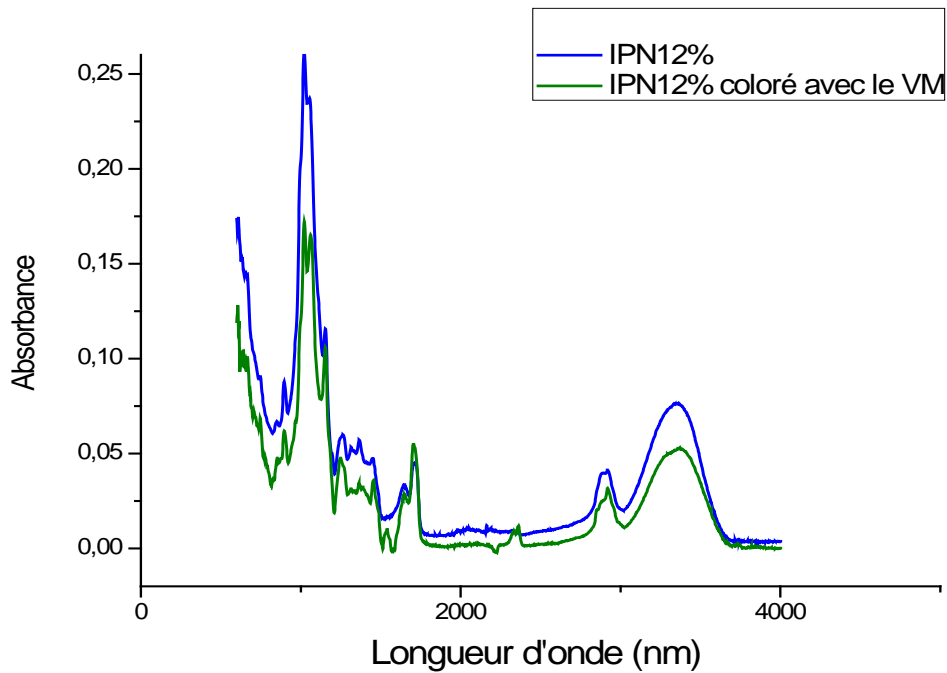


Figure 31 : Spectre ftir de l'IPN 12% coloré avec le vert de malachite et l'IPN non coloré

Comme il est montré par la figure32, le spectre IR de l'IPN coloré par le Vert de Malachite montre des différences par rapport au spectre IR de l'IPN non coloré.

On remarque l'augmentation de l'intensité des pics correspondant à l'IPN coloré par rapport a l'IPN non coloré.

## *Références:*

- [1] F.benyoub , *Mémoire de master , Université de Tlemcen, (2009)*
- [2] B.Dali youcef, *Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2009)*
- [3]K.Boudraa, *Thèse de doctorat, Université de Tlemcen,(2010)*
- [4] Y.Bendahma, *Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2019)*
- [5] S-L.Huang et al, " *Structural characteristics and properties of silica/poly(2-hydroxyle methacrilate) (PHEMA) nanocomposites prepared by mixing colloidal silica or tetraethyloxysilane (TEOS) with PHEMA*", *Polymer* 46, 1865-1877, (2005)
- [6] Fan Zhang et al, "controlling adsorption structure of Eosine Y dye on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films for improved photovoltaique performances" ,14659-14666, (2013)
- [7] Rosa, M.F., Medeiros, E.S., Malmonge, J.A., Gregorski, K.S., Wood, D.F., Mattoso, L.H.C. and Imam, S.H. "Cellulose Nanowhiskers from Coconut Husk Fibers: Effect of Preparation Conditions on Their Thermal and Morphological Behavior". *Carbohydrate Polymers*, 81, 83-92, (2010)
- [8] Poletto, M., Pistor, V., Zeni, M. and Zattera, A.J. "Crystalline Properties and Decomposition Kinetics of Cellulose Fibers in Wood Pulp Obtained by Two Pulp-ing Processes". *Polymer Degradation and Stability*, 96, 679-685, (2011)
- [9] Popescu, M.C., Popescu, C.M., Lisa, G. and Sakata, Z. "Evaluation of Mor-phological and Chemical Aspects of Different Wood Species by

### *Chapitre 03 : Caractérisation des réseaux de polymères interpénétrés (cellulose/poly H<sub>2</sub>FMA)*

---

Spectroscopy and Thermal Methods". *Journal of Molecular Structure*, 988, 65-72, (2011)

[10] Xu, F., Yu, J., Tesso, T., Dowell, F. and Wang, D. "Qualitative and Quantitative Analysis of Lignocellulosic Biomass Using Infrared Techniques: A Mini-Review. *Applied Energy*", 104, 801-809, (2013)

[11] Fackler, K., Stevanic, J.S., Ters, T., Hinterstoisser, B., Schwanninger, M. and Salmén, L. "FT-IR Imaging Spectroscopy to Localise and Characterise Simultaneous and Selective White-Rot Decay within Spruce Woodcell". *Holzforschung*, 65, 411-420, (2011)

[12] Poletto, M., Ornaghi, H.L. and Zattera A.J, "Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties". *Materials*, 7, 6105-6119, (2014)

[13] V.Hospodarova E.Singovszka and N.Stevulova, "Characterization of Cellulosic Fibers by FTIR Spectroscopy for Their Further Implementation to Building Materials", *American Journal of Analytical Chemistry*, 9, 303-310, 2018

[14] D.Ciolacua, C.Rudazb, M.Vasilescuc, T.Budtovab, "Physically and chemically cross-linked cellulose cryogels: Structure, properties and application for controlled release", *Carbohydrate Polymers* 151 (2016) 392-400

[15] Inimfon A.Udoetoka, Raquel M.Dimmicka, Lee D.Wilsona, John V.Headley, "Adsorption properties of cross-linked cellulose-epichlorhydrin polymers in aqueous solution", *Carbohydrate Polymers* 136 (329-340), (2016)

*Chapitre 03 : Caractérisation des réseaux de polymères interpénétrés  
(cellulose/poly HEMA)*

---

[16] B.Dalli Youcef, T.Bouchaour, U.Maschke, "Phase behavior of poly(n-butyl acrylate) and poly(2-ethylhexyl acrylate) in nematic liquid crystal E7, Macromolecular Symposia" 303(1) , (2011)

### **I. Introduction :**

Dans le but de corrélérer les résultats expérimentaux avec un modèle théorique nous avons effectué une étude conformationnelle qui nous permet de représenter le système de réseau interpénétré (cellulose /poly HEMA) par un modèle moléculaire simplifié en trois(3) dimensions. La modélisation moléculaire implique l'utilisation des méthodes de calcul théoriques (mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique ab-initio ou semi-empirique,...) permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés structurales et physico-chimiques de la molécule étudiée.

### **II. Modélisation moléculaire :**

La modélisation moléculaire est une méthode computationnelle qui permet de simuler la structure et le comportement d'un système de molécules. Elle est utilisée pour reconstruire la structure tridimensionnelle de molécules, à partir de données expérimentales comme la cristallographie aux rayons X. Elle permet aussi de simuler le comportement dynamique des molécules et leurs mouvements internes. On l'utilise enfin pour concevoir de nouveaux matériaux.

La taille du système étudié peut aller d'une simple molécule à plusieurs dizaines de milliers d'atomes [1]. Pour simuler ces systèmes moléculaires, il est nécessaire de déterminer une expression de l'énergie d'interaction des atomes du système en fonction de leurs positions relatives. La modélisation moléculaire repose sur les méthodes de calcul théorique appelées Mécanique Quantique (MQ) et Mécanique Moléculaire (MM).

### **III. Méthodes quantiques (MQ):**

Les méthodes de modélisation basées sur la mécanique quantique [2] visent à décrire le système étudié par une fonction d'onde qui peut

## ***Chapitre 04 : Etude conformationnelle***

---

théoriquement être déterminée par la résolution de l'équation de Schrödinger [3] non relativiste et indépendante du temps.

$$H\Psi = E\Psi$$

Avec :

H : Hamiltonien

$\Psi$ : fonctions propres de H

E : valeurs propres de H

### **IV. Mécanique moléculaire (MM) :**

La mécanique moléculaire décrit les interactions interatomiques intermoléculaires et intramoléculaires. Ces interactions sont modélisées empiriquement à l'aide d'un potentiel reproduisant au mieux des données expérimentales disponibles, telles que des spectres vibrationnels, ou encore des grandeurs calculées théoriquement par mécanique quantique. L'énergie potentielle de la molécule ( $U_p$ ) est une somme de termes dépendant de plusieurs paramètres, tels que les positions et les charges partielles atomiques.

La forme analytique de l'énergie potentielle et le jeu de paramètres d'interactions interatomiques nécessaires à son calcul constitue le champ de force. Contrairement à la mécanique quantique, les électrons ne sont pas traités explicitement et les atomes sont représentés par des masses ponctuelles chargées. Typiquement, les modèles de (MM) consistent en des atomes sphériques reliés par des ressorts qui représentent les liaisons [4].

### **V. Le champ de force :**

La fonction d'énergie potentielle caractérisant le champ de force, a pour rôle de reproduire le plus fidèlement possible toutes les

## Chapitre 04 : Etude conformationnelle

interactions intramoléculaires et intermoléculaires présentes dans le milieu.

Les paramètres du champ de force sont optimisés sur des données expérimentales ou des calculs de niveau très élevés sur des fragments de molécules.

L'énergie du champ de force résulte de différentes contributions à l'énergie totale que l'on écrit :

$$E_{steric} = E_{stretching} + E_{bending} + E_{torsion} + E_{VdW} + E_{elec} + E_{hydrogen}$$

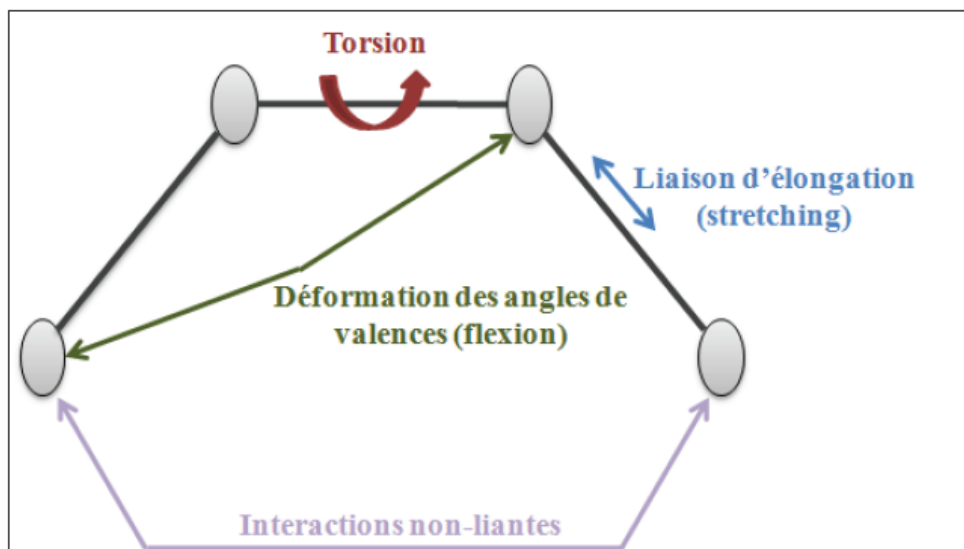


Figure01 : Décomposition énergétique classique d'un champ de force

### VI. Le Docking moléculaire (Amarrage moléculaire) :

L'amarrage moléculaire (ou Docking) (ancrage, amarrage ou arrimage moléculaire en français) peut être utilisé en complément d'une étude, cette méthode permet de simuler l'approche et l'interaction entre un ligand et son récepteur [1,6].

## Chapitre 04 : Etude conformationnelle

Le docking est une méthode qui prédit l'orientation d'une molécule par rapport à une autre pour avoir le complexe le plus stable. Il est fréquemment utilisé sur l'étude de la cible moléculaire des médicaments et réduire les essais expérimentaux [7].

Une simulation en docking comprend essentiellement 2 étapes : (voir figure02)

La première (docking) consiste à mettre le ligand dans un site actif de la protéine et à échantillonner les conformations, positions, orientations possibles, en ne retenant que les modes d'interactions les plus stables.

La seconde (le scoring) est l'étape de classement qui consiste à évaluer l'affinité entre la protéine et le ligand et de donner un score aux poses obtenues lors de la phase de docking, ce score permet de retenir la meilleure pose proposée. [9]

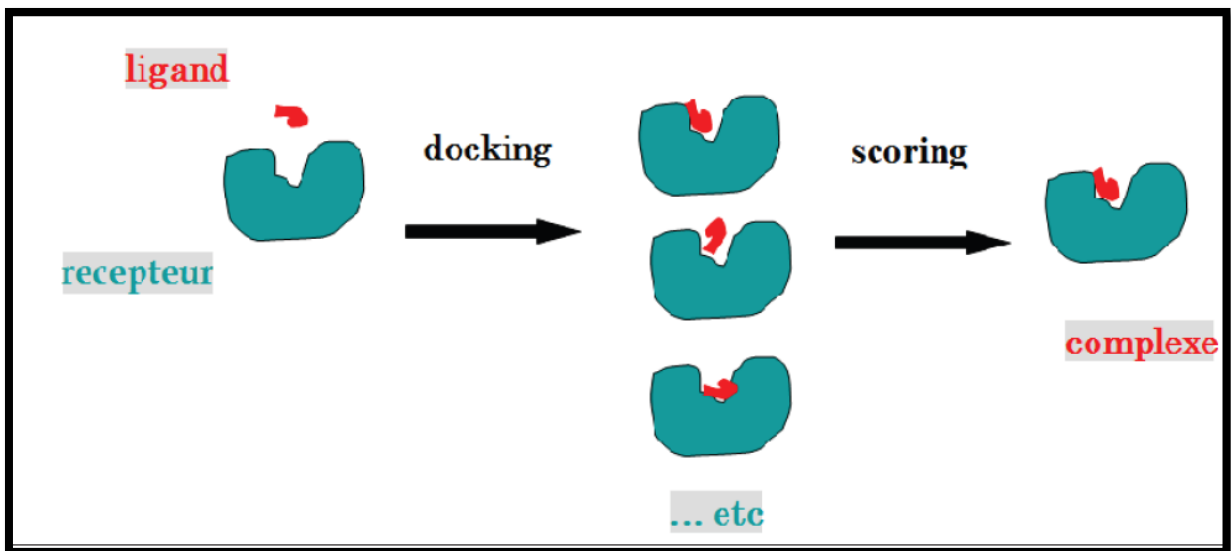


Figure 02 : Principe général d'un programme de docking

Dans notre étude nous avons assimilé le ligand à un colorant (Vert de Malachite, Eosine Y ou Orange de telon) et le récepteur notre réseau interpénétré (cellulose/polyHEMA).

## ***Chapitre 04 : Etude conformationnelle***

---

### **Programme du Docking moléculaire :**

Initié au début des années 1980, ce programme s'est développé pour devenir, de nos jours, un outil incontournable dans la recherche de produits biologiquement actifs [10].

A l'heure actuelle, plus de 30 programmes de docking moléculaires (commerciaux ou non) sont disponibles [11], on trouve entre autres: AutoDock [12], GOLD [13], FlexX [14], DOCK [15], Molegro Virtuel Docker (MVD)[16] etc...

### **VII. Etude conformationnelle :**

La modélisation moléculaire est présente dans tous les domaines de recherche (physique, chimie, économie, .. )

Dans cette partie nous allons déterminer la conformation la plus stable du modèle de réseau polymérique (cellulose/polyHEMA) avec les différents colorants choisis pour notre étude.

#### **1) Méthode de calcul :**

Les différentes structures moléculaires du réseau interpénétré et des colorants sont dessinés à l'aide du logiciel Avogadro.

Pour effectuer les calculs d'optimisations de la géométrie de notre système (réseau/colorant) nous avons utilisé le logiciel UCSF Chimera1.5.3. qui utilise un champ de force Amber [6].

Le solvant permet de véhiculée les molécules des colorants vers l'IPN et les interactions (molécules d'eau/IPN) sont négligés.

#### **2) Optimisation de l'énergie stérique :**

Une minimisation de l'énergie du système moléculaire est faite pour avoir la géométrie la plus stable afin de déterminer les interactions existant entre le réseau (cellulose/polyHEMA) / et le colorant utilisé. [7]

## Chapitre 04 : Etude conformationnelle

- ✚ Réseau interpénétré de polymère (cellulose/polyHEMA) et colorant utilisé en 3 dimensions :

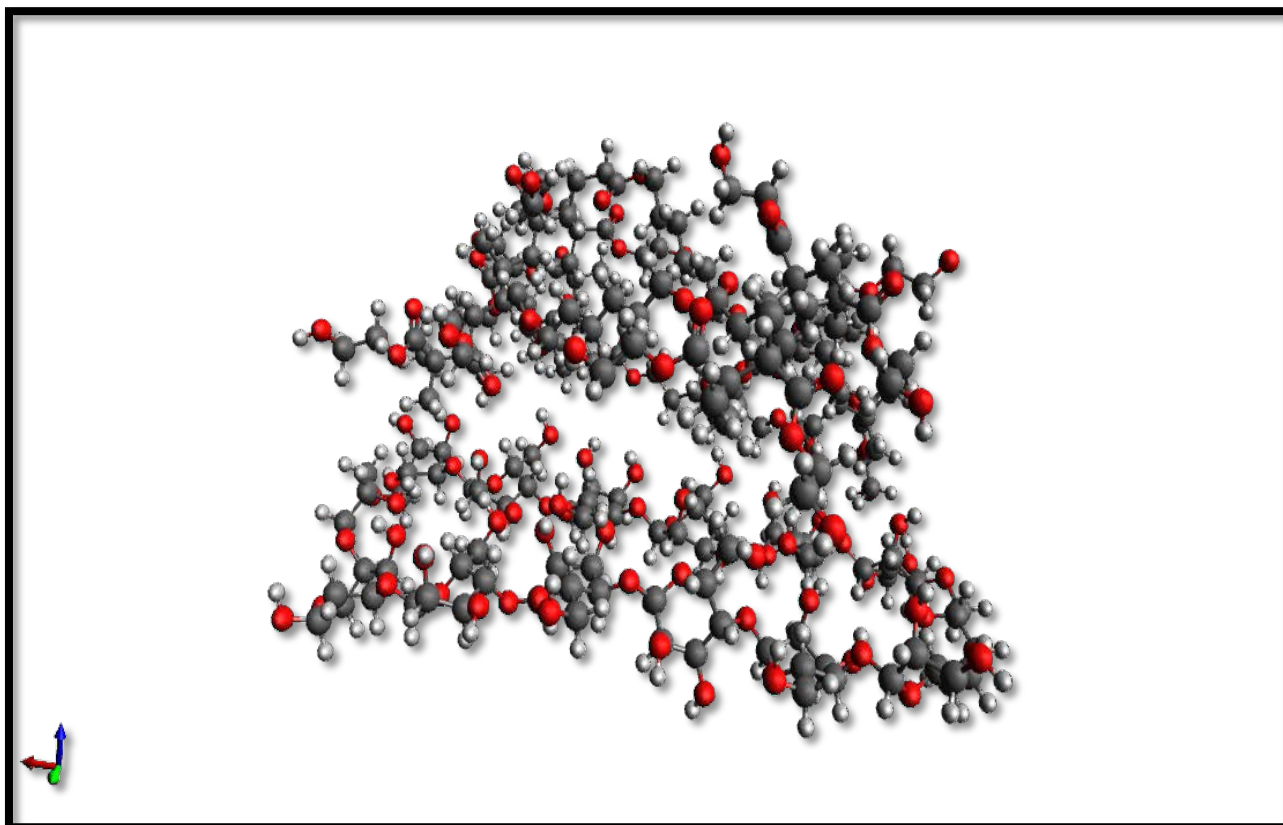


Figure 03 : Exemple de Réseau (cellulose/HEMA) en 3 dimensions

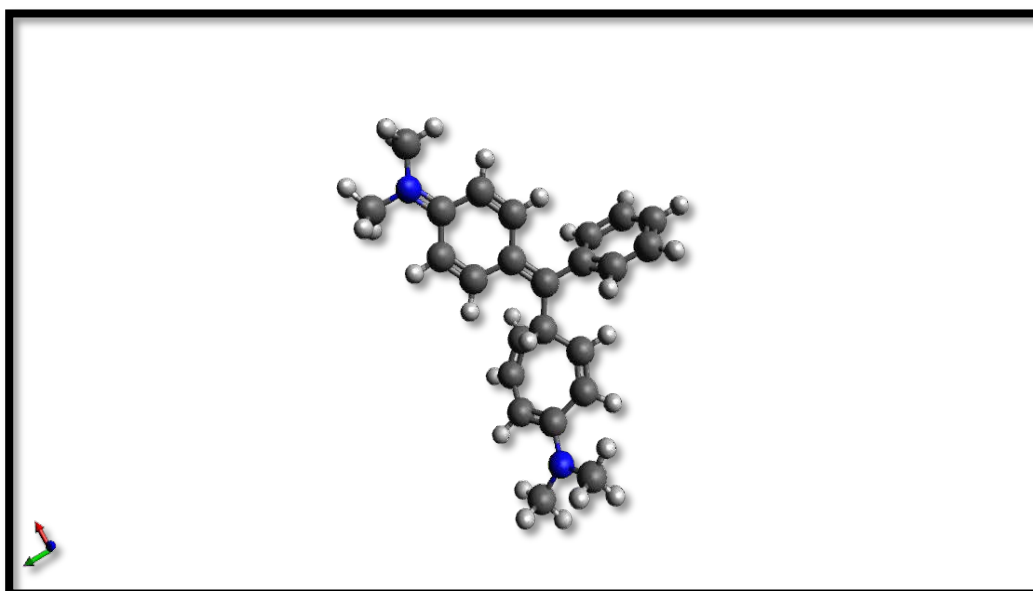


Figure 04 : Molécule du Vert de Malachite en trois(3) dimensions

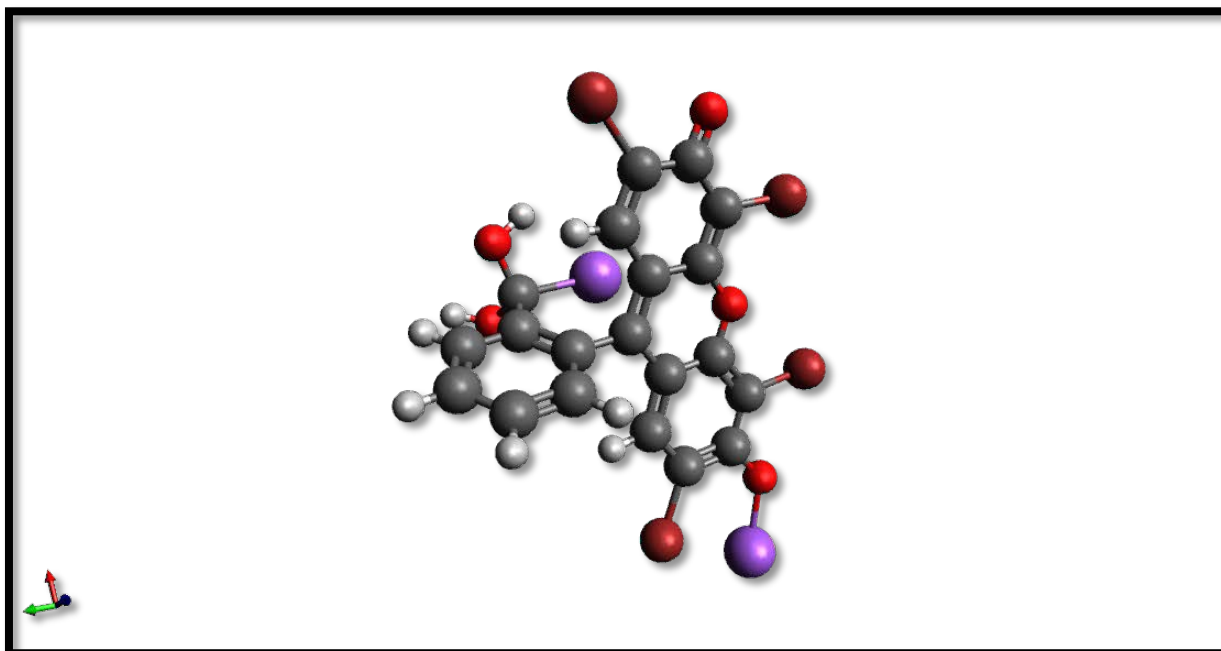


Figure 05 : Molécule de l'Eosine Y en trois (3) dimensions

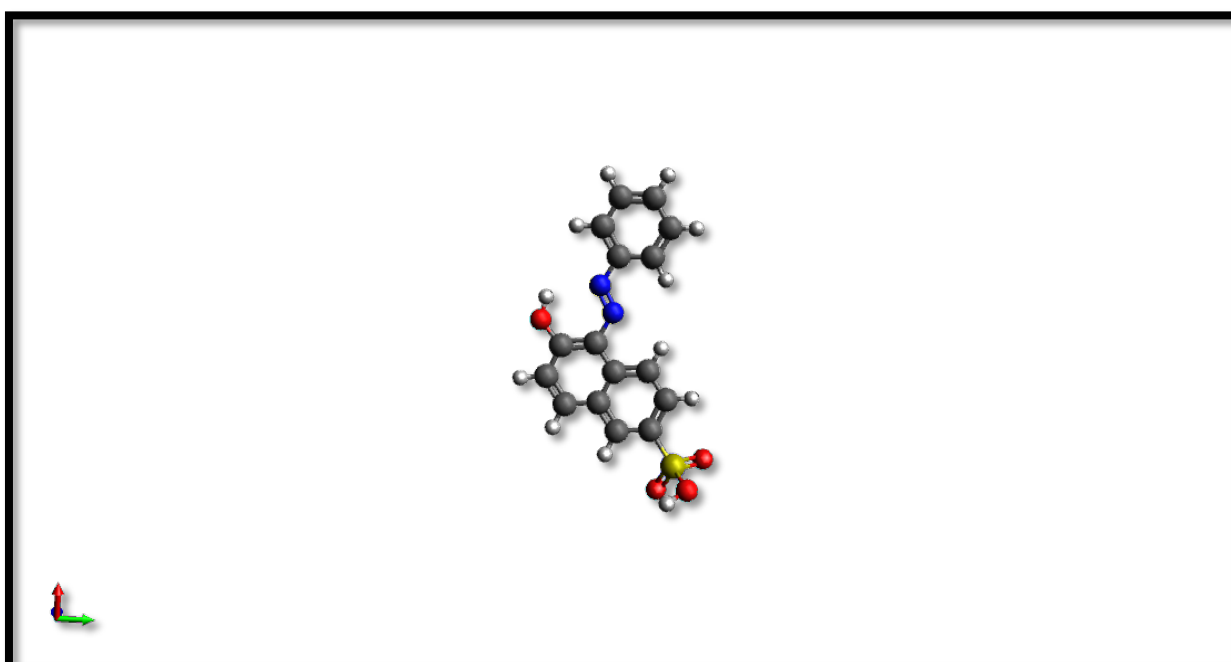


Figure 06 : Molécule de l'orange de Telon en trois (3) dimensions

### 3) Interactions entre l'IPN (cellulose/polyHEMA) et les différents colorants :

Dans cette partie nous allons mesurer les interactions possibles entre le réseau (cellulose/polyHEMA) et les colorants, cela en mesurant les distances entre les molécules de colorant et les molécules de l'IPN responsables des interactions.

#### a) Interactions (IPN/Vert de Malachite) :

Nous avons choisi d'étudier les interactions existantes entre l'azote (N) du colorant et l'hydrogène (H) et le carbone (C) du réseau IPN :

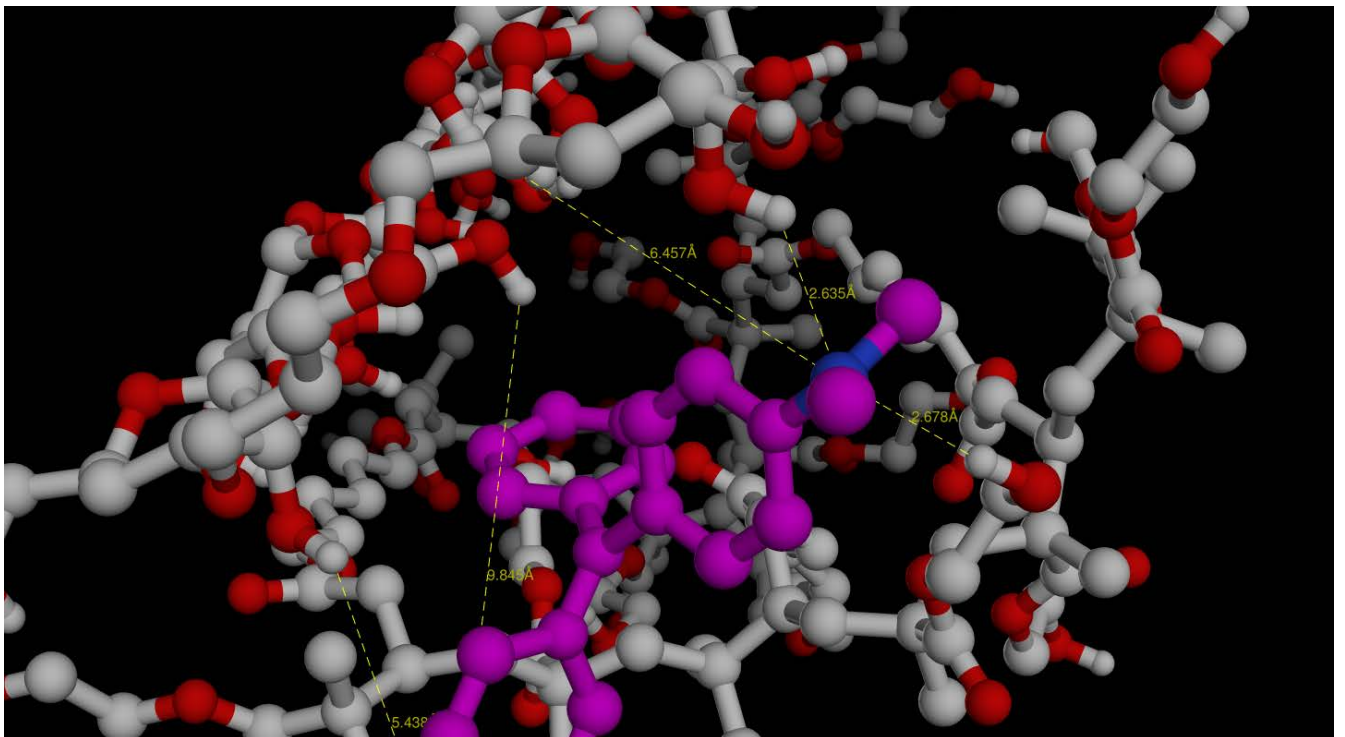


Figure 07 : Exemple d'interaction entre l'IPN (cellulose/HEMA) et le VM

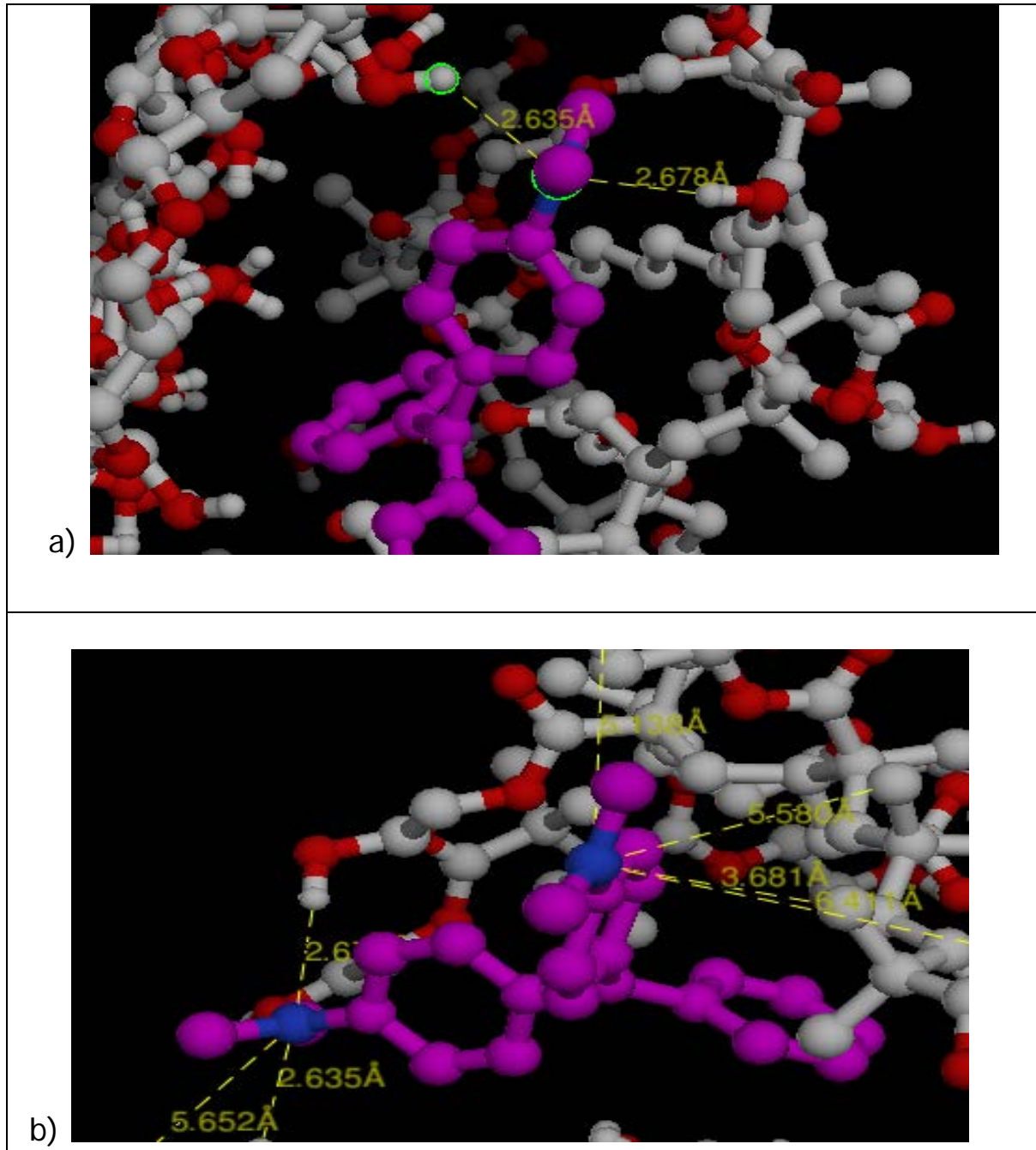


Figure 08 : Interactions entre (cellulose/polyHEMA) et le Vert de Malachite :

(a) et (b) : Deux vues de l'interaction entre l'atome (N) et les hydrogènes (H) de la molécule du colorant avec le réseau IPN

## *Chapitre 04 : Etude conformationnelle*

---

Les figures 07 et 08 montrent que le vert de malachite interagit avec notre réseau polymérique (cellulose/polyHEMA) (azote (N) du Vert de Malachite et les atomes d'hydrogène (H) et de carbone (C) du réseau IPN).

| Liaisons                       | Distance entre molécules | Type de d'interactions |
|--------------------------------|--------------------------|------------------------|
| N <sup>1</sup> /H <sup>1</sup> | 2.678 Å°                 | Forte                  |
| N <sup>1</sup> /H <sup>2</sup> | 2.635 Å°                 | Forte                  |
| N <sup>2</sup> /C              | 3.681 Å°                 | Faible                 |

Tableau 01: Exemple des distances et type d'interactions

Après l'introduction des deux structures des molécules du réseau IPN et du Vert de Malachite et après un calcul de minimisation de l'énergie de conformation, on note que les distances varient entre 2.635 et 5.652 Å°. On peut ainsi noter qu'il y a présence de fortes interactions entre ces deux espèces chimiques. Ce qui permet de justifier le résultat expérimental de la rétention totale du colorant de Vert de Malachite par l'IPN.

Les interactions entre [2.5-3.1] Å° sont considérées comme de fortes interactions, celle entre [3.1-3.55] Å° sont des interactions moyennes, et celles supérieures à 3.55 Å° sont très faibles ou absentes [8].

### **b) Interactions (IPN/Eosine Y) :**

Nous gardons le même réseau de (cellulose/polyHEMA) et nous changeons de colorant qui est l'Eosine Y, les mêmes étapes sont suivies :

On s'intéresse à la distance entre les différents atomes de brome (Br) de l'Eosine Y et les oxygènes (O) du réseau IPN :

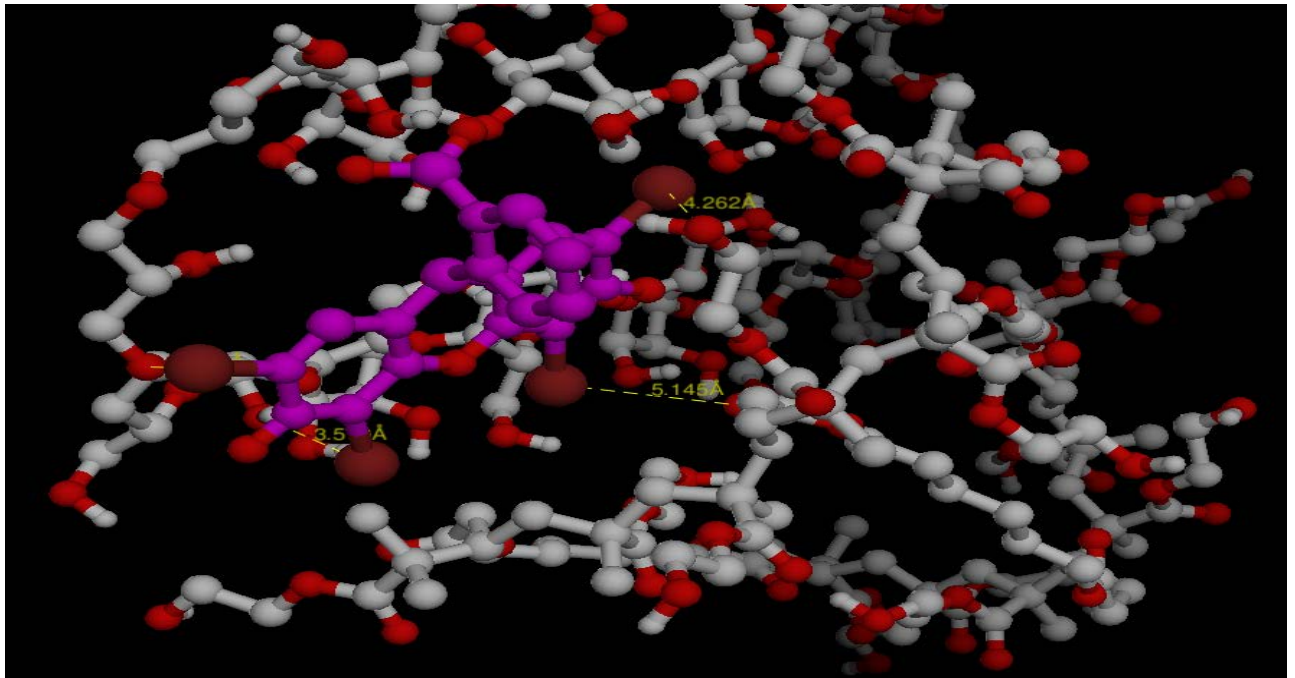
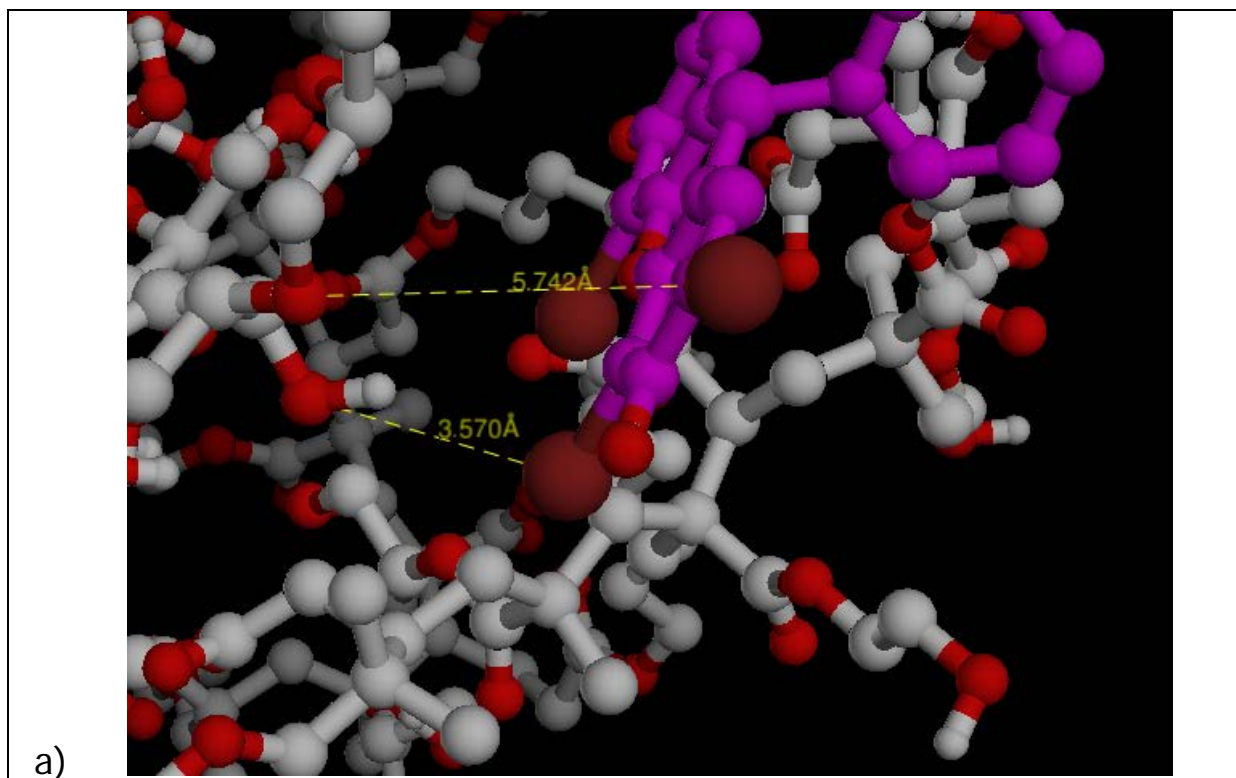


Figure 09 : Exemple d'interaction entre l'IPN (cellulose/polyHEMA) et l'Eosine Y



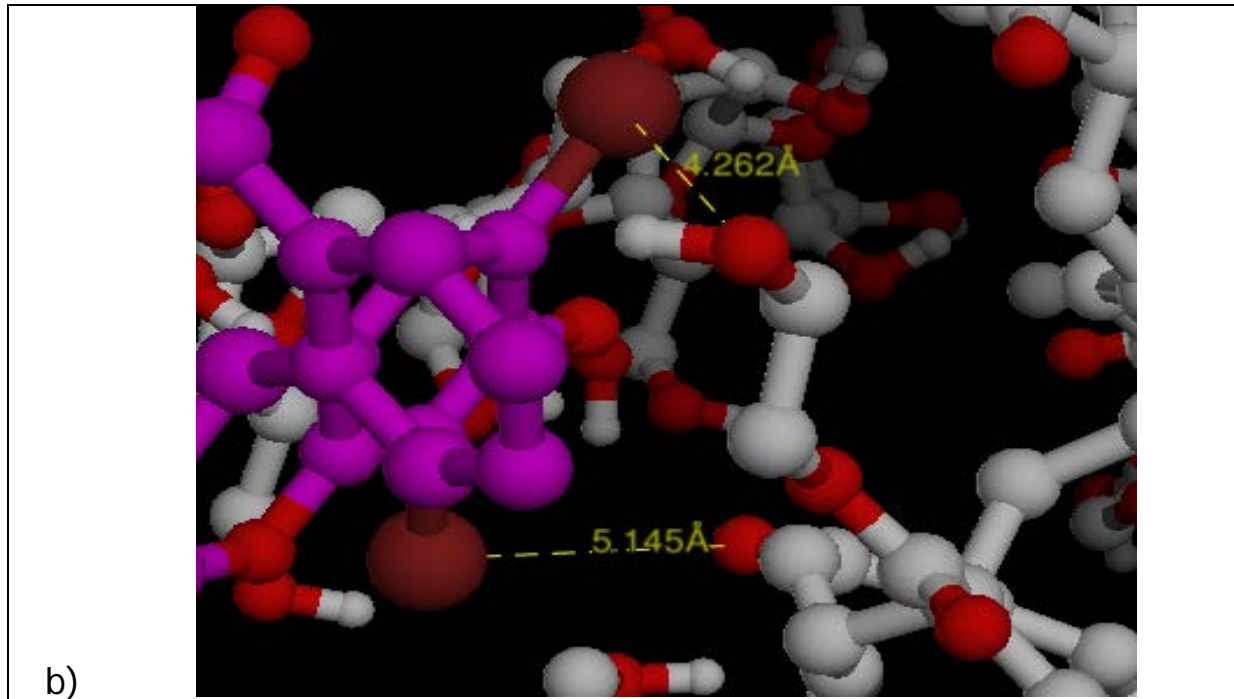


Figure 10: Interactions entre (cellulose/polyHEMA) et l'Eosine Y :

(a) et (b) : Deux vues de l'interaction entre l'atome Br et les oxygènes O de la molécule du colorant avec le réseau IPN

Les figures 09 et 10 montrent que les interactions (Br/O) sont de type moyenne et faible entre l'IPN (cellulose/polyHEMA) et l'Eosine Y.

| Liaisons           | Distance entre molécules | Type de d'interactions |
|--------------------|--------------------------|------------------------|
| Br <sup>1</sup> /O | 3.470 Å°                 | Moyenne                |
| Br <sup>2</sup> /O | 5.742 Å°                 | Faible                 |
| Br <sup>3</sup> /O | 4.262 Å°                 | Faible                 |

Tableau 02: Exemple des distances et type d'interactions

Les interactions moyennes justifient que l'IPN prend la couleur du colorant. Les liaisons de type faible montrent que l'interaction entre l'Eosine Y et le réseau (cellulose/polyHEMA) est absente. Ceci permet

## Chapitre 04 : Etude conformationnelle

---

de justifier en quelque sorte l'absence ou la faible rétention de ce colorant par l'IPN lors de l'étude expérimentale.

### c) Interactions (IPN/Orange de télon) :

Les mêmes étapes sont effectuées :

On choisit d'analyser les interactions entre l'oxygène(O) de l'Orange de télon et l'hydrogène (H) du réseau IPN et vice-versa.

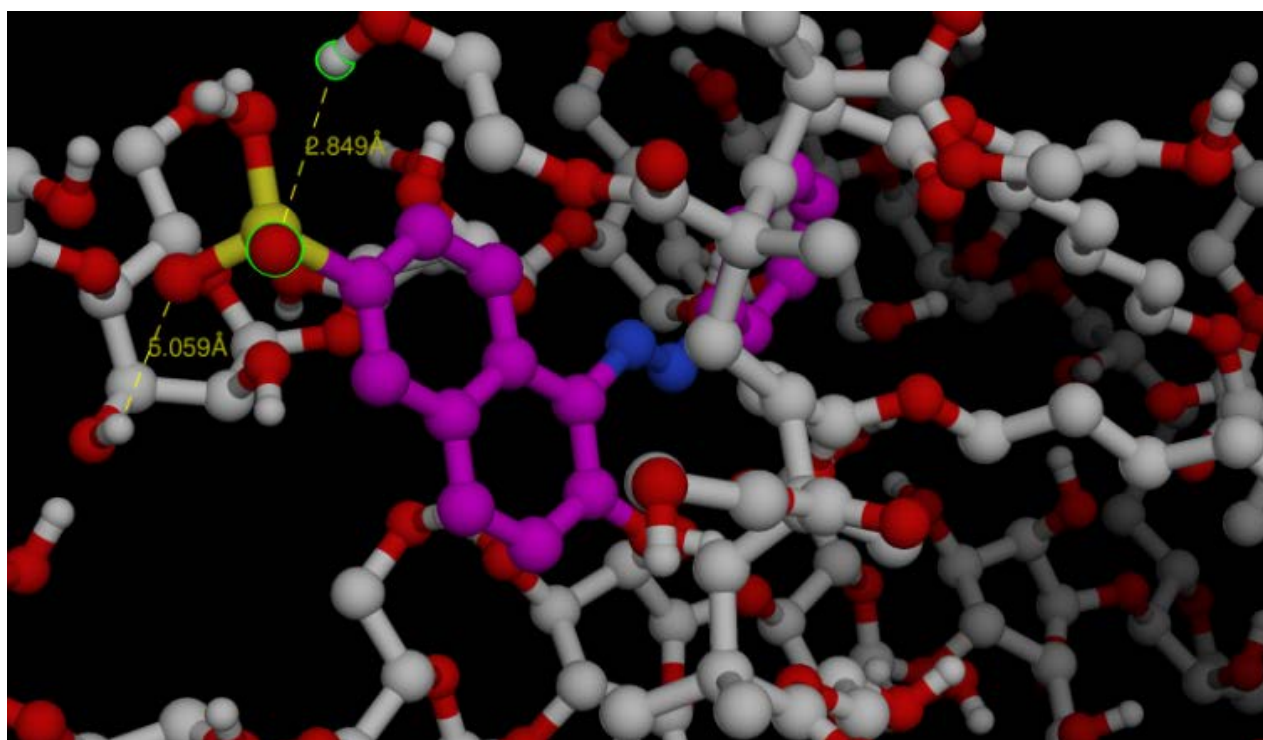


Figure 11 : Exemple d'interactions entre l'IPN et l'Orange de télon

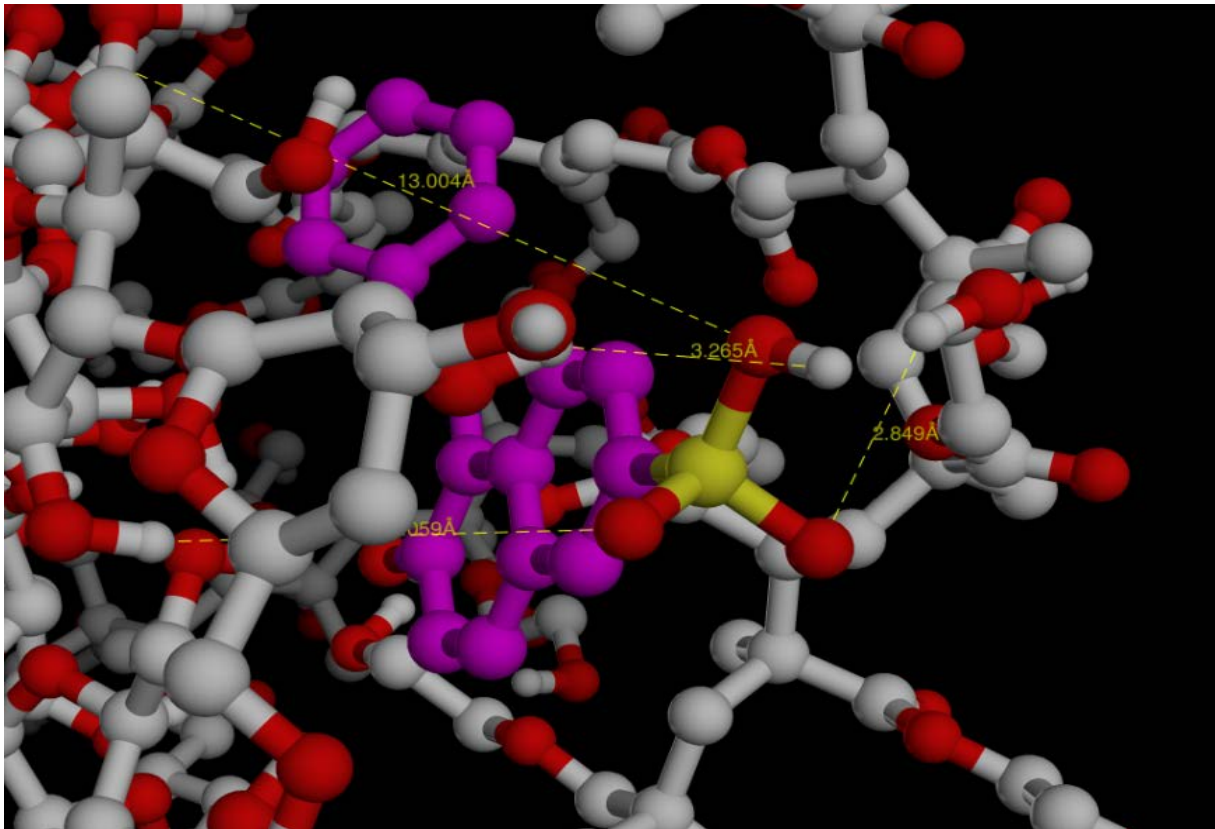


Figure 12 : Interaction possible entre l'IPN et l'Orange de télon

| Liaisons                       | Distance entre molécules | Type de d'interactions |
|--------------------------------|--------------------------|------------------------|
| H/O                            | 3.265 Å°                 | Moyenne                |
| O <sup>1</sup> /H <sup>1</sup> | 2.849 Å°                 | Moyenne                |
| O <sup>1</sup> /H <sup>2</sup> | 5.059 Å°                 | Faible                 |

Tableau 03: Exemple des distances et type d'interactions

On remarque d'après le tableau03 qu'il y'a 2 types d'interactions : interaction moyenne qui justifie que l'IPN prend la couleur du colorant et une interaction faible qui justifie la mauvaise rétention de ce colorant par le réseau interpénétré de (cellulose/polyHEMA) (la solution colorée garde sa couleur alors que dans le cas du VM la solution est décolorée).

### VIII. Conclusion :

L'étude conformationnelle nous a permis de représenter les différentes structures chimiques en trois(3) dimensions et de simuler les interactions existantes entre les atomes de l'IPN et du colorant.

Les résultats obtenus montrent que les colorants considérés (Vert de Malachite, Eosine Y et Orange de télon) interagissent chacun différemment avec le réseau interpénétré (cellulose/HEMA).

Les interactions entre les atomes du colorant et de l'IPN varient en fonction du type de colorant : on a une forte interaction pour le vert de malachite qui est un colorant cationique et une faible à moyenne interaction pour l'Eosine Y et l'Orange de télon qui sont des colorants anioniques.

Donc les résultats de calcul théorique par la méthode de docking moléculaire de notre modèle (IPN/colorant) confirment les résultats expérimentaux ; il ya une bonne corrélation entre les 2 études expérimentale et conformationnelle.

### *Références :*

- [1] N.Sail, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2011)
- [2] A.R. Leach. "Quantum mechanical Models, in molecular modeling : Principles and applications", Addison Wesley Longman Ltd. Harlow, 25-130,(1996)
- [3] E. Schrodinger, Ann. Phys. Leipzig, 76- 361, (1926).
- [4]D.H. Adrews, Phy.Rev, 36- 544,(1930).
- [5] L.H.Mua et al, "Synthesis and inhibitory effect of piperine derivates on monoamine oxidase" Bioorg Med Chem Let 22, 3343-3348, (2012)
- [6] J.A.Chemelle, Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard Lyon1, (2010)
- [7] C.Hercend, Thèse de doctorat, Université de Paris V, (2012)
- [8] W.Soufi et al, "The complementarily Effect for Cds25 Phosphatase inhibitors" Advances in molecular imaging ,1,17-23, (2011)
- [9] G.L.Warren et al, "A critical assessment of docking programs and scoring functions" journal of medicinal chemistry, 45,5912-5931, (2006)
- [10] Thiriot E. Thèse de doctorat d'université : Chimie informatique et théorique. Nancy : Université de Nancy. France. (2009).
- [11] Grosdidier A. Thèse de doctorat en pharmacie. Grenoble: Université Joseph Fourier. France. (2007).

## ***Chapitre 04 : Etude conformationnelle***

---

[12] Morris G. M., Goodsell D. S., Halliday R. S., Huey R., Lindstrom W., Hart W. E., et al. "Automated docking using a Lamarckian genetic algorithm and an empirical binding freeenergy function", *Journal of Computational Chemistry*, 19, 1639-1662,(1998).

[13] Jones G., Willett P., Glen R. C., Leach A. R., Taylor R. "Development and validation of a genetic algorithm for flexible docking", *Journal of Molecular Biology*, 267, 727,(1997).

[14] Rarey M., Kramer B., Lengauer T., Klebe G. "A fast flexible docking method using an incremental construction algorithm", *Journal of Molecular Biology*, 261, 470-489, (1996).

[15] Ewing T. J., Makino S., Skillman A. G., Kuntz I. D. "DOCK 4.0: search strategies for automated molecular docking of flexible molecule databases", *Journal of Computer-Aided Molecular*, 15, 411-428,(2001)

[16] Molegro Virtual Docker v. 5.1. Molegro ApS. Aarhus, Denmark,(2012)

[17] H.Ayachi, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen, (2017)

# Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail était d'élaborer et de caractériser un nouveau matériau de type réseau interpénétré de polymères (RIP ou IPN) à base d'un polymère naturel en l'occurrence « la cellulose » et d'un polymère acrylique (synthétique) l'Hydroxy-Ethyl- Meth-Acrylate (polyHEMA) qui présente la propriété d'hydrophilie.

Le produit final obtenu présente des propriétés intéressantes puisque la cellulose initialement hydrophobe acquit la possibilité de gonfler dans l'eau d'où la possibilité de donner à notre travail fondamental un aspect appliqué qui est la dépollution des eaux usées colorées (rétention de colorant).

Trois étapes en été suivies dans notre étude :

1. L'élaboration du réseau interpénétré RIP ou encor IPN à base d'un hydrogel de cellulose (qui est un polymère naturel) gonflé dans une solution réactive de polymère synthétique qui est le « polyHEMA »

Le réseau (cellulose/polyHEMA) est obtenu par photo-polymérisation sous UV en présence d'agents réticulant « ECH et HDDA » ainsi qu'un photo-initiateur « le Darocur ».

2. La seconde étape est la caractérisation des réseaux IPN (cellulose/polyHEMA) dans des solutions colorées et non colorées.

Les résultats de la cinétique de gonflement (temps de contact) pour les réseaux (cellulose/ polyHEMA) montrent que le taux de gonflement augmente avec l'augmentation du taux d'agent réticulant.

## *Conclusion générale*

---

L'analyse par spectroscopie d'absorption UV-Visible des solutions colorées en Vert de Malachite, Eosine Y et Orange de telon, révèle clairement que notre IPN présente une bonne rétention du Vert de Malachite qui est un colorant cationique (forte attraction), contrairement à l'Eosine Y et à l'Orange de telon (faible attraction) qui sont tous les deux des colorants anioniques. On note aussi que le réseau polymérique prend la couleur des solutions colorées.

L'analyse par spectroscopie infrarouge est utilisée pour déterminer les groupes fonctionnels du réseau de polymère (cellulose/polyHEMA) pur et coloré.

3. Une étude conformationnelle théorique d'un modèle du système (IPN/colorant) nous permet de voir et de simuler quelques interactions existantes entre les atomes du réseau (cellulose /polyHEMA) et des atomes de colorant « Vert de Malachite, Eosine Y, Orange de telon »

Les résultats montrent que les interactions entre notre IPN et le Vert de Malachite sont fortes, tandis qu'elles sont faibles à moyennes pour l'Eosine Y et l'Orange de telon.

Les résultats du calcul conformationnelle à partir de la méthode de docking moléculaire du modèle choisi (IPN/colorant) par le programme USCF Chimera ont confirmé la bonne rétention du Vert de Malachite, et la faible rétention de l'Eosine Y et de l'Orange de telon ; d'où une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques de conformation.

En perspective, le travail nécessite d'avantages de travaux expérimentaux avec d'autres systèmes de réseaux IPN et d'autres types de colorants.

## Résumé :

Le présent travail consiste en l'élaboration et la caractérisation d'un réseau interpénétré à base d'un polymère naturel (la cellulose) et un polymère synthétique le poly-(Hydroxy-ethyl- meth-acrylate), le réseau IPN est préparé par photo-polymérisation UV. Le travail est d'aspect fondamental mais peut avoir une application dans le domaine de traitement des eaux usées (colorées). Le comportement de gonflement /dégonflement de l'IPN dans des solutions d'eau colorée et non colorée est étudié en fonction de la nature des colorants (cationique « Vert de Malachite ») et (anionique « Eosine Y et Orange de telon »). Les résultats expérimentaux montrent la bonne rétention du VM par notre IPN (cellulose/ polyHEMA) et la faible rétention pour l'Eosine Y et l'Orange de telon. Une étude conformationnelle d'un modèle de système (IPN/colorant) a permis de mettre en évidence les interactions existantes entre les atomes du modèle de l'IPN et ceux des colorants considérés. Les résultats de doching moléculaire du modèle choisi pour le programme USCF Chimera confirment les résultats expérimentaux.

## Abstract :

The present work consists in the elaboration and characterization of an interpenetrating network based on a natural polymer (cellulose) and a synthetic polymer poly (hydroxyethyl acrylate), the IPN network is prepared by UV photo-polymerization. The work is fundamental but may have application in the field of wastewater treatment (colored). The swelling / deflating behavior of IPN in solutions of colored and unstained water is studied according to the nature of the dyes (cationic "Malachite Green") and (anionic "Eosine Y and Orange telon"). Experimental results show the good retention of VM by our IPN (cellulose / polyHEMA) and the low retention for Eosin Y and Orange telon. A conformational study of a system model (IPN / dye) made it possible to highlight the interactions existing between the atoms of the model of the IPN and those of the dyes considered. Molecular doching results from the model chosen for the USCF Chimera program confirm the experimental results.

خلاصة :

يتكون العمل الحالي من تطوير وتوصيف شبكة بينية تعتمد على البوليمر الطبيعي (السليولوز) وبوليمر بوليمر صناعي (هيدروكسي إيثيل أكريليت) ، يتم إعداد شبكة IPN بواسطة الأشعة فوق البنفسجية البلمرة. العمل أساسي ولكن قد يكون له تطبيق في مجال معالجة المياه العادمة (الملونة). تتم دراسة سلوك التورم / الانكماش في IPN في محاليل المياه الملونة وغير الملونة وفقاً لطبيعة الأصباغ (الكاتيونية "Malachite Green" و (الأيونية Yosine و Orange telon). تظهر النتائج التجريبية الإبقاء الجيد على VM بواسطة IPN (السليولوز / polyHEMA) والاحتفاظ المنخفض لهاتف Eosin Y و Orange. أتاحت دراسة مطابقة لنموذج النظام (IPN / صبغة) تسليط الضوء على التفاعلات الموجودة بين ذرات نموذج IPN وتلك الخاصة بالأصباغ التي تم النظر فيها. تؤكد نتائج الالتحام الجزيئي من النموذج المختار لبرنامج USCF Chimera على النتائج التجريبية.