



Université De Saïda - Dr Moulay Tahar

جامعة سعيدة – د. مولاي الطاهر

Faculté des Sciences et Technologie

كلية العلوم والتكنولوجيا

Département de Science de la matière

قسم علوم المادة

MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Intitulé :

**Elaboration et caractérisation des hydrogels modifiés hydrophobes à
base de polyéthylène glycol**

Présenté par :

**ADDADI Younes Soulimane
KECHNA Imane**

Soutenu le 15/06/2026, devant le jury composé de :

M. Houari Boumedien Ouici	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Président
Mme. Zahra Ould kada	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examinatrice
M. Mourad Zebida	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Encadrant

Année universitaire 2025/2026



Elaboration et caractérisation des hydrogels modifiés hydrophobes
à base de polyéthylène glycol

Remerciements

Merci et louange à Dieu Tout-Puissant qui m'a permis d'accomplir ce travail.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude directeur de mémoire:

Le Dr. ZEBIDA Mourad pour son encadrement, ses conseils précieux et son soutien tout au long de la réalisation de ce projet de fin d'études. Votre expertise et votre disponibilité ont grandement contribué à la réussite de ce travail. Merci infiniment pour tout.

Nous avons l'honneur d'adresser nos remerciements les plus profonds et notre gratitude aux professeurs :

*- M. Houari Boumedien Ouici, Université De Saïda - Dr Moulay Tahar
Président de jury*

*-Mme. Zahra Ould kada, Université De Saïda - Dr Moulay Tahar
Examinatrice*

Pour leur aimable et honneur d'accepter la discussion et l'enrichissement de ce travail.

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Mme BOUCHIKHI Nouria,
Directrice de recherche au Centre de Recherche (CRAPC), pour l'aide précieuse
qu'elle nous a apportée au cours de ce travail*

*Grâce à son dévouement et à son implication, nous avons pu acquérir les
connaissances, les compétences et l'esprit critique indispensables à la réussite de ce
projet.*

DÉDICACE

À l'âme de ma chère mère,
Que Dieu lui accorde Sa miséricorde.
Son souvenir demeure à jamais gravé dans mon cœur.

À mon père vénéré,
Que Dieu lui accorde une longue vie, la santé et le bien-être.
Son soutien et ses prières ont toujours été une source de force pour moi.

À mes deux sœurs bien-aimées,
Je leur souhaite également beaucoup de succès dans leurs études et leur vie professionnelle.
Votre présence et vos encouragements me sont précieux

ADDADI YOUNES SOULIMANE

Dédicace

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

"الحمد لله حمداً وشكراً وامتناناً على البدء والختام،
(وَآخِرُ دَعْوَاهُمْ أَنِ الْحَمْدُ لِلَّهِ رَبِّ الْعَالَمِينَ)"

لم تكن الرحلة قصيرة، ولم يكن الطريق سهلاً، لكنها انتهت بفضل الله وتوفيقه. فالحمد لله الذي يسر البدايات وبلغنا النهايات بكرمه وفضله.

إلى نفسي التي آمنت: أنا لها وسأنا لها بعون الله،
ها أنا اليوم أقف على عتبة تخرجني، أقطف ثمار جهدي، وأفتخر بما حققته."

Je dédie ce travail à...

À mon cher père,
mon premier soutien et la pierre angulaire de ma force, celui qui m'a appris la patience,
le travail et la dignité. En reconnaissance de son soutien inestimable.

À ma chère mère,
battement de mon cœur et douceur de mes jours, dont les prières ont été la clé de ma
réussite et le soutien de chaque instant. Avec tout mon amour et ma gratitude.

À mes frères et sœurs,
mon soutien dans la vie et mes compagnons de route, source de force, d'amour et de
soutien permanent.

À mes amies,
compagnes de chemin et de beaux souvenirs, merci pour votre soutien tout au long de
ce parcours.

À mes camarades de promotion,
avec qui j'ai partagé les années d'études et les moments de travail, rendant cette
expérience universitaire encore plus belle.

À cette lumière silencieuse qui a traversé mon chemin en toute discrétion,
sans bruit, mais qui a laissé une empreinte profonde et inoubliable...
Merci d'avoir été une belle partie de mon parcours.

À mes professeurs distingués,
en reconnaissance de leur savoir, de leurs conseils et de leurs efforts qui ont marqué
mon parcours académique.

Enfin,
je prie Allah d'accepter ce travail pour Sa face noble, de récompenser toute personne
ayant contribué de près ou de loin à mon parcours, et de nous accorder à tous succès et
réussite.

Table des matières

Remerciements	
Dédicaces	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des schémas	
Liste des abréviations	
Introduction	1
CHAPITRE I: Généralités sur les hydrogels	
I.1.Définition des hydrogels	3
I.2.Classification des hydrogels	4
I.2.1. Les hydrogels naturels	5
I.2.2. Les hydrogels synthétiques	5
I.2.3. Les hydrogels hybrides	6
I.2.4. Les hydrogels chimiques	7
I.2.5. Les hydrogels physiques	7
I.2.6. Les hydrogels stimuli-réactifs	8
I.2.7. Les structures des hydrogels	8
I.3.Propriétés des hydrogels	11
I.3.1 Le gonflement	11
I.3.2. Propriétés mécanique	11
I.3.3. La porosité	11
I.3.4. Biocompatibilité	11
I.3.5. Dégradabilité	12
I.4. Méthodes de synthèse des hydrogels	12
I.4.1.Polymérisation radicalaire	12
I.4.2.Réticulation photochimique	13
I.4.3.Technique de congélation–décongélation	13
I.5. Photopolymérisation des hydrogels	14
I.5.1.Principe de la photopolymérisation	14
I.5.2. Types de photopolymérisation	15
I.5.3. Initiateurs et conditions de réaction	16
I.5.4. Cinétique de formation du réseau	17
I.6. Phénomène de gonflement des hydrogels	17
I.6.1. Définition du gonflement	17
I.6.2. Mécanisme du gonflement	18
I.6.3. Paramètres influençant le gonflement	19
I.6.4. Méthodes de mesure du gonflement	20
I.7. Applications des hydrogels	22
I.7.1. Applications biomédicales	22
I.7.2. Ingénierie tissulaire	22
I.7.3. Libération contrôlée des médicaments	22
I.7.4. Applications environnementales	22
I.7.5. Hydrogels intelligents	23
I.8. Conclusion	23
CHAPITRE II :Matériel et Méthodes	
II.1. Introduction	24
II.2. Problématique	24
II.3. Objectif	24

II.4. Matériels utilisés	25
II.5. Les produits utilisés	25
II.6. Mécanisme de synthèse des hydrogels PEGMA-co-HEMA	27
II.6.1. Préparation du mélange réactionnel	27
II.6.2. Initiation de la photopolymérisation	27
II.6.3. Propagation (copolymérisation)	27
II.6.4. Réticulation du réseau polymérique	28
II.6.5. Formation de l'hydrogel	28
II.7. Formulations des hydrogels PEGMA-co-HEMA	29
II.8. Préparation des hydrogels	30
II.9. Caractérisation FT-IR des pastilles photopolymérisées	32
II.10. Étude de gonflement (Swelling study)	33
II. 11. Modélisation des courbes de gonflement	34
II. 11.1. Modèle de Korsmeyer-Peppas	34
II. 11.2. Modèle exponentiel (cinétique de premier ordre)	35
II. 11.3. Modèle de Schott (pseudo-second ordre)	36
II.12. Conclusion	37

CHAPITRE III : Résultats et Discussion

III.1. Introduction	38
III.2. Caractérisation FT-IR des hydrogels	38
III.2.1. Analyse FT-IR des hydrogels	39
III.2.2. Tableau d'attribution	41
III.3. Étude du gonflement	43
III.3.1. Présentation des résultats	43
III.3.2. Influence du solvant	48
III.3.3. Influence de la température	49
III.3.4. Influence de la composition (HEMA)	49
III.4. Modélisation cinétique du gonflement	50
III.4.1. Modèle exponentiel (cinétique de premier ordre)	50
III.4.2. Modèle de Schott (pseudo-second ordre)	58
III.5. Corrélation FT-IR / gonflement	66
III.5.1. Analyse de la structure chimique	66
III.5.2. Corrélation avec le comportement de gonflement	66
III.5.3. Effet de la nature du solvant	67
III.5.4. Effet de la température	67
III.6. Conclusion	68

CONCLUSION ET PERSPECTIVE

Conclusion Générale	69
----------------------------	-----------

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques	71
------------------------------------	-----------

RESUME

Abstract

ملخص

	LISTE DES TABLEAUX	PAGE
Tableau II.1	Matériels et équipements utilisés.	25
Tableau II.2	Produits et réactifs utilisés.	26
Tableau II.3	Composition des formulations photo-réactives initiales.	30
Tableau III.1	Attribution des bandes FT-IR	42
Tableau III.2	valeurs de R^2 et la constante K après le fit linéaire pour les hydrogels F1–F4 dans l’eau à 21 °C.	52
Tableau III.3	valeurs de R^2 et la constante K après le fit linéaire pour les hydrogels F1–F4 dans l’eau à 37 °C.	54
Tableau III.4	valeurs de R^2 et la constante K après le fit linéaire pour les hydrogels F1–F4 dans l’eau /éthanol à 21 °C.	55
Tableau III.5	valeurs de R^2 et la constante K après le fit linéaire pour les hydrogels F1–F4 dans l’eau /éthanol à 37 °C.	57
Tableau III.6	Paramètres du modèle de Schott (S_{∞} , k, R^2) pour les hydrogels F1–F4 dans l’eau à 21 °C.	59
Tableau III.7	Paramètres du modèle de Schott (S_{∞} , k, R^2) pour les hydrogels F1–F4 dans l’eau à 37 °C.	60
Tableau III.8	Paramètres du modèle de Schott (S_{∞} , k, R^2) pour les hydrogels F1–F4 dans l’eau/ethanol à 21 °C.	62
Tableau III.9	Paramètres du modèle de Schott (S_{∞} , k, R^2) pour les hydrogels F1–F4 dans l’eau/ethanol à 37 °C.	63

	LISTE DES FIGURES	PAGE
Figure I.1	La structure des microgels.	9
Figure I.2	La structure des nanogels.	9
Figure I.3	Les différentes structures des hydrogels multicouches.	10
Figure I.4	Structure d'un hydrogel macroporeux.	10
Figure I.5	Méthodes d'évaluation du taux de gonflement.	21
Figure II.1	Étapes d'obtention des hydrogels.	31
Figure II.2	Spectromètre IR-TF.	32
Figure III.1	Spectre FT-IR de l'hydrogel F1 (PEGMA-co-HEMA 95/5)	39
Figure III.2	Spectre FT-IR de l'hydrogel F2(PEGMA-co-HEMA 90/10)	40
Figure III.3	Spectre FT-IR de l'hydrogel F3(PEGMA-co-HEMA80 /20)	40
Figure III.4	Spectre FT-IR de l'hydrogel F4 PEGMA-co-HEMA 60/40)	41
Figure III.5	Évolution du taux de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA (F1–F4) dans l'eau distillée à 21 °C.	44
Figure III.6	Évolution du taux de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA (F1–F4) dans l'eau distillée à 37 °C.	45
Figure III.7	Évolution du taux de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA (F1–F4) dans le mélange eau/éthanol (80/20, v/v) à 21 °C.	46
Figure III.8	Évolution du taux de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA (F1–F4) dans le mélange eau/éthanol (80/20, v/v) à 37 °C.	47
Figure III.9	Représentation de $\ln(1-M_t/M_\infty)$ en fonction du temps pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau à 21 °C.	52
Figure III.10	Représentation de $\ln(1-M_t/M_\infty)$ en fonction du temps pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau à 37 °C.	53
Figure III.11	Représentation de $\ln(1-M_t/M_\infty)$ en fonction du temps pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau /éthanol à 21 °C.	55
Figure III.12	Représentation de $\ln(1-M_t/M_\infty)$ en fonction du temps pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau /éthanol à 37 °C.	56
Figure III.13	Représentation du modèle de Schott ($t/S_t = f(t)$) pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau à 21 °C.	59
Figure III.14	Représentation du modèle de Schott ($t/S_t = f(t)$) pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau à 21 °C	61
Figure III.15	Représentation du modèle de Schott ($t/S_t = f(t)$) pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau/ethanol à 21 °C	63
Figure III.16	Représentation du modèle de Schott ($t/S_t = f(t)$) pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau/ethanol à 37 °C	64

	LISTE DES SCHEMAS	PAGE
Schéma I.1	Structure de l'hydrogel .	4
Schéma I.2	Classification des hydrogels.	5
Schéma I.3	La structure chimique du PHEMA.	6
Schéma I.4	Schéma comparatif entre l'IPN complet et semi IPN a) Semi IPN, b) IPN.	7
Schéma I.5	Étapes de formation et de réticulation d'un hydrogel photopolymérisable sous irradiation UV.	14
Schéma I.6	Mécanisme de formation d'un hydrogel thiol-ène sous irradiation UV .	15
Schéma I.7	Mécanismes de génération des espèces radicalaires par les photoinitiateurs de type I et II.	16
Schéma I.8	Phénomènes de gonflement et de dégonflement d'un hydrogel.	18
Schéma I.9	Mécanisme de gonflement.	19
Schéma I.10	Comparaison de différentes méthodologies pour l'analyse du comportement de gonflement des hydrogels.	21
Schéma II.1	Étapes Schéma mécanistique de formation de l'hydrogel PEGMA-co-HEMA par photopolymérisation UV.	29

LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviation	Signification
PEG	Polyéthylène glycol
PEGMA	Poly(éthylène glycol) méthacrylate
PVA	Alcool polyvinylique
IPN	Réseau polymérique interpénétré
HEMA	2-hydroxyéthyl méthacrylate
PEGMA-co-HEMA	Copolymère de PEGMA et HEMA
HDDMA	1,6-hexanediol diméthacrylate
F	Formulation d'hydrogel
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
UV	Ultra-violet
S	Taux de gonflement
S_t	Gonflement à l'instant t
S_∞	Gonflement à l'équilibre
M₀	Masse sèche initiale de l'hydrogel
M_t	Masse de l'hydrogel à l'instant t
M_∞	Masse à l'équilibre
t	Temps
k	Constante cinétique (modèle exponentiel)
k₂	Constante cinétique (modèle de Schott)
R²	Coefficient de corrélation

Introduction Générale

Les hydrogels sont des matériaux polymériques tridimensionnels capables d'absorber et de retenir de grandes quantités d'eau ou de fluides biologiques sans se dissoudre. Leur structure réticulée, composée de chaînes polymériques hydrophiles, leur confère des propriétés physico-chimiques remarquables, notamment leur capacité de gonflement, leur biocompatibilité et leur sensibilité aux conditions environnementales telles que la température et la nature du solvant. Ces caractéristiques font des hydrogels des matériaux d'intérêt dans de nombreux domaines, notamment biomédical, pharmaceutique et environnemental [1].

Parmi les polymères hydrophiles largement utilisés, le polyéthylène glycol (PEG) occupe une place importante en raison de sa forte hydrophilie, de sa flexibilité et de sa biocompatibilité. L'introduction de dérivés du PEG, tels que le poly (éthylène glycol) méthacrylate (PEGMA), dans des réseaux polymériques permet d'améliorer les propriétés de gonflement et de diffusion des hydrogels. Toutefois, un hydrophile excessif peut conduire à un gonflement trop important et à une diffusion rapide des molécules au sein du réseau, ce qui peut limiter certaines applications nécessitant un contrôle plus précis du transport de matière [2].

Afin de moduler ces propriétés, la modification de la structure des hydrogels par l'introduction de monomères moins hydrophiles, voire à caractère hydrophobe, constitue une approche efficace. Dans ce contexte, l'incorporation du 2-hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA) permet de densifier le réseau polymérique et de limiter la diffusion du solvant. L'équilibre entre les segments hydrophiles (PEGMA) et les segments plus rigides issus du HEMA permet ainsi d'ajuster les propriétés de gonflement et les interactions polymère solvant [3].

Dans cette optique, le comportement de gonflement des hydrogels représente un paramètre clé pour comprendre leur structure et leurs performances. Ce phénomène dépend non seulement de la composition chimique du réseau polymérique, mais également de facteurs externes tels que la nature du solvant et la température. L'étude de la cinétique de gonflement, à l'aide de modèles appropriés, permet de mieux appréhender les mécanismes de diffusion du solvant et les interactions au sein du réseau polymérique [4].

L'objectif de ce travail est donc de synthétiser et de caractériser des hydrogels modifiés à base de polyéthylène glycol (PEGMA-co-HEMA) par photopolymérisation, et d'étudier l'influence de la composition, de la nature du solvant et de la température sur leur comportement de gonflement. Une attention particulière est accordée à l'effet de l'introduction du HEMA sur la structure du réseau et sur la cinétique d'absorption du solvant.

Ce manuscrit est organisé en trois chapitres :

Le premier chapitre présente des généralités sur les hydrogels, leurs propriétés, leurs méthodes de synthèse ainsi que leurs domaines d'application. Le deuxième chapitre décrit les matériaux utilisés, la méthodologie de synthèse des hydrogels PEGMA-co-HEMA ainsi que les techniques de caractérisation mises en œuvre.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats expérimentaux, incluant la caractérisation par FT-IR, l'étude du gonflement dans différents milieux et à différentes températures, ainsi que la modélisation cinétique à l'aide du modèle exponentiel et du modèle de Schott. Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus et propose quelques perspectives.

CHAPITRE I

Généralités sur les hydrogels

I.1. Définition des hydrogels

Les hydrogels sont définis comme des réseaux macromoléculaires tridimensionnels constitués de polymères hydrophiles, capables d'absorber et de retenir de grandes quantités d'eau ou de fluides biologiques sans se dissoudre ni perdre leur intégrité structurale. Ces matériaux présentent une forte capacité de gonflement et peuvent contenir jusqu'à 99 % d'eau en masse à l'état gonflé [5,6].

Les hydrogels peuvent subir des variations de volume réversibles en réponse à des stimuli externes tels que le pH, la température ou la force ionique ; ils sont, de ce fait, qualifiés d'hydrogels « intelligents » [7,9]. Leur caractère hydrophile élevé est lié à la présence de groupements fonctionnels polaires le long des chaînes polymériques, notamment les groupements hydroxyle, carboxyle, amide et amine [10].

Par ailleurs, leur forte teneur en eau, leur porosité et leur élasticité leur confèrent des propriétés proches de celles des tissus biologiques, ce qui les rend particulièrement intéressants pour des applications biomédicales [11,14]. Enfin, la structure poreuse des hydrogels permet la diffusion de molécules de différentes tailles à travers le réseau polymérique, ce qui favorise leur utilisation dans des applications telles que la libération contrôlée de substances actives.

L'utilisation des hydrogels pour des applications biomédicales remonte aux années 60 lorsque Wichterle et Lim ont mis au point les premières lentilles de contact flexibles à base de poly(hydroxyéthyl méthacrylate) [15]. Depuis lors, la technologie des hydrogels a progressé de façon spectaculaire pour couvrir une large gamme d'applications industrielles, telles que l'industrie agroalimentaire [16], cosmétique [17] et la pharmacie [18]. Les hydrogels jouent désormais un rôle majeur dans l'ingénierie tissulaire [19,20], dans les biosenseurs et l'immobilisation cellulaire [21,23] ou encore comme vecteurs de médicaments [24, 25].

La structure réticulée des hydrogels est caractérisée par les nœuds de réticulation formés à partir de liaisons chimiques fortes (comme les liaisons covalentes), d'enchevêtrements physiques permanents ou temporaires (telles que les liaisons hydrogènes). La Figure 1.1 illustre la structure générale d'un hydrogel. Macroscopiquement, un hydrogel est un matériau mou qui est capable de conserver sa forme. Il peut être vu comme une matrice solide poreuse emprisonnant de l'eau. Ce

réseau tridimensionnel est caractérisé par la fonctionnalité des nœuds de réticulation, qui traduit le nombre de chaînes connectées à un nœud, et par la masse moyenne des chaînes entre deux nœuds consécutifs $\overline{M_c}$.

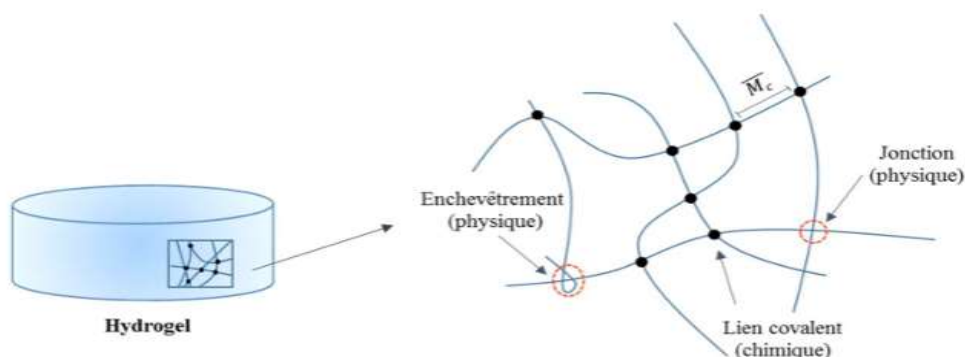


Schéma I.1: Structure de l'hydrogel [26].

I.2. Classification des hydrogels

Les hydrogels sont classés selon :

- L'origine (naturels, synthétiques, hybrides)
- La composition (homopolymères, copolymères, hybrides)
- La réticulation (chimiques ou physiques)
- La réponse aux stimuli (sensibles au pH, thermosensibles)
- La structure (microgels/nanogels, multicouches, poreux)

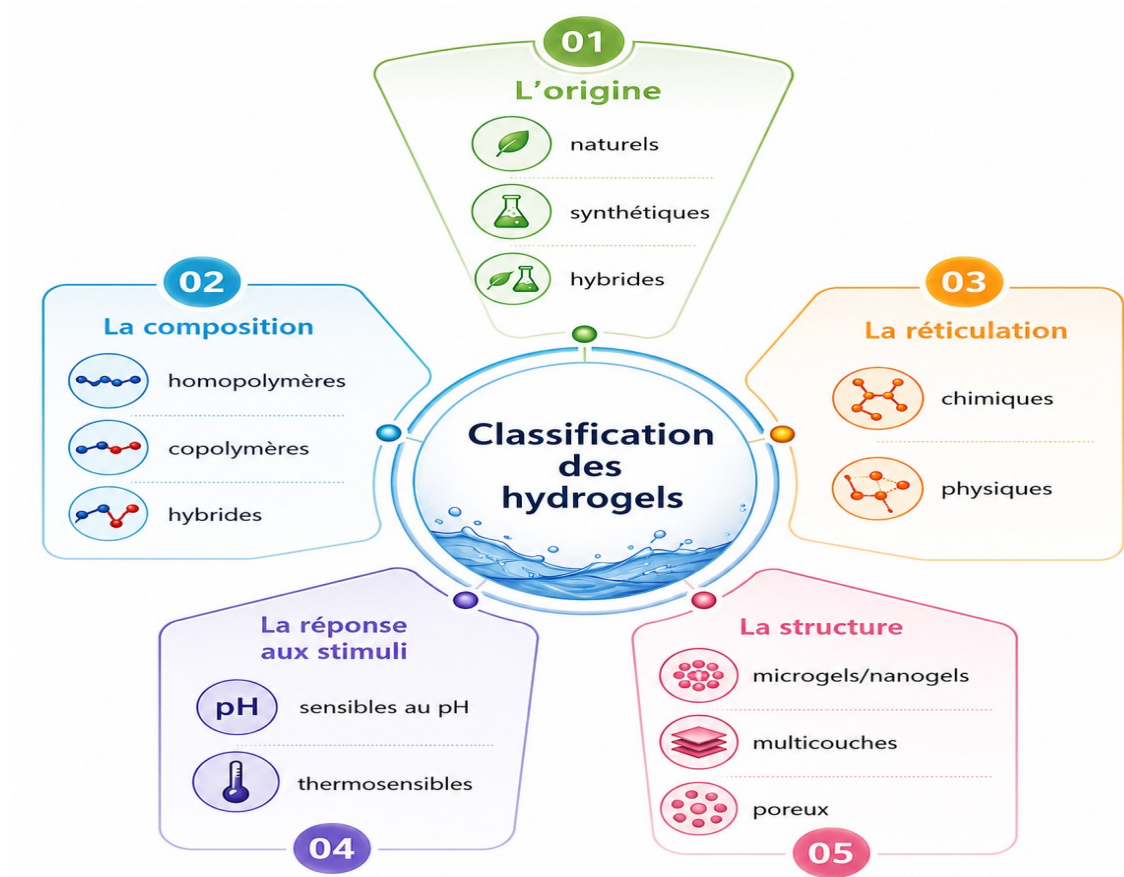


Schéma I.2 : Classification des hydrogels.

I.2.1. Les hydrogels naturels

Les hydrogels naturels sont constitués de polymères d'origine naturelle, leurs propriétés importantes sont la biodégradabilité et la biocompatibilité et ils ont une forte adhésion cellulaire. En tenant compte de ces propriétés on peut citer les hydrogels à base de polysaccharides comme, le chitosane, l'alginate et la cellulose, ainsi que les hydrogels à base de protéine comme le collagène, la fibrine, et l'acide hyaluronique.

I.2.2. Les hydrogels synthétiques

Les hydrogels synthétiques sont des réseaux tridimensionnels constitués soit de chaînes de d'homopolymères obtenus par polymérisation d'un seul monomère hydrophile, tels que le PVA, le PEG et le PHEMA. Ou de chaînes de copolymères qui sont constitués au moins de deux types de monomère dont l'un est hydrophile et le

deuxième et hydrophobe. Les hydrogels préparés par copolymérisation sont généralement utilisés pour la libération lente de médicaments [27].

En 1960, Wichterle et Lim ont synthétisé le premier hydrogel poly (2-hydroxyethyl méthacrylate) PHEMA dans le cadre du développement des lentilles de contact [28]. C'est un matériau hydrophile, biocompatible, transparent et non dégradé, résistant à la fissuration. Ils permettent la diffusion des liquides et ils sont caractérisés par leurs propriétés mécaniques, optiques, perméabilité à l'eau et à l'oxygène et par leur comportement de gonflement. Les hydrogels PHEMA poreux sont obtenus par polymérisation thermique ou photochimique du monomère HEMA en présence d'eau [29]. Au fil des années, le PHEMA a été utilisé dans le domaine de recherche anti cancéreuse comme système d'administration de médicament, [30]. La figure 1.3 présente la structure chimique du PHEMA.

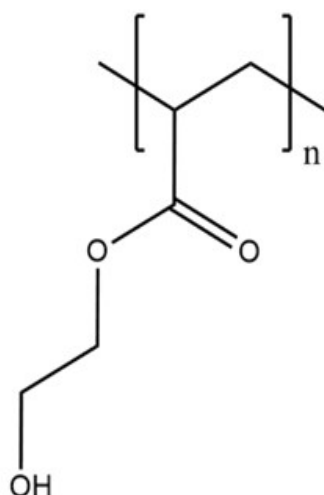


Schéma I.3 : La structure chimique du PHEMA.

I.2.3. Les hydrogels hybrides

Les hydrogels hybrides par définition sont des matériaux composés de chaînes de polymère dont les monomères sont assemblés en bloc. Il existe plusieurs types d'hydrogels tels que les hydrogels à réseau de polymères interpénétrés IPN (figure I.4) Les hydrogels à réseau de polymères interpénétrés (IPN) sont classés selon la structure en IPN complet et semi IPN, le premier est un polymère composé de deux ou plusieurs réseaux qui sont partiellement enchevêtrés mais qui ne sont pas liés par covalence et ne peuvent pas être séparés sans rupture de la liaison chimique (figure

I.4.b). Pour les semi IPN l'un des composants est linéaire et l'autre réticulé (figure I.4.a). La principale caractéristique du réseau semi IPN est la séparation des chaînes linéaires du réseau sans rupture [31]. Dans le cas du réseau IPN complet la structure enchevêtrée rend les composants miscibles et donc leur efficacité sera assimilée.

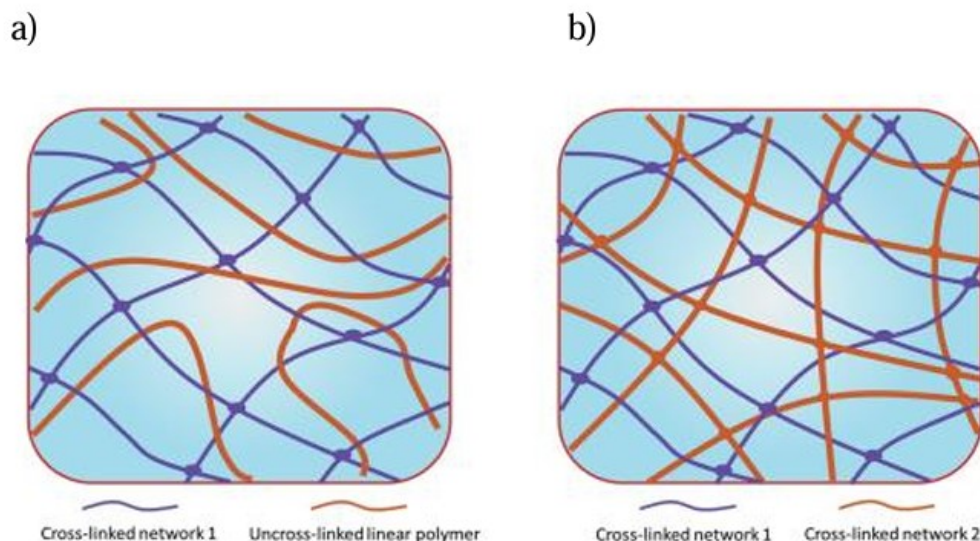


Schéma I.4 : Schéma comparatif entre l'IPN complet et semi IPN [32]

a) Semi IPN, b) IPN.

I.2.4. Les hydrogels chimiques

Les hydrogels chimiques sont des réseaux formés de chaînes polymères hydrophiles réticulées entre elles par des liaisons covalentes et permanentes, ce qui donne une structure élastique. Ils sont obtenus par la polymérisation radicalaire des monomères ou par la réticulation des chaînes de polymères.

I.2.5. Les hydrogels physiques

Les hydrogels physiques sont des gels formés de chaînes de polymères réticulées de manière non covalente, ils sont obtenus par des interactions physiques telles que la liaison hydrogène, et les interactions ioniques. Ils sont classés en deux catégories, les hydrogels physiques forts et les hydrogels physiques faibles. Les hydrogels physiques forts sont caractérisés par leur structure lamellaire ou en hélice, les chaînes sont liées par des liaisons physiques fortes et permanentes, ils sont similaires aux gels

chimiques. Dans les hydrogels physiques faibles, la réticulation est formée par les interactions faibles et non permanentes entre les chaînes.

I.2.6. Les hydrogels stimuli-réactifs

Les hydrogels stimuli-réactifs ont récemment reçu un grand intérêt pour le développement de matériaux utilisés dans différents domaines. Ils sont classés comme matériaux intelligents « smart Materials » en raison de leur réponse à des stimuli tels que le pH, les enzymes, la chaleur et la lumière, leurs réponses possibles sont le changement de phase ou de volume [33]. Les hydrogels sensibles au pH sont des matériaux constitués des groupes acides ou bases dans la chaîne polymère, ils présentent des propriétés physiques ou chimiques adaptées à un domaine de pH. Ils sont caractérisés par leur propriété de gonflement en réponse au pH ; Certains hydrogels se dégradent en réponse au pH comme les polysaccharides. Les hydrogels thermosensibles sont des hydrogels qui peuvent changer leur phase sol gel en changeant la température, à cause d'un déséquilibre entre les chaînes de polymères hydrophobes et les chaînes hydrophiles. La transition sol-gel est une transition pour laquelle l'hydrogel se transforme en gel à des températures élevées à cause des interactions hydrophobes.

I.2.7. Les structures des hydrogels

Les hydrogels sont classés en trois catégories en fonction de leur forme : les macro gels sous forme de sphères, d'éponges, matrices, films, fibres et les microgels et les nanogels. En raison de leur forme et taille, ils peuvent être appliqués dans différents domaines.

❖ Les microgels

Les microgels sont des particules de taille micrométrique dispersés de façon colloïdale. Ils ont des propriétés importantes telles que la fonctionnalisation, la souplesse, la déformabilité, la perméabilité, la réponse aux stimuli et le gonflement. Les microgels sont obtenus par la polymérisation en émulsion [34]. En raison de la fonctionnalisation de leur surface ou de leur intérieur, ils peuvent se lier avec différentes fonctions en plus de leur structure ouverte à l'état gonflé permettant la diffusion des molécules à l'intérieur. La structure des microgels est présentée dans la figure I.5.

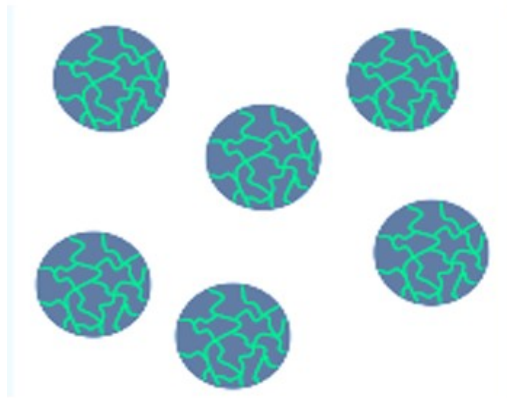


Figure I.1 : La structure des microgels.

❖ Les nanogels

Les nanogels sont des particules de taille nanométrique. En raison de leur taille nanométrique, ils peuvent pénétrer facilement dans l'organisme. Les nanogels sont appliqués dans le domaine pharmaceutique comme un administrateur de médicament à cause de leur taille, de leur biodégradabilité de leur grande surface et la longue durée de circulation dans le sang. [35]. La structure des nanogels est présenté dans la figure I.6.

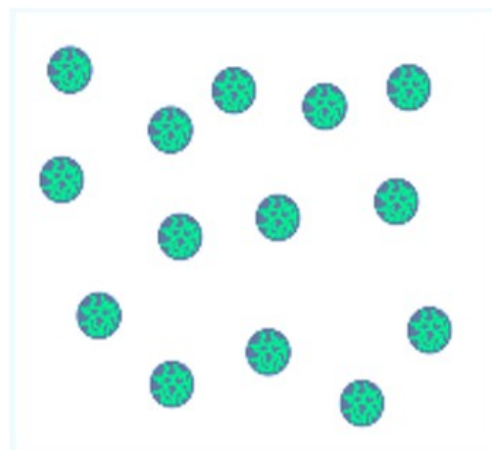


Figure I.2 : La structure des nanogels.

❖ Les hydrogels multicouches

Les hydrogels multicouches sont caractérisés par une structure complexe. En raison de leurs caractéristiques, Les hydrogels multicouches sont obtenus sous forme de particules ou de sphères, de fibres ou de membranes. Les différentes structures des hydrogels multicouches sont présentées dans la figure I.7 [36].

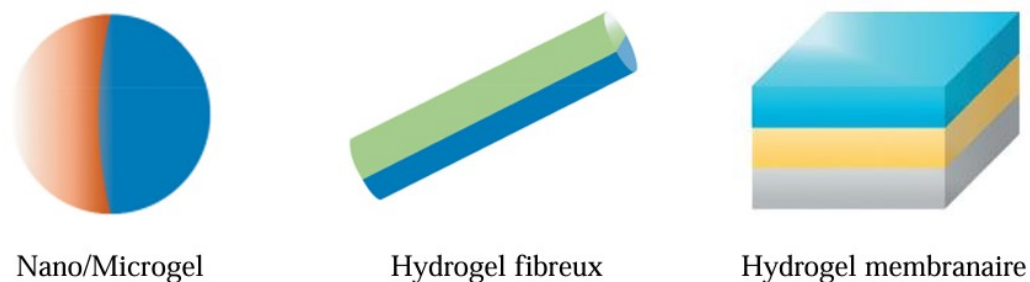


Figure I.3 : Les différentes structures des hydrogels multicouches.

❖ Les hydrogels poreux

Les hydrogels poreux sont des réseaux poreux réticulés et absorbants de l'eau. Leur propriété de gonflement fait de ces hydrogels des matériaux efficaces pour certaines applications telles que la libération contrôlée de médicament [37]. La structure poreuse des hydrogels forme un canal capillaire par lequel l'hydrogel absorbe l'eau, ainsi qu'elle augmente la surface spécifique, ce qui favorise la diffusion des molécules dans le réseau. Les hydrogels sont classés en trois catégories : les hydrogels microporeux (10-100nm), les hydrogels macroporeux (100 nm-10 μm) et les hydrogels super macroporeux (supérieur à 10 μm) (Figure I.8).



Figure I.4: Structure d'un hydrogel macroporeux [38].

I .3. Propriétés des hydrogels

Les hydrogels utilisés comme biomatériaux doivent présenter des propriétés physico-chimiques bien définies et contrôlables, adaptées aux applications visées. Parmi les propriétés les plus importantes figurent la biocompatibilité, les propriétés mécaniques, la perméabilité, ainsi que la sensibilité aux stimuli externes.

I .3. 1. Le gonflement

Les hydrogels peuvent absorber une grande quantité d'eau sans rupture, ils sont caractérisés par leur propriété de gonflement qui dépend de plusieurs paramètres tels que, la force ionique, la réticulation, les hydrogels fortement réticulés gonflent moins, ainsi que la structure chimique. Les hydrogels constitués des groupes hydrophobes sont moins gonflants par rapport aux hydrogels qui contiennent des groupes hydrophiles, pH et la température [39].

I .3. 2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques, telles que l'élasticité et la résistance, dépendent principalement de la densité de réticulation et de la structure du réseau polymérique. Une faible densité de réticulation conduit à des hydrogels souples et fortement gonflants, tandis qu'une densité élevée donne des matériaux plus rigides mais moins déformables [40].

I .3. 3. La porosité

La porosité est une propriété qui détermine la taille des pores des hydrogels, Celle-ci influe sur le gonflement et la libération des médicaments [41]. Les hydrogels fortement poreux sont très perméables à différents types de médicaments qui seront administrés à l'endroit spécifié dans des conditions contrôlées.

I .3. 4. Biocompatibilité

La biocompatibilité est une propriété essentielle, notamment pour les applications biomédicales. Elle permet aux hydrogels d'interagir avec les systèmes biologiques sans provoquer de réactions indésirables [42].

I .3. 5. Dégradabilité

La dégradabilité est un paramètre important dans certaines applications, notamment biomédicales. Elle permet le renouvellement du matériau ou la libération progressive de molécules actives. Cette propriété peut être contrôlée par la composition chimique, la masse molaire ou les conditions de synthèse [43].

I .4. Méthodes de synthèse des hydrogels

Les hydrogels peuvent être élaborés par différentes méthodes de synthèse permettant de contrôler leur structure, leur degré de réticulation ainsi que leurs propriétés physico-chimiques. Parmi les techniques les plus utilisées figurent la polymérisation radicalaire, la réticulation photochimique et la méthode de congélation–décongélation.

I .4. 1. Polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est une technique largement employée pour la synthèse des hydrogels chimiques. Il s'agit d'un mécanisme en chaîne comportant trois étapes fondamentales : l'initiation, la propagation et la terminaison. Cette méthode permet la formation de réseaux polymériques réticulés en présence d'un initiateur et d'un agent réticulant [44].

Plusieurs variantes de la polymérisation radicalaire peuvent être distinguées :

- ❖ **La polymérisation en masse**, qui consiste à polymériser un monomère liquide en présence d'un initiateur soluble et d'un agent réticulant. Cette technique se caractérise par une vitesse de polymérisation élevée et une augmentation rapide de la viscosité du milieu réactionnel.
- ❖ **La polymérisation en solution**, réalisée en présence d'un solvant tel que l'eau, l'éthanol ou l'éthylène glycol. Elle implique également l'utilisation d'un initiateur et d'un agent réticulant multifonctionnel. Cette méthode présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, peu coûteuse et efficace en termes de cinétique de polymérisation.
- ❖ **La polymérisation en émulsion**, qui nécessite l'emploi d'un tensioactif, d'un initiateur soluble dans l'eau, ainsi que des monomères et des agents réticulants. Les polymères obtenus se présentent généralement sous forme de particules dispersées.

I .4. 2. Réticulation photochimique

La réticulation photochimique repose sur l'irradiation du système réactionnel par une source d'énergie, généralement la lumière ultraviolette (UV) ou des systèmes catalytiques spécifiques tels que le ruthénium. Cette technique permet la formation rapide de réseaux hydrogels dont les propriétés peuvent être finement ajustées [45].

En effet, les caractéristiques mécaniques, la densité de réticulation, la stabilité ainsi que le comportement de biodégradation des hydrogels peuvent être modulés en contrôlant les conditions d'irradiation. Cette méthode présente plusieurs avantages, notamment des conditions réactionnelles douces, une formation limitée de sous-produits et une mise en gel rapide et contrôlée.

I .4. 3. Technique de congélation–décongélation

La méthode de congélation–décongélation est une technique physique basée sur des cycles successifs de refroidissement et de décongélation, conduisant à la formation d'un réseau d'hydrogel par cristallisation partielle du solvant. Ce procédé favorise l'association des chaînes polymériques via des interactions physiques, notamment des liaisons hydrogène [46].

Cette technique est particulièrement adaptée aux biopolymères et permet d'obtenir des hydrogels présentant de bonnes propriétés mécaniques sans recours à des agents chimiques de réticulation. Les propriétés finales du matériau dépendent fortement de plusieurs paramètres, tels que le pH, la température de congélation, la durée des cycles ainsi que le nombre de cycles appliqués. Il a été montré que l'augmentation du nombre de cycles améliore significativement les propriétés mécaniques et les performances des hydrogels, notamment dans les applications de délivrance de médicaments.

I.5. Photopolymérisation des hydrogels

I.5.1. Principe de la photopolymérisation

La photopolymérisation est un procédé de synthèse basé sur l'activation d'un photoinitiateur sous irradiation lumineuse, généralement ultraviolette (UV) ou visible, conduisant à la formation d'espèces réactives capables d'initier la polymérisation des monomères [47].

Dans le cas des hydrogels, ce mécanisme permet la formation rapide d'un réseau polymérique tridimensionnel réticulé à partir de précurseurs hydrophiles tels que le PEG, tout en offrant un bon contrôle des conditions de synthèse et du degré de réticulation.

La photopolymérisation permet ainsi d'obtenir des hydrogels réticulés de manière rapide et contrôlée grâce à l'irradiation lumineuse et à l'activation du photoinitiateur. Le schéma I.9. illustre les principales étapes de formation d'un hydrogel photopolymérisable à base de PEG ainsi que le mécanisme de réticulation induit par la lumière UV.

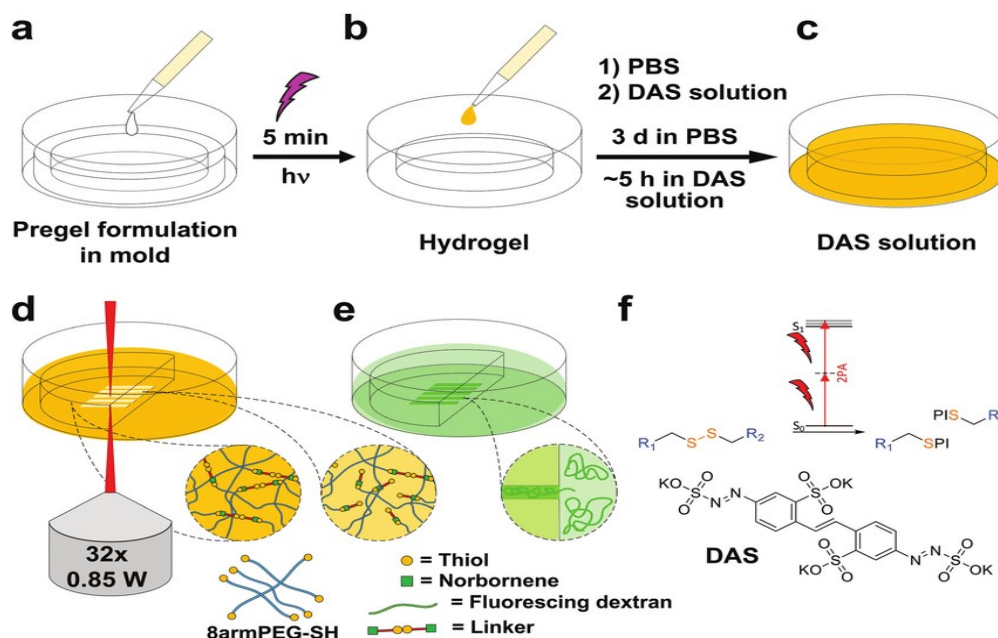


Schéma I.5 : Étapes de formation et de réticulation d'un hydrogel photopolymérisable sous irradiation UV.

I.5.2. Types de photopolymérisation

On distingue principalement trois types de photopolymérisation utilisés dans la synthèse des matériaux polymériques et des hydrogels.

a) Photopolymérisation radicalaire

La photopolymérisation radicalaire repose sur la génération de radicaux libres capables d'initier la polymérisation des monomères vinyliques sous l'effet d'une irradiation lumineuse [48]. Cette technique est la plus utilisée pour la synthèse des hydrogels en raison de sa rapidité, de sa simplicité de mise en œuvre et de son efficacité.

b) Photopolymérisation cationique

La photopolymérisation cationique est basée sur la formation de cations actifs initiant la polymérisation de certains monomères tels que les époxydes et les éthers vinyliques. Cette méthode présente l'avantage d'être moins sensible à l'oxygène atmosphérique et permet d'obtenir des réseaux polymériques homogènes.

c) Réaction thiol-ène

Les réactions thiol-ène reposent sur l'addition entre des groupements thiol et des doubles liaisons carbone-carbone sous irradiation lumineuse. Elles sont caractérisées par leur rapidité, leur efficacité et leur capacité à former des réseaux homogènes avec une faible contraction lors de la polymérisation [49].

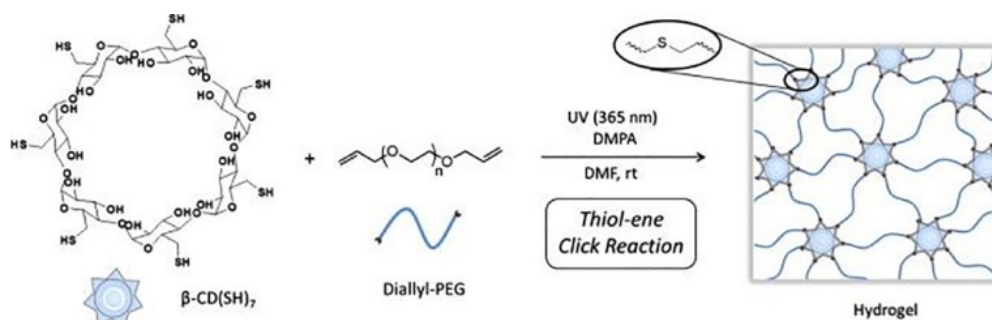


Schéma I.6 : Mécanisme de formation d'un hydrogel thiol-ène sous irradiation UV [50].

I.5.3. Initiateurs et conditions de réaction

Les photoinitiateurs sont des composés capables d'absorber l'énergie lumineuse et de générer des espèces réactives, généralement des radicaux libres, responsables du déclenchement de la polymérisation [51]. Ils jouent un rôle essentiel dans la formation du réseau polymérique lors de la photopolymérisation des hydrogels.

On distingue principalement deux types de photoinitiateurs :

- **Type I** : photoinitiateurs subissant une dissociation directe sous irradiation lumineuse pour produire des radicaux libres (exemple : Irgacure 2959).
- **Type II** : photoinitiateurs nécessitant la présence d'un co-initiateur afin de générer les espèces réactives.

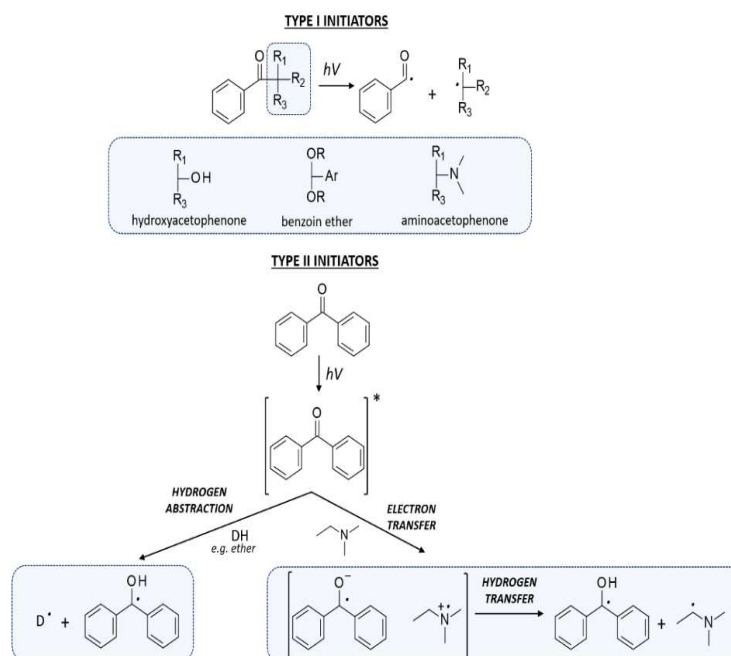


Schéma I.7 : Mécanismes de génération des espèces radicalaires par les photoinitiateurs de type I et II.

Plusieurs paramètres influencent l'efficacité de la photopolymérisation, notamment :

- la longueur d'onde de la lumière utilisée ;
- l'intensité lumineuse ;
- la concentration en photoinitiateur ;
- la température du milieu réactionnel.

Ces paramètres affectent directement la vitesse de polymérisation, le degré de réticulation ainsi que les propriétés finales des hydrogels obtenus.

I .5.4. Cinétique de formation du réseau

La cinétique de photopolymérisation décrit la vitesse de formation du réseau polymérique au cours de l'irradiation lumineuse. La vitesse de polymérisation dépend principalement de plusieurs paramètres, notamment la concentration en monomère, l'intensité lumineuse ainsi que la concentration en photoinitiateur [52].

Le mécanisme de photopolymérisation comprend généralement trois étapes principales :

- la phase d'initiation ;
- la phase de propagation ;
- la phase de terminaison.

Au cours de la réaction, les chaînes polymériques croissent progressivement jusqu'à atteindre le point de gel, correspondant à la formation d'un réseau tridimensionnel infini réticulé. Ce phénomène marque la transition du système liquide vers une structure hydrogel solide.

I .6. Phénomène de gonflement des hydrogels

I.6.1. Définition du gonflement

Le gonflement constitue l'une des propriétés fondamentales des hydrogels. Il correspond à leur capacité à absorber une quantité importante de solvant, généralement l'eau, entraînant une augmentation de leur volume sans dissolution du réseau polymérique. Ce phénomène est principalement lié à la présence de groupes hydrophiles au sein de la structure polymérique, favorisant les interactions entre le polymère et le solvant [53].

Le gonflement résulte de l'équilibre entre deux forces opposées :

- les forces osmotiques responsables de l'entrée du solvant dans le réseau polymérique ;
- les forces élastiques du réseau réticulé qui s'opposent à son expansion.

Lorsque ces forces atteignent un état d'équilibre, l'hydrogel atteint son degré de gonflement à l'équilibre.

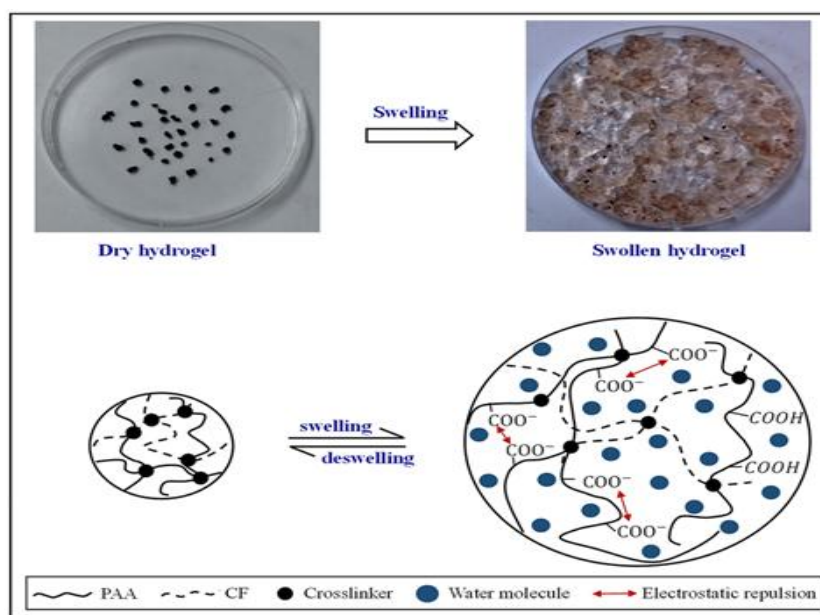


Schéma I.8 : Phénomènes de gonflement et de dégonflement d'un hydrogel.

I.6.2. Mécanisme du gonflement

Le mécanisme de gonflement des hydrogels est un processus complexe résultant de l'interaction entre le solvant et le réseau polymérique. Il se déroule généralement en deux étapes principales :

➤ Diffusion du solvant

Dans une première étape, les molécules de solvant diffusent progressivement à l'intérieur du réseau polymérique sous l'effet d'un gradient de concentration [54]. Cette diffusion est favorisée par la présence de groupes hydrophiles capables d'interagir avec le solvant.

➤ Relaxation des chaînes polymériques

Après la pénétration du solvant, les chaînes polymériques s'étendent et se réorganisent progressivement afin d'accommoder les molécules absorbées. Cette relaxation entraîne une augmentation du volume du réseau jusqu'à l'atteinte d'un état d'équilibre. Le gonflement se poursuit jusqu'à ce que les forces élastiques du réseau polymérique compensent la pression osmotique exercée par l'entrée du solvant [55].

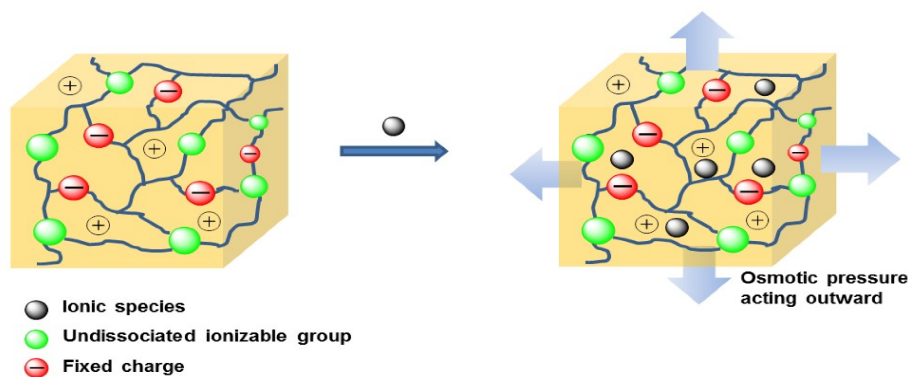


Schéma I.9: Mécanisme de gonflement.

I.6.3 Paramètres influençant le gonflement

Le comportement de gonflement des hydrogels est influencé par plusieurs paramètres liés à la structure du matériau ainsi qu'aux conditions du milieu environnant. Ces facteurs peuvent être regroupés en deux catégories : les facteurs internes et les facteurs externes.

➤ Facteurs internes

Les facteurs internes sont directement liés aux caractéristiques structurales et chimiques du réseau polymérique. Ils comprennent notamment :

- la densité de réticulation ;
- la nature chimique du polymère ;
- la présence de groupes hydrophiles ou hydrophobes.

La densité de réticulation joue un rôle important dans le comportement de gonflement. Une augmentation du nombre de points de réticulation conduit généralement à une diminution du gonflement en raison de la réduction de la mobilité des chaînes polymériques et de l'espace disponible pour la diffusion du solvant [56].

➤ Facteurs externes

Les facteurs externes correspondent aux conditions du milieu dans lequel l'hydrogel est placé. Les principaux paramètres sont :

- le pH du milieu ;
- la température ;
- la force ionique.

Ces paramètres peuvent modifier les interactions entre le polymère et le solvant ainsi que les propriétés du réseau polymérique. Les hydrogels ioniques présentent notamment une forte sensibilité au pH et à la concentration en électrolytes du milieu [57].

I.6.4 Méthodes de mesure du gonflement

Le comportement de gonflement des hydrogels peut être évalué à l'aide de différentes méthodes expérimentales permettant de déterminer leur capacité d'absorption du solvant.

➤ Méthode gravimétrique

La méthode gravimétrique est la technique la plus utilisée pour l'étude du gonflement des hydrogels. Elle consiste à mesurer la variation de masse entre l'état sec et l'état gonflé du matériau [58].

Le degré de gonflement est déterminé selon l'équation suivante :

$$Q = \frac{M_t - M_0}{M_0}$$

où :

- M_0 : masse initiale sèche de l'hydrogel ;
- M_t : masse de l'hydrogel à l'instant t ;
- Q : degré de gonflement.

➤ Autres méthodes

D'autres techniques peuvent également être utilisées pour caractériser le gonflement des hydrogels :

- mesure volumétrique ;
- analyses spectroscopiques ;
- techniques microscopiques.

Ces méthodes permettent d'obtenir des informations complémentaires sur les changements structuraux et morphologiques du réseau polymérique au cours du gonflement.

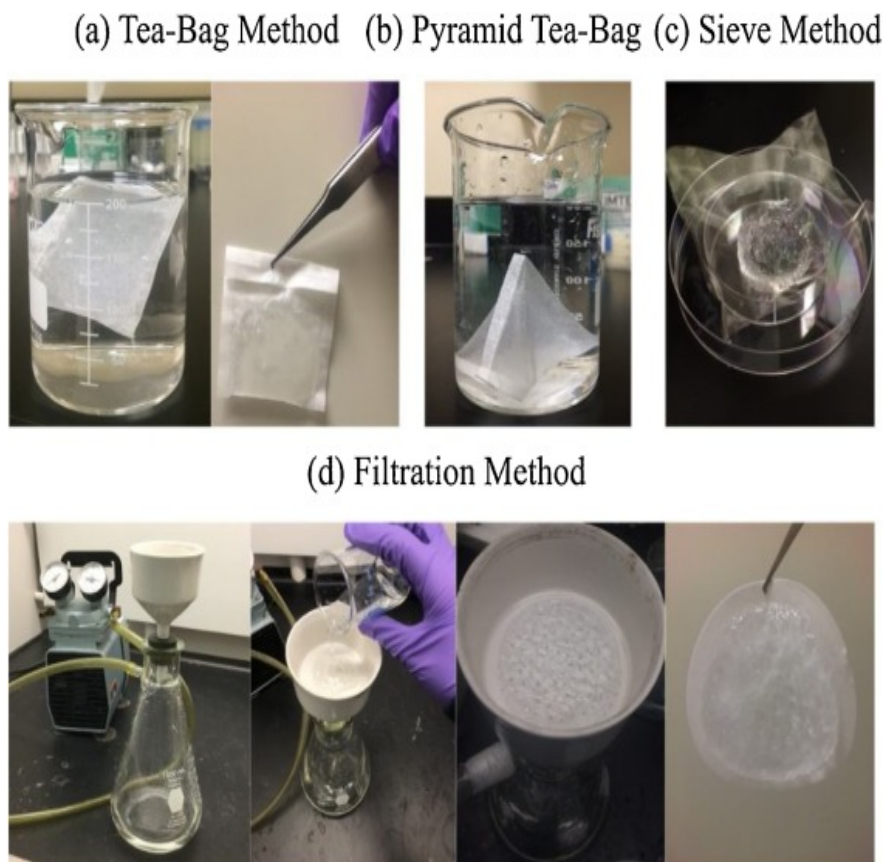


Figure I.5 : Méthodes d'évaluation du taux de gonflement.

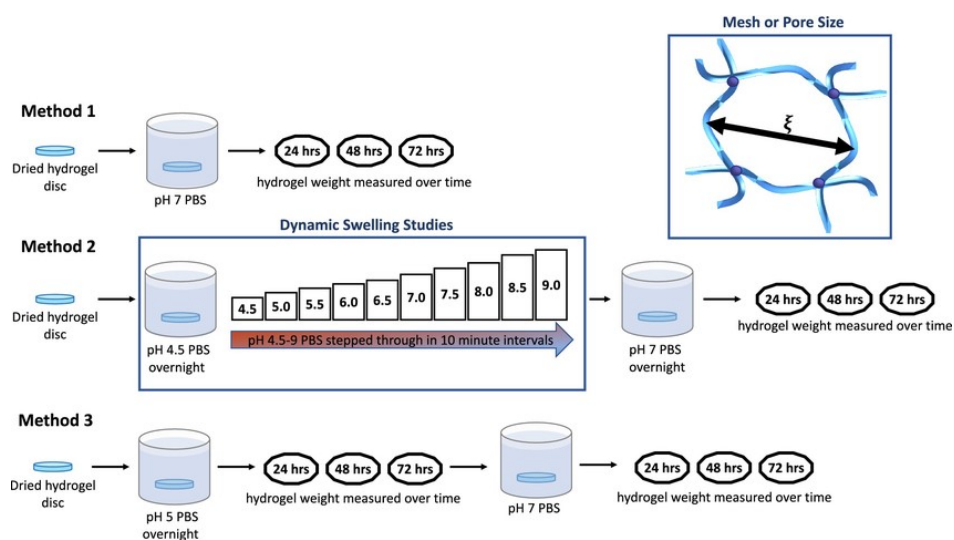


Schéma I.10: Comparaison de différentes méthodologies pour l'analyse du comportement de gonflement des hydrogels.

I.7. Applications des hydrogels

❖ Applications biomédicales

Les hydrogels à base de polyéthylène glycol (PEG) présentent un intérêt considérable dans le domaine biomédical grâce à leur forte teneur en eau, leur biocompatibilité, leur transparence et leur capacité de gonflement [59]. Ils sont utilisés dans diverses applications telles que les lentilles de contact, les pansements hydratants et certains produits d'hygiène.

❖ Ingénierie tissulaire

Les hydrogels PEG sont largement étudiés pour la conception de matériaux capables de remplacer ou de favoriser la régénération de tissus biologiques [59,60]. Leur structure poreuse facilite la diffusion des nutriments et des molécules actives au sein du réseau polymérique.

❖ Libération contrôlée des médicaments

Les hydrogels à base de PEG présentent également un grand intérêt dans les systèmes de libération contrôlée de médicaments. Grâce à leur structure poreuse et à leur capacité de gonflement, ils peuvent absorber, stocker puis libérer progressivement des molécules actives à des vitesses contrôlées. Certains hydrogels sensibles aux stimuli, tels que la température ou le pH, permettent d'adapter la cinétique de libération selon les conditions du milieu [61]. Les hydrogels à base de PHEMA et de dérivés du PEG sont particulièrement étudiés pour des applications thérapeutiques ciblées, notamment dans le traitement du cancer [62].

❖ Applications environnementales

Les hydrogels PEG trouvent également des applications dans le domaine environnemental et agricole grâce à leur capacité à absorber et relarguer l'eau de manière contrôlée [63,64]. Leur porosité permet aussi leur utilisation dans des procédés de séparation tels que les membranes polymériques et les gels électrophorétiques [65,66].

❖ Hydrogels intelligents

L'intérêt croissant porté à ces matériaux a conduit au développement d'hydrogels stimulables ou « intelligents », capables de modifier leurs propriétés en réponse à des stimuli externes tels que le pH ou la température. Cette sensibilité dépend principalement de la composition chimique du réseau polymérique et de la nature des points de réticulation.

I.8. Conclusion

Ce chapitre bibliographique a permis de présenter les notions générales relatives aux hydrogels, notamment leur définition, leur classification, leur structure ainsi que leurs principales propriétés physico-chimiques. Une attention particulière a été portée aux méthodes de synthèse, en particulier la photopolymérisation, qui représente une technique efficace pour l'élaboration de réseaux polymériques réticulés.

Le phénomène de gonflement a également été abordé en mettant en évidence son mécanisme, les principaux facteurs influençant son comportement ainsi que les méthodes et modèles utilisés pour son étude. Enfin, les applications spécifiques des hydrogels à base de polyéthylène glycol (PEG) ont été présentées, soulignant leur intérêt dans différents domaines, notamment biomédical et environnemental.

Les éléments développés dans cette synthèse bibliographique constituent une base théorique essentielle pour la compréhension des travaux expérimentaux présentés dans le chapitre suivant consacré aux matériaux, aux méthodes expérimentales et à la préparation des hydrogels PEGMA-co-HEMA.

CHAPITRE II

Matériel et Méthodes

II .1. Introduction

Ce chapitre décrit les matériaux et les méthodes expérimentales adoptés pour l'élaboration et l'étude des hydrogels à base de poly(éthylène glycol méthacrylate -co-hydroxyéthyl méthacrylate) (PEGMA-co-HEMA). Ces matériaux sont obtenus par photopolymérisation UV de différentes formulations, en faisant varier la composition molaire des monomères afin d'évaluer son influence sur les propriétés du réseau polymérique.

Dans cette optique, une attention particulière est portée à l'étude du comportement de gonflement dans des milieux de polarité différente (eau distillée et mélange eau/éthanol) et à différentes températures. L'analyse de la cinétique d'absorption permet de mieux comprendre les mécanismes de diffusion au sein des hydrogels.

Les résultats expérimentaux sont ensuite exploités à l'aide de modèles cinétiques afin d'identifier les régimes de transport et d'établir une relation entre la composition du réseau, les interactions polymère-solvant et les propriétés de gonflement.

II .2. Problématique

Le comportement de gonflement des hydrogels dépend de plusieurs paramètres, notamment la composition du réseau polymérique, les interactions polymère-solvant ainsi que la température et la nature du milieu. Dans le cas des hydrogels à base de poly(éthylène glycol) méthacrylate (PEGMA) copolymérisé avec le HEMA, la variation de la composition et l'utilisation de milieux binaires (eau/éthanol) peuvent modifier significativement la cinétique de diffusion et les mécanismes de transport. Ainsi, il est essentiel de comprendre l'influence de ces paramètres sur le gonflement et le comportement diffusif des hydrogels.

II .3. Objectif

L'objectif de cette étude est de préparer et caractériser des hydrogels à base de poly(éthylène glycol méthacrylate -co-hydroxyéthyl méthacrylate) (PEGMA-co-HEMA), puis d'évaluer leur comportement de gonflement dans différents milieux (eau distillée et mélange eau/éthanol) et à différentes températures. Il s'agit également

d'analyser la cinétique de diffusion afin d'identifier les mécanismes de transport et de relier ces propriétés à la composition du réseau polymérique.

II .4. Matériels utilisés

Les équipements utilisés pour la synthèse et la caractérisation des hydrogels sont regroupés dans le tableau II .1 suivant :

Équipement / Matériel	Modèle / Spécification	Utilisation principale
Lampe UV (365 nm)	$\lambda = 365 \text{ nm}$	Initiation de la photopolymérisation
Agitateur magnétique	—	Homogénéisation des formulations
Balance analytique	Précision $\pm 0,1 \text{ mg}$	Mesure des masses (m_0 et m_t)
Spectromètre FT-IR (ATR ou transmission)	Domaine $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$	Analyse des groupes fonctionnels
Étuve	$40\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$	Séchage des échantillons
Dessiccateur sous vide	—	Séchage jusqu'à masse constante
Bain thermostaté	$25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $37 \text{ }^\circ\text{C}$	Contrôle de la température lors du gonflement
Béchers en verre	—	Immersion des échantillons
Chronomètre	—	Suivi des temps de gonflement
Papier filtre	—	Élimination de l'excès de solvant
Pincettes métalliques	—	Manipulation des pastilles

Tableau II .1 : Matériels et équipements utilisés.

II .5. Les produits utilisés

Le tableau II.2 représente les produits chimiques utilisés pour l'élaboration des hydrogels poly(ethylene glycol méthacrylate-co-hydroxyéthyl méthacrylate) (PEGMA-co-HEMA).

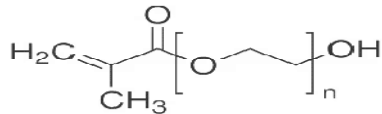
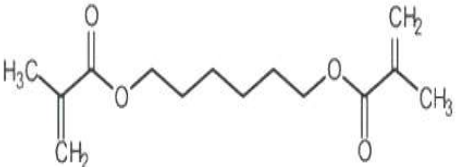
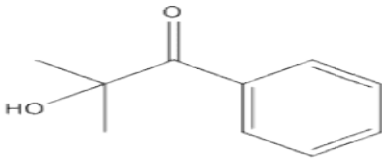
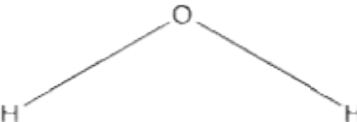
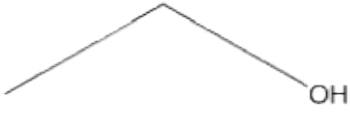
Nom	Formule	Structure chimique (description)	Rôle
Poly(ethylene glycol) méthacrylate (PEGMA)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$		Monomère hydrophile principal
Hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA)	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$		Co-monomère pour moduler l'hydrophilie et la capacité de gonflement
1,6-Hexanediol diméthacrylate (HDDMA)	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$		Agent réticulant pour la formation du réseau tridimensionnel
Darocur (photoamorceur)	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$		Photoamorceur Initiateur de la photopolymérisation
Eau distillée	H_2O		Solvant pour l'étude de gonflement
Éthanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$		Co-solvant pour ajuster la polarité du milieu

Tableau II.2 : Produits et réactifs utilisés.

II .6. Mécanisme de synthèse des hydrogels PEGMA-co-HEMA

a) Préparation du mélange réactionnel

Dans un premier temps, les monomères PEGMA (poly(ethylene glycol) méthacrylate) et HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) sont mélangés selon différentes proportions molaires.

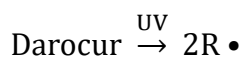
Le mélange contient également :

- HDDMA (1,6-hexanediol diméthacrylate) : agent de réticulation
- Darocur : photoamorceur

La solution est homogénéisée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 h, à l'abri de la lumière afin d'éviter toute polymérisation prématurée.

b) Initiation de la photopolymérisation

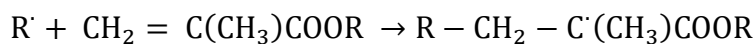
Sous irradiation UV ($\lambda = 365$ nm), le photoamorceur Darocur absorbe l'énergie lumineuse et se décompose en radicaux libres :



Ces radicaux attaquent les doubles liaisons C=C présentes dans les monomères PEGMA et HEMA, initiant la réaction de polymérisation.

c) Propagation (copolymérisation)

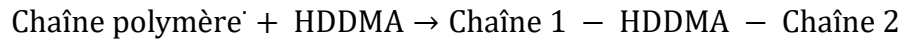
Les radicaux formés réagissent successivement avec les monomères PEGMA et HEMA, entraînant l'ouverture des doubles liaisons et la formation de chaînes polymériques :



Cette étape conduit à la formation d'un copolymère PEGMA-co-HEMA.

d) Réticulation du réseau polymérique

L'agent réticulant HDDMA, possédant deux fonctions méthacrylate, permet de relier différentes chaînes polymériques entre elles.



Il agit comme pont chimique, conduisant à la formation d'un réseau polymérique tridimensionnel réticulé.

e) Formation de l'hydrogel

Après 30 minutes d'irradiation UV, la polymérisation est complétée et un hydrogel PEGMA-co-HEMA est formé.

Les hydrogels obtenus ont été récupérés sous forme de films ou de plaques, puis découpés en disques de dimensions uniformes pour assurer la reproductibilité des expériences, notamment lors des tests de gonflement. Le mécanisme de photopolymérisation conduisant à la formation du réseau hydrogel PEGMA-co-HEMA peut être décrit selon les étapes classiques d'initiation, de propagation et de réticulation, comme illustré dans la figure II.1 suivante.

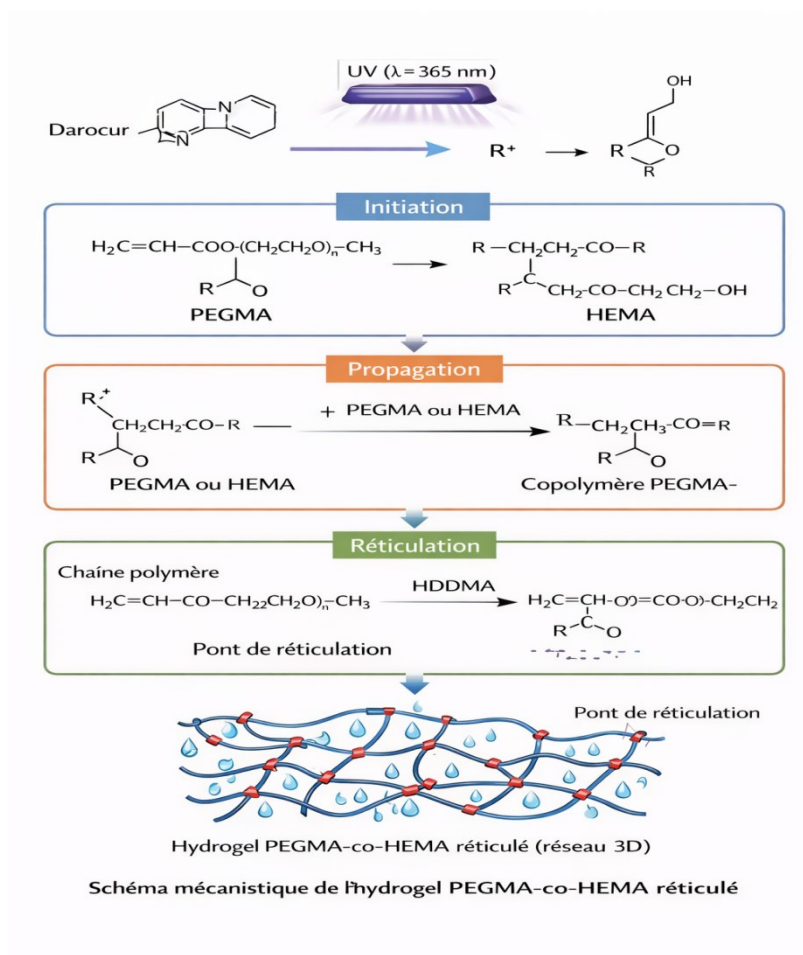


Schéma II.1 : Étapes Schéma mécanistique de formation de l'hydrogel PEGMA-co-HEMA par photopolymérisation UV.

II.7. Formulations des hydrogels PEGMA-co-HEMA

Les différentes formulations des hydrogels à base de poly(éthylène glycol) méthacrylate (PEGMA-co-HEMA) ont été préparées en faisant varier les fractions molaires des monomères, tout en maintenant constantes les quantités du photoamorceur (Darocur) et de l'agent réticulant (HDDMA), comme indiqué dans le tableau II.3.

Code	Formulation	PEGMA (mol%)	HEMA (mol%)	Darocur (mol%)	HDDMA (mol%)
F1	PEGMA-co-HEMA (95/5)	95	5	0.5	0.1
F2	PEGMA-co-HEMA (90/10)	90	10		
F3	PEGMA-co-HEMA (80/20)	80	20		
F4	PEGMA-co-HEMA (60/40)	60	40		

Tableau II.3 : Composition des formulations photo-réactives initiales.

Les principales étapes du protocole expérimental, incluant la préparation des formulations, la photopolymérisation sous irradiation UV et la mise en forme des échantillons, sont schématiquement représentées dans la figure suivante.

II.8. Préparation des hydrogels

Dans cette étude, nous avons préparé des hydrogels à base de poly(éthylène glycol) méthacrylate (PEGMA) copolymérisé avec l'hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA), en présence du 1,6-hexanediol diméthacrylate (HDDMA) comme agent réticulant et du Darocur comme photoamorceur. Différentes formulations ont été élaborées en faisant varier les fractions molaires des monomères PEGMA et HEMA, comme indiqué dans le tableau II.3 correspondant.

Pour cela, nous avons préparé les mélanges réactionnels en introduisant les quantités appropriées de PEGMA et de HEMA, suivies de l'ajout du HDDMA et du photoamorceur. Les mélanges ont été soumis à une agitation continue pendant 24 heures à l'abri de la lumière afin d'assurer une homogénéisation complète et d'éviter toute polymérisation prématurée.

Après homogénéisation, nous avons versé le mélange réactionnel dans des moules appropriés, puis nous les avons soumis à une irradiation UV ($\lambda = 365$ nm) pendant 30 minutes. Sous l'effet du rayonnement UV, le photoamorceur génère des radicaux libres

qui initie la polymérisation des monomères, conduisant à la formation d'un réseau polymérique tridimensionnel réticulé.

Une fois la polymérisation terminée, les hydrogels obtenus ont été récupérés sous forme de films, puis découpés à l'aide d'un emporte-pièce afin d'obtenir des pastilles de dimensions homogènes. Les échantillons ont ensuite été lavés, si nécessaire, afin d'éliminer les espèces non réagies, puis séchés dans un dessiccateur jusqu'à obtention d'une masse constante.

Les hydrogels obtenus présentent un aspect homogène et transparent, et montrent une capacité de gonflement importante lors de leur immersion dans l'eau ou dans des mélanges de solvants. Les différentes étapes d'élaboration des hydrogels sont illustrées dans la figure II.2.

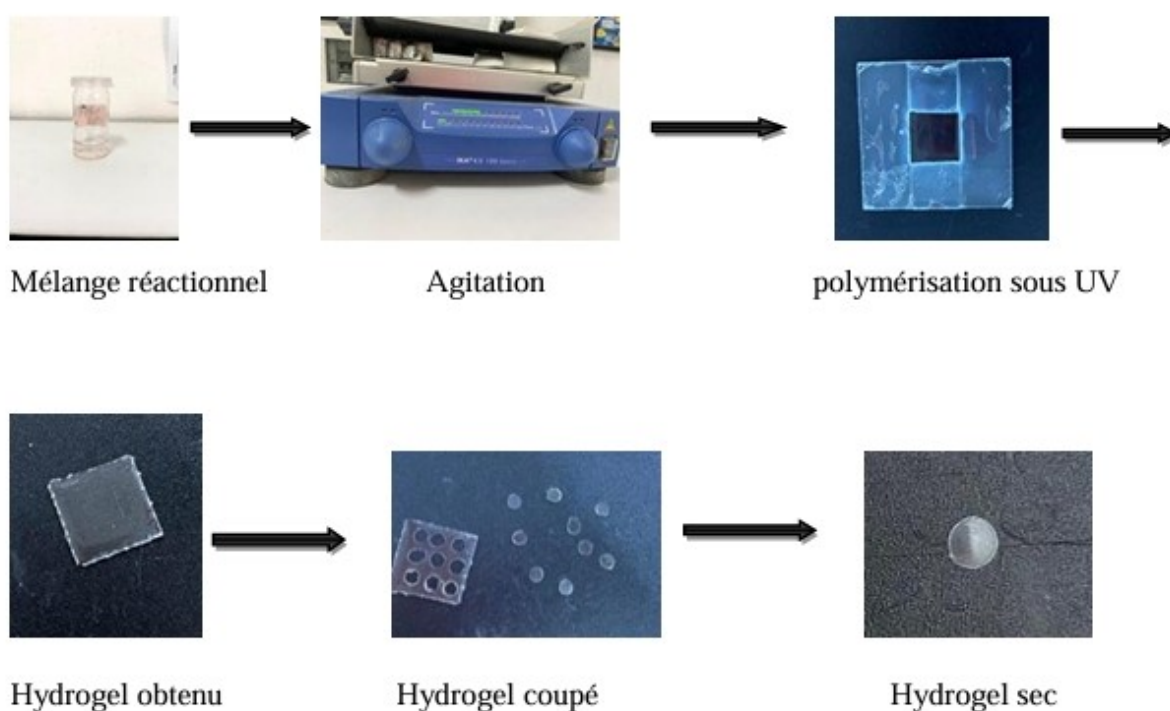


Figure II.1 : Étapes d'obtention des hydrogels.

II.9. Caractérisation FT-IR des pastilles photopolymérisées

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été utilisée afin de confirmer la photopolymérisation, notamment à travers la consommation des doubles liaisons C=C, et d'identifier les groupements fonctionnels présents dans le réseau polymérique réticulé.

Les pastilles photopolymérisées ont été préalablement séchées dans un dessiccateur sous vide ou à 40–50 °C pendant 24 heures jusqu'à masse constante. L'analyse FT-IR a été réalisée soit en mode ATR, en plaçant directement l'échantillon sur le cristal, soit en mode transmission après broyage et préparation d'une pastille KBr.

Les spectres ont été enregistrés dans la gamme 4000–400 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} et un nombre de scans compris entre 32 et 64.

L'analyse des spectres a permis d'identifier les bandes caractéristiques, notamment celles associées aux groupements C=O ($\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$), C=C ($\sim 1635\text{--}1640 \text{ cm}^{-1}$), C–H ($\sim 1450\text{--}1380 \text{ cm}^{-1}$) et C–O–C ($\sim 1100\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$). La diminution ou la disparition de la bande correspondant aux doubles liaisons C=C après photopolymérisation a été utilisée comme indicateur de la formation du réseau polymérique.



Figure II. 2: Spectromètre IR-TF.

II.10. Étude de gonflement (Swelling study)

a) Objectif

L'étude du gonflement a pour objectif d'évaluer la capacité d'absorption des hydrogels synthétisés et d'analyser l'influence de la composition du réseau polymérique ainsi que du milieu de gonflement sur leur comportement de diffusion. Cette étude permet également de mieux comprendre les interactions polymère-solvant et les propriétés de transport au sein du réseau réticulé.

b) Procédure expérimentale

Les pastilles d'hydrogel ont été préalablement séchées jusqu'à masse constante afin de déterminer leur masse initiale sèche M_0 . Les échantillons ont ensuite été immergés dans des béchers contenant le milieu de gonflement (eau distillée ou mélange eau/éthanol) à des températures contrôlées de 21 °C et 37 °C.

À des intervalles de temps réguliers, les hydrogels ont été retirés du milieu, essuyés délicatement avec du papier filtre afin d'éliminer l'excès de solvant à la surface, puis pesés pour déterminer leur masse gonflée M_t . Les échantillons ont ensuite été replacés dans le milieu de gonflement et l'opération a été répétée jusqu'à atteindre l'équilibre de gonflement.

c) Calcul du taux de gonflement

Le degré de gonflement S des hydrogels a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$S(\%) = \frac{(M_t - M_0)}{M_0} \times 100$$

- M_0 : masse sèche initiale de l'hydrogel
- M_t : masse de l'hydrogel à l'instant t

II.11. Modélisation des courbes de gonflement

Afin d'analyser le mécanisme de diffusion du solvant au sein du réseau polymérique ainsi que la cinétique globale du gonflement, les données expérimentales ont été modélisées à l'aide de deux approches complémentaires.

Le modèle de Korsmeyer–Peppas, basé sur une loi de puissance, a été utilisé pour étudier le mécanisme de diffusion aux premiers temps du gonflement.

Un modèle exponentiel a également été appliqué afin de décrire l'évolution du gonflement en fonction du temps et d'estimer la constante cinétique globale k , caractérisant la vitesse d'absorption du solvant.

Par ailleurs, le modèle de Schott (pseudo-second ordre) a été appliqué afin de décrire l'ensemble du processus de gonflement et d'évaluer les paramètres cinétiques, notamment la capacité d'absorption à l'équilibre et la constante de vitesse.

II.11.1. Modèle de Korsmeyer-Peppas

Pour les premiers temps de gonflement, lorsque le rapport $M_t/M_\infty < 0,6$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^n$$

la cinétique d'absorption du solvant peut être décrite par l'équation suivante :

- M_t : quantité de solvant absorbée à l'instant t
- M_∞ : quantité de solvant absorbée à l'équilibre
- k : constante cinétique caractéristique du système polymère–solvant
- n : exposant de diffusion indiquant le mécanisme de transport du solvant dans l'hydrogel

La valeur de l'exposant n permet d'identifier le type de mécanisme de diffusion :

- $n \approx 0,45$: diffusion Fickienne (contrôlée par la diffusion du solvant)
- $0,45 < n < 0,89$: diffusion non-Fickienne ou anormale
- $n \approx 0,89$: transport contrôlé par la relaxation du réseau polymérique

Afin de déterminer les paramètres n et k , l'équation précédente est linéarisée sous forme logarithmique:

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = n \ln(t) + \ln(k)$$

Le tracé de la droite $\ln(M_t/M_\infty)$ en fonction de $\ln(t)$ permet ainsi de déterminer :

- la pente de la droite, correspondant à l'exposant de diffusion n
- l'ordonnée à l'origine, correspondant à $\ln(k)$

II.11.2. Modèle exponentiel (cinétique de premier ordre)

Le modèle exponentiel (cinétique de premier ordre) est utilisé pour décrire l'évolution du gonflement des hydrogels en fonction du temps sur l'ensemble du processus.

La cinétique d'absorption du solvant peut être décrite par l'équation suivante :

$$M_t = M_\infty(1 - e^{-kt})$$

- M_t : quantité de solvant absorbée à l'instant t
- M_∞ : quantité de solvant absorbée à l'équilibre
- k : constante cinétique du modèle exponentiel

Afin de déterminer la constante cinétique k , l'équation est linéarisée sous la forme suivante :

$$\ln(1 - M_t/M_\infty) = -kt$$

Le tracé de $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ en fonction du temps (t) permet ainsi de déterminer :

- la pente de la droite, correspondant à k
- la constante cinétique k , caractérisant la vitesse de gonflement

Une valeur élevée de k indique une cinétique de gonflement rapide, tandis qu'une valeur faible traduit un processus plus lent.

II.11.3. Modèle de Schott (pseudo-second ordre)

Contrairement au modèle de Korsmeyer–Peppas, limité aux premiers temps du gonflement, le modèle de Schott permet de décrire l'ensemble du processus de gonflement jusqu'à l'équilibre.

La cinétique d'absorption du solvant peut être décrite par l'équation suivante :

$$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{(k_2 * S_{\infty}^2)} + \frac{t}{S_{\infty}}$$

où :

- S_t : taux de gonflement à l'instant t
- S_{∞} : taux de gonflement à l'équilibre
- k_2 : constante de vitesse du pseudo-second ordre

Afin de déterminer les paramètres cinétiques, l'équation est utilisée sous sa forme linéaire :

$$Y = a + bx$$

$$b = 1/S_{\infty}, S_{\infty} = 1/b$$

$$a = 1/K_2 S_{\infty}^2, k_2 = (1/a) \times 1/S_{\infty}$$

- tracer t/S_t vs t
- Ajuster droite $\rightarrow$ pente = $1/S_{\infty}$, intercept = $1/(k_2 S_{\infty}^2)$
- Objectif : 1. Calculer le S_{∞} ou S d'équilibre théorique via la pente
- Calculer la constante de vitesse k_2 (via l'ordonnée à l'origine).

Une bonne linéarité (R^2 proche de 1) indique que le modèle de Schott décrit correctement la cinétique de gonflement.

Lorsque $R^2 > 0,99$, on peut conclure que :

La cinétique de gonflement suit un modèle de pseudo-second ordre.

Ce comportement suggère que le processus est fortement influencé par les interactions entre le solvant et le réseau polymérique.

II.12. Conclusion

Dans ce chapitre, les matériaux utilisés ainsi que les différentes méthodes expérimentales adoptées pour l'élaboration et la caractérisation des hydrogels PEGMA-co-HEMA ont été présentés. La synthèse des hydrogels a été réalisée par photopolymérisation sous irradiation UV, suivie de leur caractérisation par spectroscopie FT-IR et par l'étude de leur comportement de gonflement dans différents milieux solvants. Les résultats obtenus à partir de ces méthodes expérimentales seront présentés et discutés dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III

Résultats et Discussion

III.1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus lors de la caractérisation des hydrogels PEGMA-co-HEMA synthétisés par photopolymérisation, ainsi que leur analyse et leur interprétation.

Les analyses réalisées comprennent la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) ainsi que l'étude du comportement de gonflement dans différents milieux (eau distillée et mélange eau/éthanol) et à différentes températures.

Les résultats sont discutés de manière intégrée afin de mettre en évidence l'influence de la composition des hydrogels, en particulier le rôle des segments PEGMA et HEMA, ainsi que l'effet de la nature du solvant et de la température sur le comportement de gonflement.

Une modélisation cinétique est également réalisée à l'aide du modèle exponentiel et du modèle de Schott (pseudo-second ordre), afin de décrire l'évolution du gonflement et d'identifier les paramètres cinétiques caractéristiques du système polymère-solvant.

III.2. Caractérisation FT-IR des hydrogels

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été utilisée afin de caractériser les hydrogels PEGMA-co-HEMA synthétisés et d'identifier les groupements fonctionnels présents dans le réseau polymérique. Cette technique permet également de vérifier la réussite du processus de photopolymérisation à travers la disparition des doubles liaisons C=C des monomères.

III.2.1. Analyse FT-IR des hydrogels

a) Hydrogel F1 (PEGMA-co-HEMA 95/5)

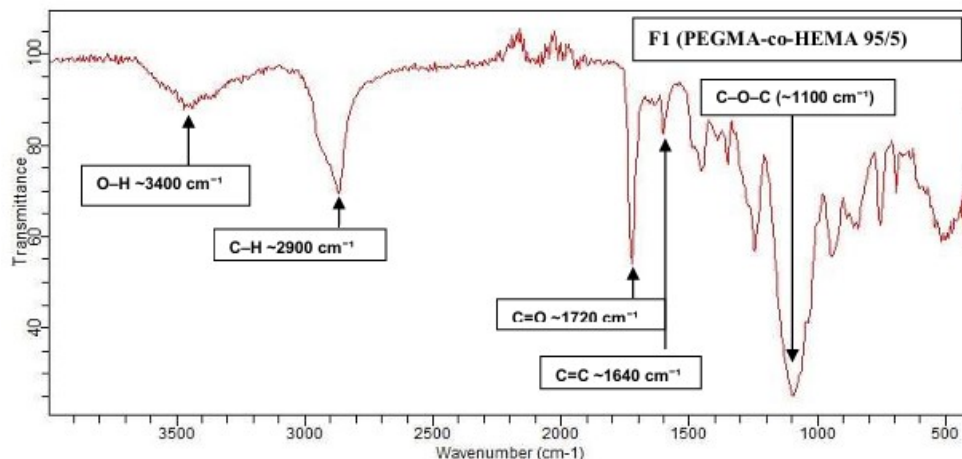


Figure III.1 : Spectre FT-IR de l'hydrogel F1 (PEGMA-co-HEMA 95/5)

Le spectre FT-IR de l'hydrogel F1 présente des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels du réseau polymérique. La bande intense autour de 1720 cm⁻¹ est attribuée au groupement C=O, tandis que la bande située entre 1100–1150 cm⁻¹ correspond aux liaisons C–O–C du PEG.

Une large bande autour de 3400 cm⁻¹ indique la présence de groupements O–H. La faible intensité de la bande C=C (~1635 cm⁻¹) confirme la réussite de la photopolymérisation.

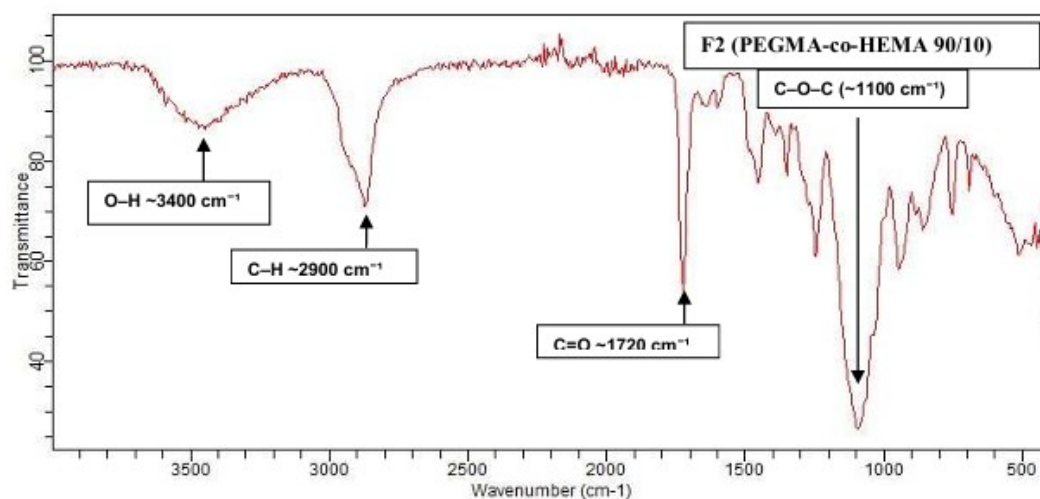
b) Hydrogel F2 (PEGMA-co-HEMA 90/10)

Figure III.2 : Spectre FT-IR de l'hydrogel F2(PEGMA-co-HEMA 90/10)

Le spectre FT-IR de l'hydrogel F2 présente des bandes similaires à celles de l'hydrogel F1, indiquant une structure chimique comparable. Toutefois, une légère augmentation de l'intensité de la bande O-H ($\sim 3400\text{ cm}^{-1}$) est observée, en raison de l'augmentation de la fraction molaire de HEMA.

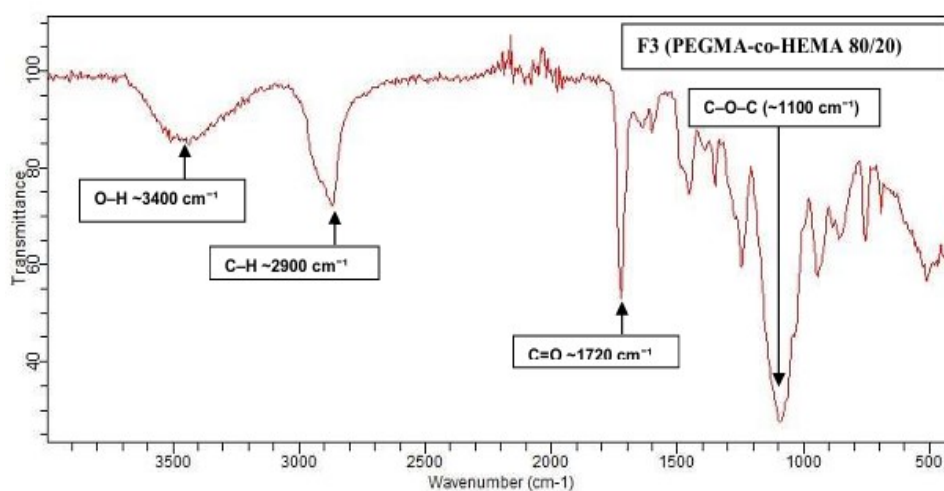
c) Hydrogel F3 (PEGMA-co-HEMA 80/20)

Figure III.3 : Spectre FT-IR de l'hydrogel F3 (PEGMA-co-HEMA 80/20)

Le spectre FT-IR de l'hydrogel F3 montre les mêmes bandes caractéristiques, avec une intensité plus marquée de la bande O–H, traduisant une augmentation du caractère hydrophile du matériau liée à la teneur plus élevée en HEMA.

d) Hydrogel F4 (PEGMA-co-HEMA 60/40)

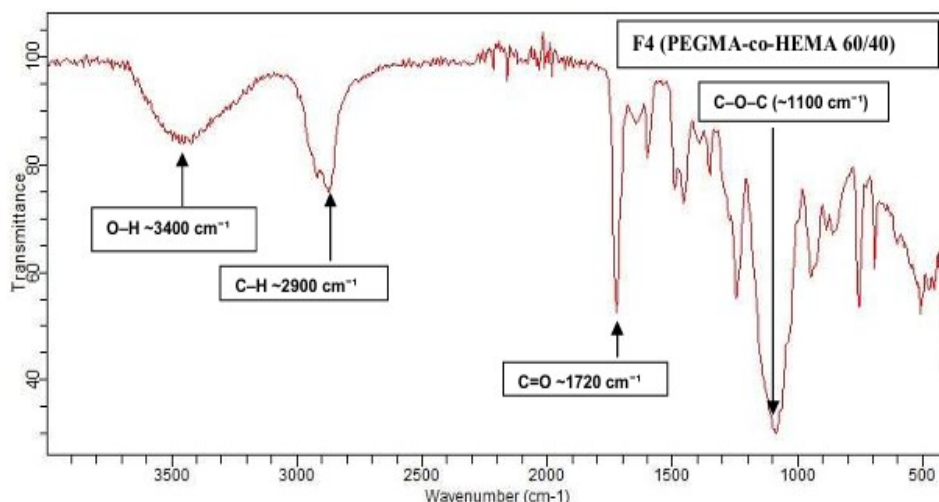


Figure III.4 : Spectre FT-IR de l'hydrogel F4 (PEGMA-co-HEMA 60/40)

Le spectre FT-IR de l'hydrogel F4 présente également les bandes caractéristiques du réseau polymérique. Une intensité élevée de la bande O–H est observée, indiquant un caractère hydrophile important. En revanche, une légère diminution relative des bandes associées au PEG est notée.

III.2.2. Tableau d'attribution

Les principales bandes caractéristiques identifiées sur les spectres FT-IR des hydrogels, ainsi que leurs attributions aux différents groupements fonctionnels, sont résumées dans le tableau III.1 afin de faciliter leur interprétation.

Liaisons	Nombre d'onde ν (cm^{-1})	Type de vibration
O–H	~3400	Élongation
C–H	~2900	Élongation
C=O	~1720	Élongation
C=C	~1635–1640	Élongation
C–H	~1450–1380	Déformation
C–O–C	~1100–1150	Élongation

Tableau III.1 : Attribution des bandes FT-IR

Les spectres FT-IR des différentes formulations présentent des bandes similaires, confirmant la formation d'un réseau polymérique de même nature chimique.

Une évolution progressive de l'intensité de la bande O–H ($\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$) est observée de F1 à F4, traduisant l'augmentation de la fraction molaire de HEMA et donc du caractère hydrophobe (moins hydrophile) des hydrogels.

En revanche, les bandes associées aux groupements C–O–C tendent à diminuer légèrement avec la réduction de la proportion de PEGMA.

Ces résultats confirment que la composition chimique influence directement les propriétés physico-chimiques du matériau, notamment son interaction avec le solvant.

En conclusion, les analyses FT-IR confirment la formation d'un réseau polymérique réticulé pour toutes les formulations. L'augmentation de la teneur en HEMA entraîne un renforcement du caractère hydrophile, ce qui aura un impact direct sur le comportement de gonflement des hydrogels.

III.3. Étude du gonflement

Le comportement de gonflement constitue l'une des propriétés les plus importantes des hydrogels, car il reflète leur capacité à absorber et à retenir des quantités importantes de solvant. Cette propriété dépend principalement de la structure du réseau polymérique, de la nature du solvant ainsi que des conditions expérimentales telles que la température.

Dans cette étude, le comportement de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA a été évalué dans deux milieux différents (eau distillée et mélange eau/éthanol) et à deux températures (21 °C et 37 °C). Le taux de gonflement a été déterminé en fonction du temps afin d'analyser la cinétique d'absorption du solvant par le réseau polymérique.

III.3.1. Présentation des résultats

L'évolution du taux de gonflement des hydrogels en fonction du temps dans différents milieux et à différentes températures est présentée dans les figures suivantes.

a. Gonflement dans l'eau distillée à 21 °C

La figure III.5 illustre l'évolution du taux de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA (F1–F4) en fonction du temps dans l'eau distillée à 21 °C, permettant d'analyser leur comportement d'absorption dans ce milieu.

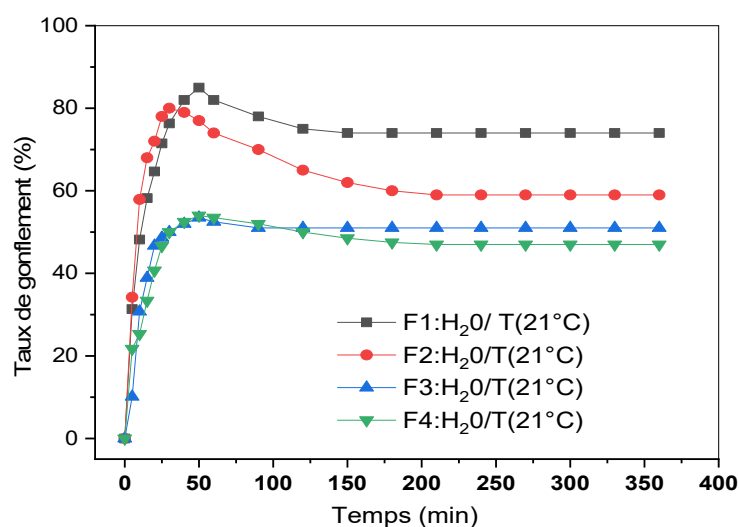


Figure III.5 : Évolution du taux de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA (F1–F4) dans l'eau distillée à 21 °C.

On observe, pour l'ensemble des formulations, une augmentation rapide du gonflement aux premiers temps d'immersion, suivie d'un ralentissement progressif jusqu'à l'atteinte d'un état d'équilibre. Ce comportement est caractéristique d'un mécanisme de diffusion du solvant dans le réseau polymérique.

Par ailleurs, une différence significative est observée entre les différentes formulations. Le degré de gonflement diminue avec la teneur en HEMA, suivant l'ordre : F1 > F2 > F3 > F4

Cette tendance s'explique par la diminution du caractère hydrophile du réseau polymérique avec la fraction molaire de HEMA qui est moins hydrophile que le PEGEMA, ce qui défavorise les interactions polymère-eau et empêche l'absorption du solvant.

Ce phénomène s'explique par la présence d'une longue chaîne latérale de poly(éthylène glycol) (PEG) dont les multiples unités répétitives d'oxyde d'éthylène favorisent la formation de nombreuses liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. À l'inverse, le HEMA ne dispose que d'un seul groupement hydroxyle (–OH) en extrémité de chaîne, ce qui limite sa capacité d'hydratation comparativement au PEGEMA.

Les hydrogels riches en PEGMA (F1) présentent un gonflement plus important, en raison de la teneur élevée en PEGEMA et son affinité remarqué avec l'eau.

L'augmentation de la teneur en HEMA au sein du réseau polymère réduit l'affinité globale pour l'eau, ce qui entraîne une diminution progressive de la capacité de gonflement de l'hydrogel

b. Gonflement dans l'eau distillée à 37 °C

La figure III.6 présente l'évolution du taux de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA (F1–F4) en fonction du temps dans l'eau distillée à 37 °C, permettant d'évaluer l'effet de la température sur leur comportement de gonflement.

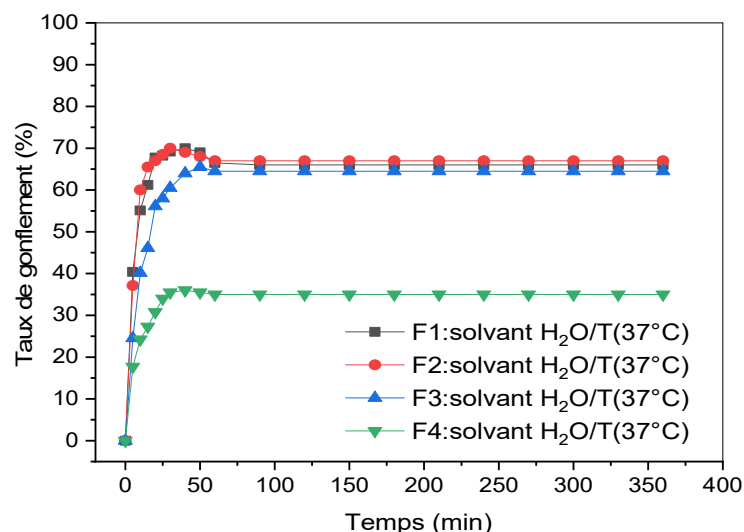


Figure III.6 : Évolution du taux de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA (F1–F4) dans l'eau distillée à 37 °C.

Comme observé à 25 °C, une augmentation rapide du gonflement est notée aux premiers temps d'immersion, suivie d'une stabilisation progressive indiquant l'atteinte d'un état d'équilibre.

Cependant, les valeurs du gonflement à 37 °C sont globalement plus faibles que celles obtenues à 21 °C pour toutes les formulations. Ces résultats montrent un comportement thermosensible des hydrogels obtenus.

De plus, l'ordre de gonflement des hydrogels reste inchangé ($F1 > F2 > F3 > F4$), confirmant que la composition chimique demeure le facteur déterminant du /éthanol comportement de gonflement.

Ces résultats mettent en évidence l'effet combiné de la température et de la teneur en HEMA sur les propriétés d'absorption des hydrogels.

c. Gonflement dans le mélange eau (80/20) à 21 °C

La figure III.7 présente l'évolution du taux de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA (F1–F4) en fonction du temps dans le mélange eau/éthanol (80/20, v/v) à 21 °C, afin d'étudier l'effet de la polarité du milieu sur le comportement de gonflement.

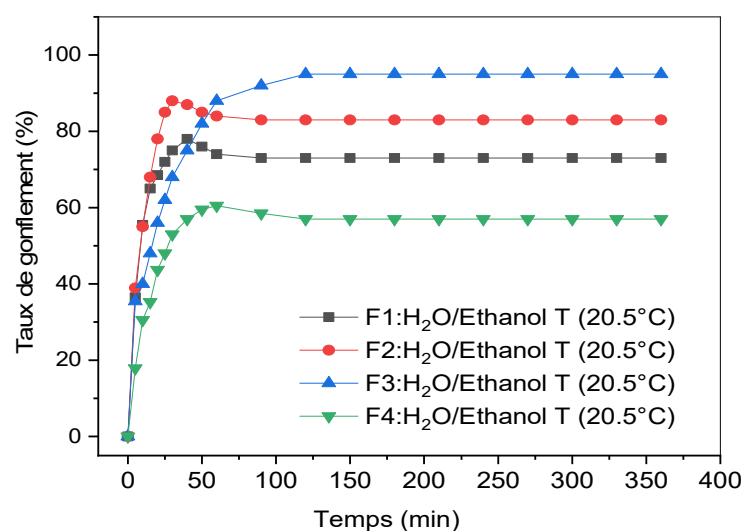


Figure III.7 : Évolution du taux de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA (F1–F4) dans le mélange eau/éthanol (80/20, v/v) à 21 °C.

On observe une augmentation progressive du gonflement aux premiers temps, suivie d'un plateau correspondant à l'état d'équilibre, similaire au comportement observé dans l'eau distillée.

Cependant, les valeurs du gonflement dans le mélange eau/éthanol sont globalement plus faibles que celles obtenues dans l'eau pure. Cette diminution s'explique par la réduction de la polarité du milieu due à la présence de l'éthanol, ce qui limite les interactions entre le solvant et les groupements hydrophiles du réseau polymérique.

Les hydrogels F2 et F3 affichent un taux de gonflement optimal comparé à F1 et F4. Pour ces formulations (10 % et 20 % de HEMA), la présence d'éthanol dans le mélange (80/20) favorise les interactions avec les fragments HEMA, augmentant ainsi l'expansion du réseau. En revanche, l'insertion de 40 % de HEMA (F4) provoque une chute du gonflement en raison d'une hydrophobie trop marquée de la matrice polymère.

Ces résultats montrent que la nature du solvant influence fortement le comportement de gonflement des hydrogels, en modifiant les interactions polymère-solvant.

d. Gonflement dans le mélange eau/éthanol (80/20) à 37 °C

La figure III.8 illustre l'évolution du taux de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA (F1–F4) en fonction du temps dans le mélange eau/éthanol (80/20, v/v) à 37 °C.

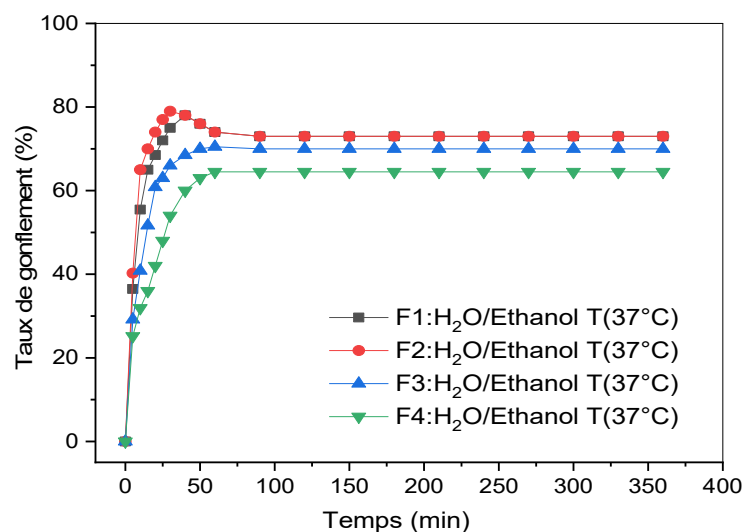


Figure III.8 : Évolution du taux de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA (F1–F4) dans le mélange eau/éthanol (80/20, v/v) à 37 °C.

On observe une augmentation rapide du taux de gonflement aux premiers temps d'immersion, suivie d'un plateau correspondant à l'état d'équilibre, similaire au comportement observé dans les autres milieux. Cette évolution traduit un mécanisme

de diffusion du solvant au sein du réseau polymérique, favorisé par l'élévation de la température.

Comme dans le cas de l'eau distillée, l'élévation de la température conduit à une réduction du taux de gonflement des différents hydrogels. On observe cependant que le taux de gonflement est légèrement plus élevé dans le mélange eau/éthanol que dans l'eau distillée à 37 °C. Cette tendance s'explique par l'affinité de l'éthanol pour le HEMA, ce qui favorise la pénétration des molécules de solvant dans la structure des hydrogels.

Par ailleurs, l'ordre de gonflement des hydrogels reste inchangé ($F_1 > F_2 > F_3 > F_4$), confirmant que la composition chimique, en particulier la teneur en HEMA, constitue le facteur prédominant contrôlant la capacité d'absorption.

Ces résultats mettent en évidence l'effet combiné de la nature du solvant et de la température sur le comportement de gonflement des hydrogels.

Ce comportement est caractéristique des réseaux polymériques hydrophiles et s'inscrit dans le cadre des théories classiques du gonflement des polymères, où les interactions polymère-solvant et la structure du réseau jouent un rôle déterminant [1].

III.3.2. Influence du solvant

L'influence de la nature du solvant sur le comportement de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA a été mise en évidence en comparant les résultats obtenus dans l'eau distillée et dans le mélange eau/éthanol (80/20, v/v).

Il apparaît clairement que les hydrogels présentent des taux de gonflement plus élevés dans l'eau distillée que dans le mélange eau/éthanol, quelle que soit la température considérée. Cette différence s'explique principalement par la polarité plus élevée de l'eau, favorisant les interactions entre le solvant et les groupements hydrophiles du réseau polymérique, notamment les liaisons hydrogène.

Par ailleurs, bien que le gonflement soit globalement plus faible dans le mélange eau/éthanol, la cinétique d'absorption reste similaire à celle observée dans l'eau, avec une augmentation rapide aux premiers temps suivie d'un état d'équilibre.

Ces résultats montrent que la nature du solvant joue un rôle déterminant dans le comportement de gonflement des hydrogels, en contrôlant l'intensité des interactions polymère-solvant.

III.3.3 Influence de la température

L'influence de la température sur le comportement de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA a été évaluée en comparant les résultats obtenus à 21 °C et à 37 °C, dans les différents milieux étudiés.

Les résultats montrent que l'augmentation de la température entraîne une diminution du taux de gonflement pour toutes les formulations, quel que soit le solvant utilisé. Ce comportement peut être attribué à l'agitation thermique fragilise ces liaisons hydrogène. Les interactions hydrophobes entre les squelettes du polymère deviennent alors dominantes. Les chaînes ont tendance à se replier sur elles-mêmes (transition "pelote-globule"), ce qui expulse une partie de l'eau et réduit le taux de gonflement

Toutefois, l'effet de la température reste dépendant de la nature du solvant. Bien que le gonflement augmente à 37 °C dans le mélange eau/éthanol, les valeurs restent inférieures à celles obtenues dans l'eau distillée, en raison de la polarité plus faible du milieu.

Ces résultats mettent en évidence que la température constitue un facteur clé influençant les mécanismes de diffusion et d'absorption dans les hydrogels.

L'augmentation de la température agit donc comme un facteur favorisant la pénétration du solvant dans le réseau polymérique.

III.3.4. Influence de la composition (HEMA)

L'influence de la composition chimique sur le comportement de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA a été évaluée en fonction de la fraction molaire de HEMA dans les différentes formulations.

Les résultats obtenus montrent clairement que le taux de gonflement diminue avec l'augmentation de la teneur en HEMA, suivant l'ordre : F1>F2>F3>F4, dans l'eau.

Cette évolution s'explique par le caractère moins hydrophile du monomère HEMA si on le compare avec le monomère EGEPEMA, contenant d'unités de répétition d'oxyde d'éthylène (PEG).capables de former des liaisons hydrogène avec les molécules du solvant.

Ces résultats mettent en évidence que le comportement de gonflement des hydrogels est fortement influencé par la composition chimique, la nature du solvant et la température.

III.4. Modélisation cinétique du gonflement

Afin de mieux comprendre le mécanisme et la cinétique de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA, une modélisation cinétique a été réalisée à partir des données expérimentales obtenues.

L'objectif principal est de déterminer la nature du mécanisme de diffusion du solvant au sein du réseau polymérique, ainsi que la vitesse globale du processus de gonflement.

En raison de la rapidité du gonflement observée expérimentalement, le modèle de Korsmeyer–Peppas n'a pas pu être appliqué de manière fiable. Par conséquent, un modèle de type exponentiel a été utilisé pour décrire la cinétique de gonflement sur l'ensemble du domaine expérimental.

Par ailleurs, le modèle de Schott (pseudo-second ordre) a été appliqué afin de compléter cette analyse et de décrire la cinétique globale du processus, notamment en déterminant les paramètres à l'équilibre

III.4.1. Modèle exponentiel (cinétique de premier ordre)

Dans le cas où le modèle de Korsmeyer–Peppas ne peut pas être appliqué de manière fiable, notamment lorsque le gonflement atteint rapidement 60 % en un temps très court, un modèle exponentiel peut être utilisé pour décrire la cinétique de gonflement.

Ce modèle est particulièrement adapté aux systèmes présentant une cinétique rapide dominée par la diffusion du solvant.

1) Équation du modèle

La cinétique de gonflement est décrite par l'équation suivante :

$$M_t = M_{\infty}(1 - e^{-kt})$$

- M_t : quantité de solvant absorbée à l'instant t
- M_{∞} : quantité de solvant absorbée à l'équilibre
- k : constante cinétique du modèle exponentiel

Afin de déterminer la constante cinétique k , l'équation est linéarisée sous la forme suivante :

$$\ln(1 - M_t/M_{\infty}) = -kt$$

2) Méthodologie

Les courbes ont été obtenues en traçant $\ln(1 - M_t/M_{\infty})$ en fonction de (t) pour les hydrogels l'eau et le mélange eau/éthanol, à différentes températures.

La constante k est la constante de vitesse apparente du gonflement

Afin de faciliter l'exploitation des données expérimentales, une transformation logarithmique a été réalisée sur les valeurs de $(1 - M_t/M_{\infty})$. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures suivantes avec les valeurs de k et R^2 .

3) Résultats et interprétation du modèle exponentiel

a) modèle exponentiel – eau, 21 °C

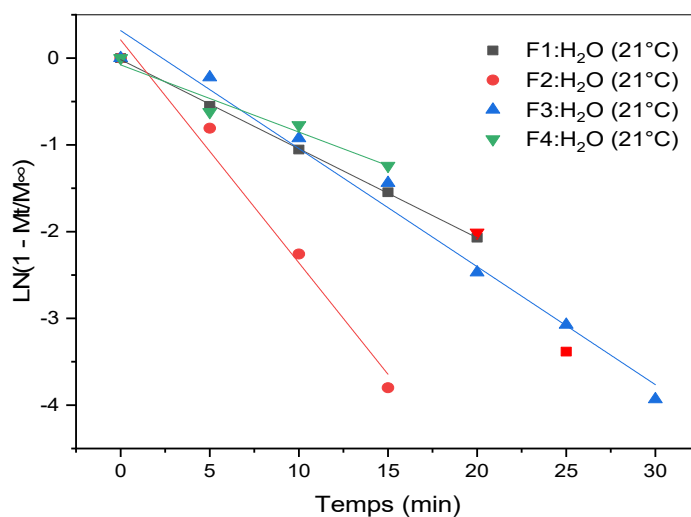


Figure III.9 : Représentation de $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ en fonction du temps pour les hydrogels F1–F4 dans l’eau à 21 °C.

Formulation	R ²	k
F1	0.9995	0.1775
F2	0.9894	0.23
F3	0.9972	0.093
F4	0.994	0.107

Tableau III.2: valeurs de R² et la constante K après le fit linéaire pour les hydrogels F1–F4 dans l’eau à 21 °C.

La comparaison des constantes cinétiques K montre que la formulation F2 présente la valeur la plus élevée, traduisant un gonflement rapide. Elle est suivie par F1, tandis que F4 et F3 présentent des valeurs plus faibles, correspondant à une cinétique de gonflement plus lente.

Ainsi, une valeur élevée de K indique une pénétration rapide du solvant dans le réseau polymérique, tandis qu’une valeur faible traduit une diffusion plus limitée.

Cette différence de comportement peut être directement reliée à la composition des hydrogels. Les formulations riches en PEGMA présentent généralement des valeurs de K plus élevées, en raison du caractère hydrophile et de la flexibilité des chaînes polymériques, facilitant la diffusion du solvant.

À l'inverse, une augmentation de la teneur en HEMA conduit à une densification du réseau polymérique, ce qui réduit le volume libre disponible et limite la diffusion du solvant, entraînant ainsi une diminution de la vitesse de gonflement.

En conclusion, le modèle exponentiel permet non seulement de décrire efficacement la cinétique de gonflement, mais également de mettre en évidence l'influence déterminante de la composition des hydrogels sur leur comportement d'absorption.

b) modèle exponentiel – eau, 37 °C

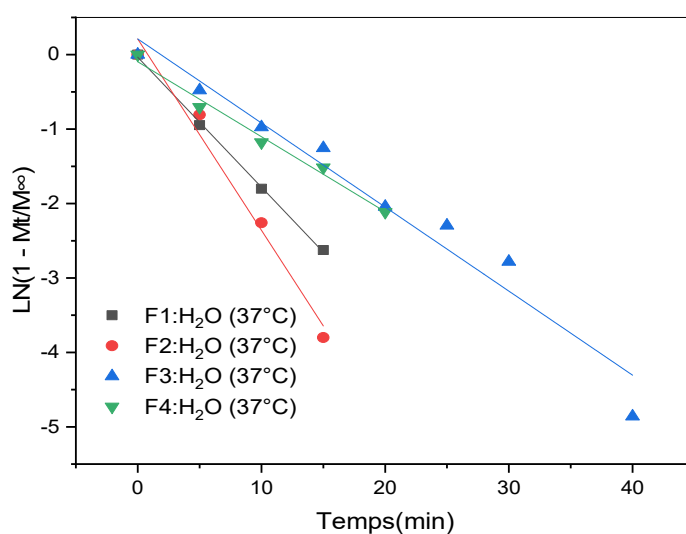


Figure III.10 : Représentation de $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ en fonction du temps pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau à 37 °C.

Formulation	R ²	k
F1	0.9996	0.145
F2	0.9959	0.1123
F3	0.9822	0.044
F4	0.9975	0.072

Tableau III.3 : valeurs de R² et la constante K après le fit linéaire pour les hydrogels F1–F4 dans l’eau à 37 °C.

La comparaison des constantes cinétiques K montre que la formulation F1 présente la valeur la plus élevée, suivie de F2, puis F4, tandis que F3 présente la valeur la plus faible.

Ainsi, une valeur élevée de K correspond à un gonflement rapide, tandis qu’une valeur faible traduit une cinétique plus lente.

Ces résultats peuvent être interprétés en tenant compte de la structure du réseau polymérique. Les formulations riches en PEGMA présentent des valeurs de K plus élevées, en raison de la flexibilité des chaînes et de leur caractère hydrophile, facilitant la diffusion du solvant.

À l’inverse, une augmentation de la teneur en HEMA conduit à une densification du réseau polymérique, limitant la diffusion du solvant et ralentissant ainsi le gonflement.

Par ailleurs, l’augmentation de la température favorise la mobilité des chaînes polymériques et la diffusivité du solvant, ce qui contribue à accélérer la cinétique de gonflement.

En conclusion, le modèle exponentiel permet de décrire efficacement la cinétique de gonflement à 37 °C et met en évidence l’effet combiné de la composition et de la température sur la vitesse d’absorption du solvant.

c) modèle exponentiel – eau /éthanol, 21 °C

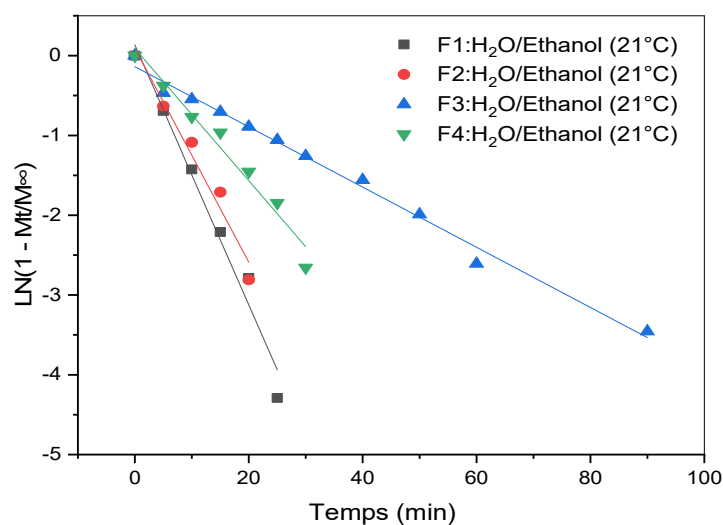


Figure III.11 : Représentation de $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ en fonction du temps pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau /éthanol à 21 °C.

Formulation	R ²	k
F1	0.9996	0.145
F2	0.9995	0.1123
F3	0.9822	0.044
F4	0.9975	0.072

Tableau III.4 : valeurs de R² et la constante K après le fit linéaire pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau /éthanol à 21 °C.

La comparaison des constantes cinétiques K montre que la formulation F1 présente la valeur la plus élevée (K = 0,145), suivie de F2 (K = 0,1123), puis F4 (K = 0,072), tandis que F3 présente la valeur la plus faible (K = 0,044).

Ainsi, une valeur élevée de K correspond à un gonflement rapide, tandis qu'une valeur faible traduit une cinétique plus lente.

Ces résultats mettent en évidence l'influence de la composition des hydrogels. Les formulations riches en PEGMA présentent des valeurs de K plus élevées, en raison de

la flexibilité des chaînes polymériques et de leur caractère hydrophile, facilitant la diffusion du solvant.

À l'inverse, une augmentation de la teneur en HEMA conduit à une densification du réseau polymérique, ce qui limite la diffusion du solvant et ralentit ainsi le gonflement.

Par ailleurs, comparativement au gonflement dans l'eau distillée, une diminution globale de la vitesse de gonflement est observée dans le mélange eau/éthanol. Ce comportement est lié à la réduction de la polarité du milieu en présence d'éthanol, ce qui diminue les interactions entre les groupements hydrophiles du polymère et le solvant.

En conclusion, le modèle exponentiel met en évidence que la cinétique de gonflement dépend à la fois de la composition des hydrogels et de la nature du solvant, le mélange eau/éthanol conduisant à un ralentissement du processus par rapport à l'eau pure.

d) modèle exponentiel – eau /éthanol, 37 °C

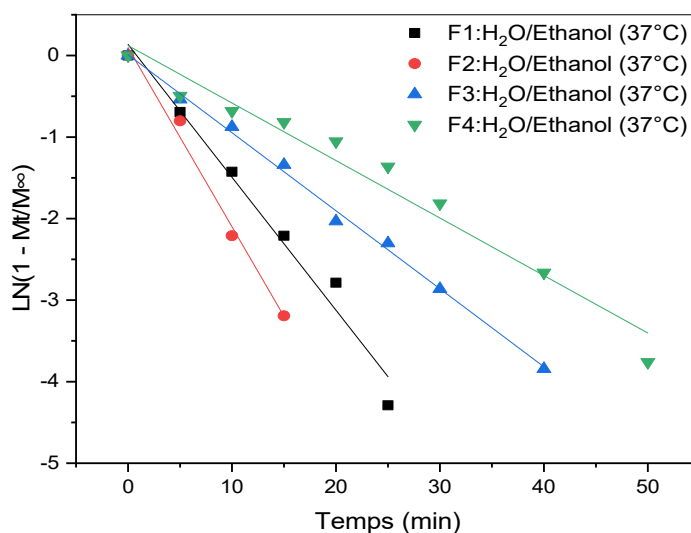


Figure III.12 : Représentation de $\ln(1 - M_t/M_\infty)$ en fonction du temps pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau /éthanol à 37 °C.

Formulation	R ²	k
F1	0.9996	0.145
F2	0.9866	0.208
F3	0.9981	0.094
F4	0.9844	0.055

Tableau III.5 : valeurs de R² et la constante K après le fit linéaire pour les hydrogels F1–F4 dans l’eau /éthanol à 37 °C.

La comparaison des constantes cinétiques K montre que la formulation F2 présente la valeur la plus élevée (K = 0,208), traduisant un gonflement rapide. Elle est suivie par F1 (K = 0,145), puis F3 (K = 0,094), tandis que F4 présente la valeur la plus faible (K = 0,055).

Ainsi, une valeur élevée de K correspond à une cinétique de gonflement rapide, tandis qu’une valeur faible indique un gonflement plus lent.

Ces résultats confirment l’influence de la composition des hydrogels. Les formulations riches en PEGMA présentent des valeurs de K plus élevées, en raison de leur caractère hydrophile et de la flexibilité des chaînes polymériques, facilitant la diffusion du solvant. À l’inverse, une teneur plus élevée en HEMA conduit à une densification du réseau polymérique, limitant la diffusion du solvant et ralentissant ainsi le gonflement.

Par ailleurs, l’augmentation de la température à 37 °C entraîne une accélération globale de la cinétique de gonflement, due à l’augmentation de la mobilité des chaînes polymériques et de la diffusivité du solvant. Toutefois, la présence d’éthanol continue de limiter les interactions polymère–solvant, ce qui maintient des vitesses de gonflement inférieures à celles observées dans l’eau distillée.

En conclusion, le modèle exponentiel met en évidence l’effet combiné de la composition, de la température et de la nature du solvant sur la cinétique de gonflement des hydrogels.

III.4.2. Modèle de Schott (pseudo-second ordre)

Afin de décrire l'ensemble de la cinétique de gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA, le modèle de Schott (ou modèle pseudo-second ordre) a été appliqué.

Ce modèle permet de représenter l'évolution globale du gonflement en fonction du temps et de déterminer les paramètres cinétiques fondamentaux, notamment la capacité de gonflement à l'équilibre et la constante de vitesse.

1) Équation du modèle

Le modèle de Schott est exprimé par :

$$\frac{t}{S_t} = \frac{1}{(k_2 * S_{\infty}^2)} + \frac{t}{S_{\infty}}$$

où :

- S_t : taux de gonflement à l'instant t
- S_{∞} : taux de gonflement à l'équilibre
- k^2 : constante de vitesse du pseudo-second ordre

2) Méthodologie

Pour appliquer ce modèle, les données expérimentales ont été transformées en traçant la relation t/S_t en fonction du temps t .

Une régression linéaire a été appliquée afin de déterminer les paramètres cinétiques du modèle :

- pente = $1/S_{\infty}$
- ordonnée à l'origine = $1/(k_2 S_{\infty}^2)$

Les valeurs de S_{∞} et k_2 ont ensuite été calculées à partir de ces paramètres.

3) Résultats et interprétation du modèle de Schott

a) modèle de Schott – eau, 21 °C

Formulation	S_{∞}	k	R^2
F1	66.22	0.5701	0.999
F2	67.11	0.0634	0.999
F3	65.36	0.0054	0.999
F4	35.71	0.0179	0.999

Tableau III.6 : Paramètres du modèle de Schott (S_{∞} , k, R^2) pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau à 21 °C.

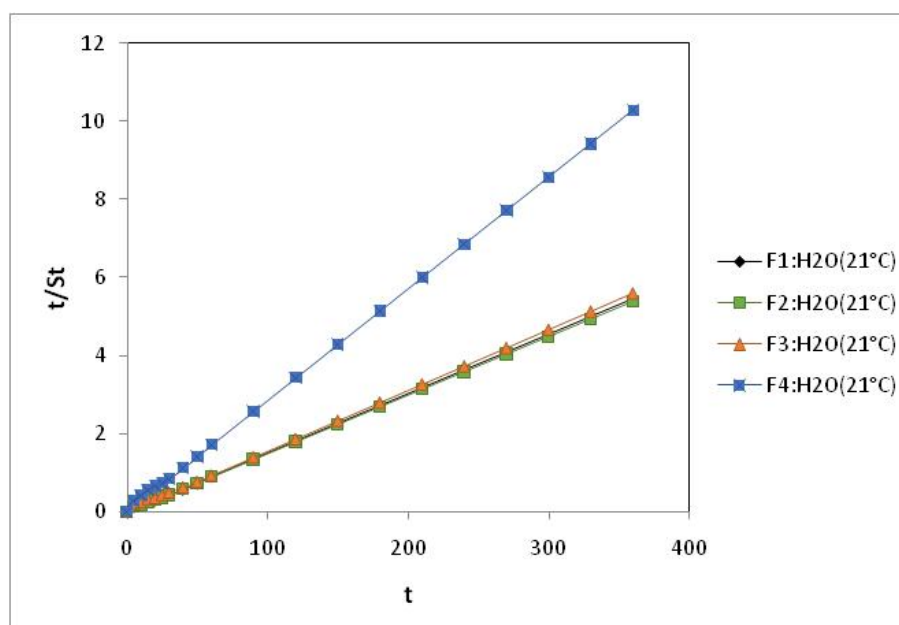


Figure III.13 : Représentation du modèle de Schott ($t/S_t = f(t)$) pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau à 21 °C.

L'analyse des courbes montre une différence notable entre les formulations. La courbe correspondant à F4 se situe au-dessus des autres, tandis que les courbes de F1, F2 et F3 sont relativement proches les unes des autres.

Dans ce modèle, une courbe plus élevée (valeurs de t/S_t plus grandes) traduit une cinétique de gonflement plus lente. Ainsi, la formulation F4 présente la cinétique la

plus lente, ce qui est en accord avec sa faible valeur de la constante cinétique ($k=0,0179$).

À l'inverse, la formulation F1 présente la valeur de k la plus élevée ($k=0,5701$), indiquant une cinétique de gonflement très rapide, suivie de F2, tandis que F3 présente un comportement globalement lent.

La comparaison des valeurs de S_{∞} montre que les formulations F1, F2 et F3 présentent des capacités de gonflement proches, tandis que F4 se distingue par une valeur nettement plus faible, traduisant une capacité d'absorption réduite.

Ces résultats peuvent être expliqués par la structure du réseau polymérique. Les formulations riches en PEGMA présentent une structure plus flexible et plus hydrophile, facilitant la diffusion du solvant et conduisant à des valeurs élevées de S_{∞} et de k .

À l'inverse, une teneur plus élevée en HEMA conduit à une densification du réseau polymérique, ce qui limite la diffusion du solvant et réduit à la fois la vitesse de gonflement et la capacité d'absorption, comme observé pour la formulation F4.

b) modèle de Schott – eau, 37 °C

Formulation	S_{∞}	k	R^2
F1	73.53	0.0043	0.999
F2	83.33	0.0090	0.999
F3	95.24	0.0025	0.999
F4	57.14	0.0011	0.999

Tableau III.7 : Paramètres du modèle de Schott (S_{∞} , k , R^2) pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau à 37 °C.

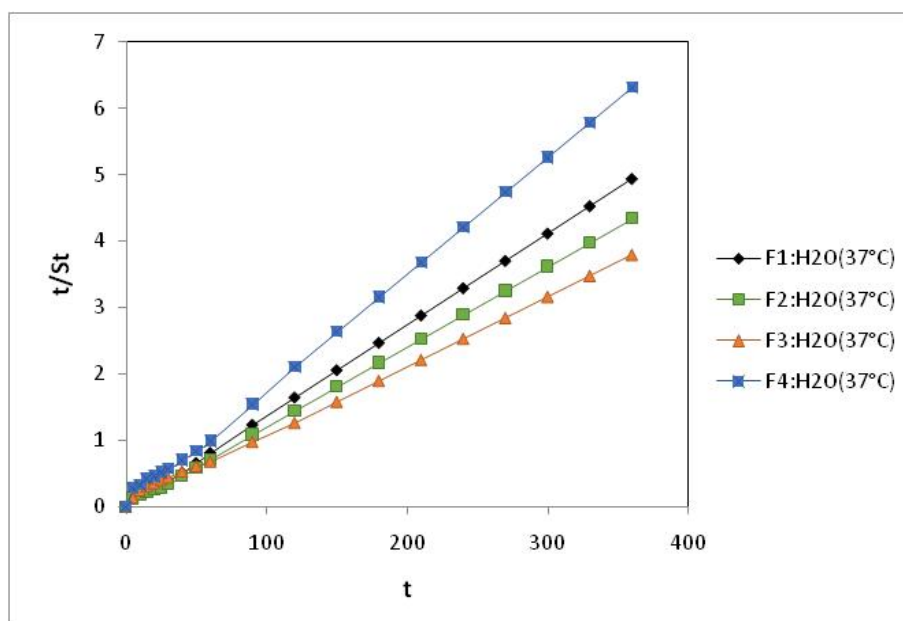


Figure III.14 : Représentation du modèle de Schott ($t/S_t = f(t)$) pour les hydrogels

F1–F4 dans l'eau à 21 °C

La comparaison des valeurs S_{∞} montre que la formulation F3 présente la capacité de gonflement la plus élevée ($S_{\infty} = 95,24$), suivie de F2 (83,33), puis F1 (73,53), tandis que F4 présente la valeur la plus faible (57,14).

En ce qui concerne la constante cinétique k , la formulation F2 présente la valeur la plus élevée ($k = 0,0090$), indiquant une cinétique de gonflement relativement rapide, suivie de F1 ($k = 0,0043$). À l'inverse, F3 et F4 présentent des valeurs plus faibles, traduisant une cinétique plus lente, en particulier pour F4 ($k = 0,0011$).

Ainsi, une valeur élevée de k correspond à une absorption plus rapide du solvant, tandis qu'une valeur faible indique une diffusion plus lente au sein du réseau polymérique.

Il est important de noter que la capacité de gonflement à l'équilibre S_{∞} et la constante cinétique k n'évoluent pas nécessairement de manière parallèle. Par exemple, la formulation F3 présente la capacité de gonflement la plus élevée mais une constante cinétique relativement faible, ce qui indique un gonflement important mais lent.

Ces résultats peuvent être interprétés en tenant compte de la structure des hydrogels. Les formulations riches en PEGMA présentent une structure plus flexible et plus hydrophile, favorisant une diffusion rapide du solvant et conduisant à des valeurs élevées de k .

À l'inverse, une augmentation de la teneur en HEMA entraîne une densification du réseau polymérique, ce qui limite la diffusion du solvant et ralentit le processus de gonflement, comme observé pour la formulation F4.

Par ailleurs, l'augmentation de la température à 37 °C favorise la mobilité des chaînes polymériques et la diffusivité du solvant, ce qui contribue à augmenter la capacité de gonflement à l'équilibre pour certaines formulations.

c) modèle de Schott – eau /éthanol, 21 °C

Formulation	S_{∞}	k	R^2
F1	73.53	0.0043	0.999
F2	83.33	0.0090	0.999
F3	95.24	0.0025	0.999
F4	57.14	0.0011	0.999

Tableau III.8 : Paramètres du modèle de Schott(S_{∞} , k , R^2) pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau/ethanol à 21 °C.

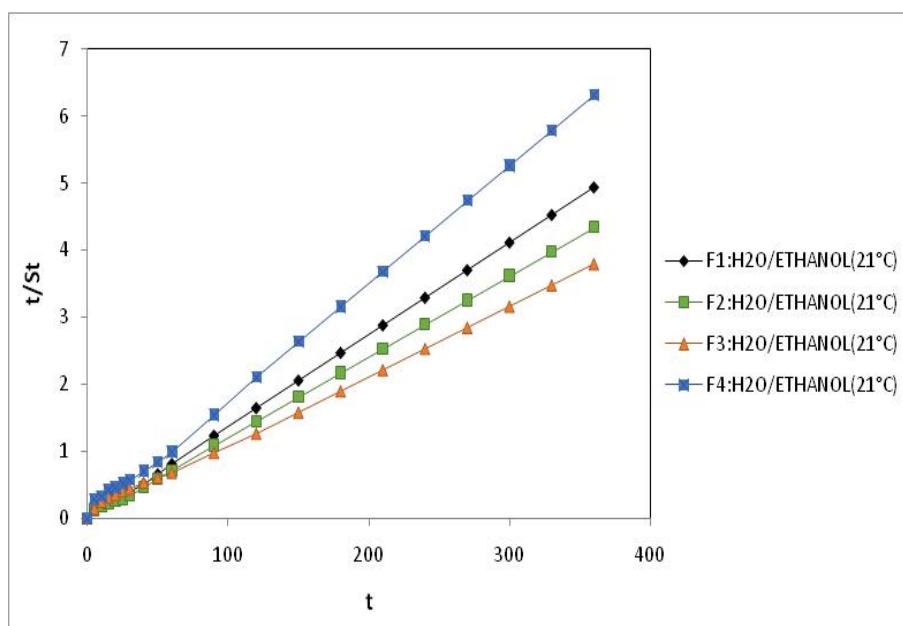


Figure III.15 : Représentation du modèle de Schott ($t/S_t = f(t)$) pour les hydrogels

F1–F4 dans l'eau/ethanol à 21 °C

d) modèle de Schott – eau /éthanol, 37 °C

Formulation	S_{∞}	k	R^2
F1	73.53	0.0043	0.999
F2	73.53	0.0071	0.999
F3	69.93	0.0020	0.999
F4	64.52	0.0010	0.999

Tableau III.9 : Paramètres du modèle de Schott(S_{∞} , k, R^2) pour les hydrogels F1–F4 dans l'eau/ethanol à 37 °C.

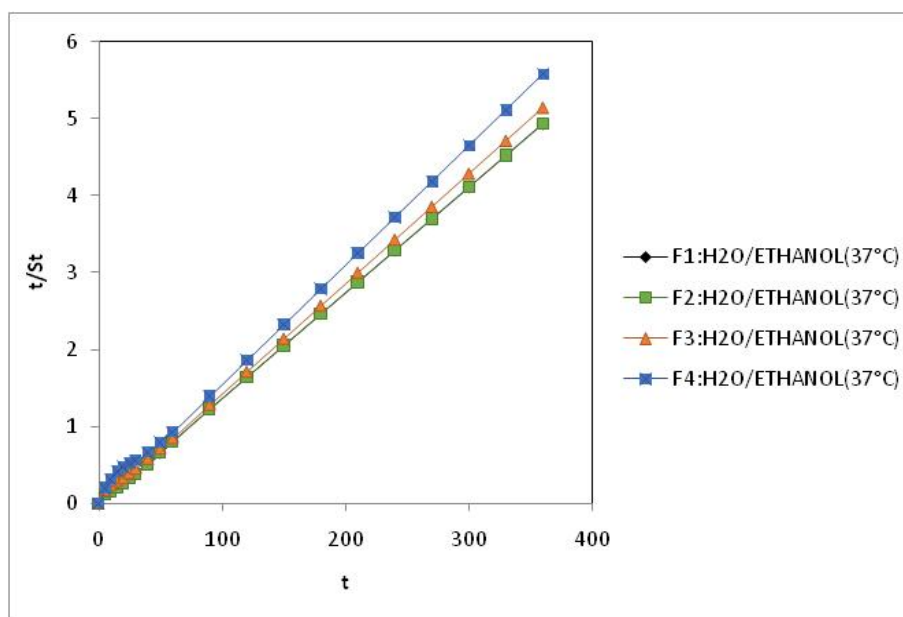


Figure III.16 : Représentation du modèle de Schott ($t/S_t = f(t)$) pour les hydrogels

F1–F4 dans l’eau/ethanol à 37 °C

La comparaison des valeurs de S_{∞} montre que les formulations F1 et F2 présentent des capacités de gonflement similaires et relativement élevées ($S_{\infty} = 73,53$), suivies de F3 (69,93), tandis que F4 présente la valeur la plus faible (64,52).

En ce qui concerne la constante cinétique k , la formulation F2 présente la valeur la plus élevée ($k = 0,0071$), indiquant une cinétique de gonflement plus rapide, suivie de F1 ($k = 0,0043$). À l’inverse, F3 et F4 présentent des valeurs plus faibles, traduisant une cinétique plus lente, en particulier pour F4 ($k = 0,0010$).

Ainsi, une valeur élevée de k correspond à une absorption plus rapide du solvant, tandis qu’une valeur faible indique une diffusion plus lente au sein du réseau polymérique.

Il apparaît également que la capacité de gonflement à l’équilibre S_{∞} et la constante cinétique k ne suivent pas nécessairement la même tendance. En effet, certaines formulations peuvent présenter une capacité de gonflement élevée avec une cinétique modérée, ce qui traduit un gonflement important mais progressif.

Ces résultats peuvent être interprétés en tenant compte de la structure des hydrogels. Les formulations riches en PEGMA présentent une structure plus flexible et plus hydrophile, favorisant la diffusion du solvant et conduisant à des valeurs de k plus élevées. À l'inverse, une augmentation de la teneur en HEMA entraîne une densification du réseau polymérique, limitant la diffusion du solvant et ralentissant le processus de gonflement, comme observé pour F4.

Par ailleurs, bien que l'augmentation de la température à 37 °C tende à favoriser la mobilité des chaînes polymériques, la présence d'éthanol dans le milieu limite les interactions polymère-solvant en réduisant la polarité globale, ce qui modère la capacité et la vitesse de gonflement par rapport à l'eau distillée.

En conclusion, L'application du modèle de Schott à l'ensemble des hydrogels PEGMA-co-HEMA, dans l'eau et dans le mélange eau/éthanol, à différentes températures, a montré une excellente linéarité des tracés avec des coefficients de corrélation R^2 proches de l'unité, confirmant que la cinétique de gonflement suit un modèle de pseudo-second ordre.

Les résultats obtenus mettent en évidence que la cinétique et la capacité de gonflement à l'équilibre S_{∞} sont fortement influencées par la composition des hydrogels. Les formulations riches en PEGMA présentent généralement une diffusion du solvant plus rapide, tandis qu'une augmentation de la teneur en HEMA entraîne une densification du réseau polymérique, limitant la pénétration du solvant et ralentissant le gonflement.

Par ailleurs, l'effet de la température se traduit par une augmentation de la mobilité des chaînes polymériques, favorisant le gonflement, tandis que la présence d'éthanol dans le milieu réduit la polarité du solvant et limite les interactions polymère-solvant, ce qui ralentit la cinétique du processus.

Cela peut être attribué à l'augmentation de la mobilité des chaînes polymériques et de la diffusivité du solvant. Ce résultat est en accord avec les travaux antérieurs montrant que la cinétique de gonflement est souvent contrôlée par les interactions entre le solvant et les sites actifs du réseau polymérique [4].

Ainsi, le modèle de Schott met clairement en évidence que le gonflement des hydrogels est un phénomène complexe contrôlé par l'interaction de plusieurs paramètres, notamment la structure du réseau polymérique, la nature du solvant et la température.

III.5. Corrélation FT-IR / gonflement

III.5.1. Analyse de la structure chimique

Les spectres FT-IR des hydrogels PEGMA-co-HEMA ont permis d'identifier les principales fonctions chimiques présentes dans le réseau polymérique, notamment les groupements hydroxyles (-OH), carbonyles (C=O) et éthers (C-O-C).

Une bande large observée autour de $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ correspond aux groupements -OH , indiquant le caractère hydrophile des hydrogels. Les bandes situées vers 1700 cm^{-1} et $1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ sont respectivement attribuées aux vibrations des liaisons C=O et C-O-C , caractéristiques de la structure polymérique.

III.5.2. Corrélation avec le comportement de gonflement

Les résultats du gonflement montrent une variation significative en fonction de la composition des hydrogels.

Contrairement à une interprétation basée uniquement sur la présence de groupements hydrophiles, le gonflement dépend fortement de la structure du réseau polymérique.

Les formulations riches en PEGMA présentent généralement un gonflement plus élevé. Ce comportement est lié à la présence de segments poly(éthylène glycol), reconnus pour leur forte hydrophilie et leur flexibilité, facilitant la diffusion du solvant au sein du réseau polymérique.

Cette tendance est en accord avec les observations FT-IR, notamment l'intensité des bandes associées aux groupements éthers (C-O-C), caractéristiques des chaînes PEG, qui favorisent les interactions avec le solvant.

En revanche, une augmentation de la teneur en HEMA conduit à une structure plus dense et plus rigide, ce qui limite la diffusion du solvant et réduit le gonflement.

III.5.3. Effet de la nature du solvant

Dans le mélange eau/éthanol, une diminution du gonflement est observée par rapport à l'eau distillée.

Ce comportement s'explique par la réduction de la polarité du milieu en présence d'éthanol, ce qui diminue les interactions hydrogène entre les groupements –OH du polymère et le solvant.

Ainsi, la compatibilité solvant-polymère joue un rôle déterminant dans le processus de gonflement [5].

III.5.4. Effet de la température

L'augmentation de la température entraîne généralement une accélération de la cinétique de gonflement, due à l'augmentation de la mobilité des chaînes polymériques et de la diffusivité du solvant.

Cependant, selon la structure du réseau, la température peut également influencer la capacité maximale de gonflement.

En conclusion, la corrélation entre les résultats FT-IR et les études de gonflement met en évidence le rôle essentiel de la structure chimique dans le comportement d'absorption des hydrogels.

Les hydrogels riches en PEGMA présentent une meilleure capacité de gonflement, en raison de la flexibilité des chaînes polymériques et de la présence de segments hydrophiles favorisant les interactions avec le solvant.

À l'inverse, une augmentation de la teneur en HEMA conduit à un réseau plus dense limitant l'absorption du solvant.

La corrélation entre la structure chimique et le comportement de gonflement montre que la structure du réseau influence à la fois le mécanisme de diffusion et la cinétique globale du processus [6].

III.6. Conclusion

Ce chapitre a permis d'analyser les propriétés des hydrogels PEGMA-co-HEMA à travers la caractérisation FT-IR, l'étude du gonflement et la modélisation cinétique. Les résultats ont montré que le comportement de gonflement dépend principalement de la composition des formulations, du solvant et de la température. De plus, le modèle de Schott a présenté la meilleure adéquation avec les données expérimentales. Ces résultats confirment le potentiel des hydrogels étudiés pour des applications nécessitant des propriétés de gonflement contrôlées.

CONCLUSION ET PERSPECTIVE

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail était de synthétiser et de caractériser des hydrogels PEGMA-co-HEMA obtenus par photopolymérisation, et d'étudier leur comportement de gonflement dans différents milieux et à différentes températures, en mettant en évidence l'influence de la composition chimique.

Les analyses FT-IR ont confirmé la formation du réseau polymérique et la présence des principales fonctions chimiques caractéristiques des copolymères PEGMA-co-HEMA. L'étude du gonflement a montré que ce phénomène dépend fortement de la composition des hydrogels, de la nature du solvant et de la température. Les formulations riches en PEGMA présentent une capacité de gonflement plus élevée, liée à la flexibilité des chaînes polymériques et à leur caractère hydrophile, tandis qu'une augmentation de la teneur en HEMA conduit à une structure plus dense limitant la diffusion du solvant.

Par ailleurs, le gonflement est plus important dans l'eau distillée que dans le mélange eau/éthanol, en raison d'une meilleure interaction polymère-solvant. L'augmentation de la température favorise également la cinétique de gonflement, en augmentant la mobilité des chaînes polymériques et la diffusivité du solvant.

La modélisation cinétique a montré que le modèle exponentiel permet de décrire l'évolution du gonflement, tandis que le modèle de Schott présente une excellente adéquation avec les résultats expérimentaux, permettant de déterminer les paramètres cinétiques essentiels. Ces résultats confirment que la cinétique de gonflement dépend de la structure du réseau polymérique, de la nature du solvant et des conditions expérimentales.

En définitive, le gonflement des hydrogels PEGMA-co-HEMA est un phénomène complexe contrôlé par plusieurs paramètres, et leurs propriétés peuvent être modulées en ajustant leur composition, ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour diverses applications.

Les résultats obtenus ouvrent des perspectives intéressantes pour le développement des hydrogels PEGMA-co-HEMA dans divers domaines.

Dans le domaine biomédical, ces hydrogels présentent un fort potentiel pour la libération contrôlée de médicaments, grâce à leur capacité de gonflement modulable et à leur sensibilité aux conditions du milieu. L'ajustement de la composition et l'introduction de fonctions sensibles aux stimuli (pH, température) permettraient de mieux contrôler la diffusion des molécules actives.

Dans le domaine environnemental, ces matériaux pourraient être utilisés pour le traitement des eaux, notamment pour l'adsorption de polluants ou de métaux lourds, grâce à leur structure poreuse et leur forte capacité d'absorption.

Enfin, des études complémentaires portant sur les propriétés mécaniques, la biocompatibilité et la stabilité à long terme, ainsi que l'optimisation de la composition, permettraient d'améliorer les performances de ces hydrogels et d'élargir leur potentiel applicatif.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Peppas, N. A., Huang, Y., Torres-Lugo, M., Ward, J. H., & Zhang, J. (2000). Physicochemical foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology. *Annual Review of Biomedical Engineering*, 2, 9–29.
- [2] Hoffman, A. S. (2012). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64, 18–23.
- [3] Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press.
- [4] Ritger, P. L., & Peppas, N. A. (1987). A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-Fickian release from non-swellable devices. *Journal of Controlled Release*, 5(1), 23–36.
- [5] E. C. Vitaliy, V. Khutoryanskiy. *Eur. Polym. J.* 2015, 65, 252-267.
- [6] A. S. Hoffman. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2002, 54, 3-12.
- [7] J. Kopeček. *Biomaterials*. 2007, 28, 5185-5192.
- [8] T. Garg, S. Singh, A. K. Goyal. *Crit. Rev. Ther. Drug. Carrier. Syst.* 2013, 30, 369-409.
- [9] S. J. Jeon, A. W. Hauser, R. C. Hayward. *Acc. Chem. Res.* 2017, 50, 161-169.
- [10] C. C. Lin. A. T. Metters. *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 2006, 58, 1379-1408.
- [11] Y. Li, J. Rodrigues, H. Tomás. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 2193-2221.
- [12] D. Y. Ko, U. P. Shinde, B. Yeon, B. Jeong. *Prog. Polym. Sci.* 2013, 38, 672-701.
- [13] C. T. Huynh, M. K. Nguyen, D. S. Lee. *Macromolecules*. 2011, 44, 6629-6636.
- [14] D. A. Gyles, L. D. Castro, J. O. C. Silva Jr, R. M. R. Costa. *Eur. Polym. J.* 2017, 88, 373- 392.
- [15] O. Wichterle, D. Lim. *Nature*. 1960, 185, 117–118.
- [16] E. M. Ahmed. *J. Adv. Research*. 2015, 6, 105-121.
- [17] M. E. Parente, A. A. Ochoa, G. Ares, F. Russo, A. Jiménez-Kairuz. *Int. J. Cosmet. Sci.* 2015, 37, 511-518

- [18] F. Zhao, D. Yao, R. Guo, L. Deng, A. Dong, J. Zhang. *Nanomaterials*. 2015, 5, 2054- 2130.
- [19] I. M. El-Sherbiny, M. H. Yacoub. *Glob. Cardiol. Sci. Pract.* 2013, 3, 316-342.
- [20] A. Sivashanmugam, R. A. Kumar, M. V. Priva, R. Jayakumar. *Eur. Polym. J.* 2015, 72, 543-565.
- [21] P. J. S. King, A. Saiani, E. V. Bichenkova, A. F. Miller. *Chem. Commun.* 2016, 52, 6697-6700.
- [22] N. A. Peppas, D. S. V. Blarcom. *J. Control. Release.* 2016, 240, 142-150.
- [23] A. Mateescu, Y. Wang, J. Dostalek, U. Jonas. *Membranes*. 2012, 2, 40-69.
- [24] J. Li, D. J. Mooney. *Nat. Rev. Mat.* 2016, 1, 16071.
- [25] M. McKenzie, D. Betts, A. Suh, K. Bui, L. D. Kim, H. Cho. *Molecules*. 2015, 20, 20397-20408.
- [26] D. Buenger, F. Topuz, J. Groll. *Polym. Sci.* 2012, 37, 1678-1719.
- [27] Pradeepkumar, P., Subbiah, A., & Rajan, M. (2019). Synthesis of bio-degradable poly (2- hydroxyethyl methacrylate) using natural deep eutectic solvents for sustainable cancer drug delivery. *SN Applied Sciences*, 1, 1-13.
- [28] Zare, M., Bigham, A., Zare, M., Luo, H., Rezvani Ghomi, E., & Ramakrishna, S. (2021). pHEMA: Une vue d'ensemble des applications biomédicales. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(12), 6376.
- [29] Pradeepkumar, P., Subbiah, A., & Rajan, M. (2019). Synthesis of bio-degradable poly (2- hydroxyethyl methacrylate) using natural deep eutectic solvents for sustainable cancer drug delivery. *SN Applied Sciences*, 1, 1-13.
- [30] Li, J., Jia, X., & Yin, L. (2021). Hydrogel: Diversity of structures and applications in food science. *Food Reviews International*, 37(3), 313-372.
- [31] Davidson-Rozenfeld, G., Stricker, L., Simke, J., Fadeev, M., Vázquez-González, M., Ravoo, B. J., & Willner, I. (2019). Light-responsive arylazopyrazole-based hydrogels: Their applications as shape-memory materials, self-healing matrices and controlled drug release systems. *Polymer Chemistry*, 10(30), 4106-4115.
- [32] Zhou, X., Zhou, Y., Nie, J., Ji, Z., Xu, J., Zhang, X., & Du, B. (2014). Thermosensitive ionic microgels via surfactant-free emulsion copolymerization and in

situ quaternization crosslinking. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(6), 4498-4513.

[33] Gao, Y., Xie, J., Chen, H., Gu, S., Zhao, R., Shao, J., & Jia, L. (2014). Conception intelligente de médicaments basée sur la nanotechnologie pour le traitement des métastases cancéreuses. *Biotechnology advances*, 32(4), 761-777.

[34] Wu, J., Zhang, D., He, X., Wang, Y., Xiao, S., Chen, F., ... & Yang, J. (2019). "JanusFeatured" hydrogel with antifouling and bacteria-releasing properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(38), 17792-17801.

[35] Omidian, H., Rocca, J. G., & Park, K. (2005). Advances in superporous hydrogels. *Journal of controlled release*, 102(1), 3-12.

[36] Esquirol, A. L., Sarazin, P., & Virgilio, N. (2014). Tunable porous hydrogels from cocontinuous polymer blends. *Macromolecules*, 47(9), 3068-3075.

[37] Kim, M., & Cha, C. (2018). Integrative control of mechanical and degradation properties of in situ crosslinkable polyamine-based hydrogels for dual-mode drug release kinetics. *Polymer*, 145, 272-280.

[38] Obst, M., & Steinbüchel, A. (2004). Microbial degradation of poly (amino acid)s. *Biomacromolecules*, 5(4), 1166-1176.

[39] Zainal, S. H., Mohd, N. H., Suhaili, N., Anuar, F. H., Lazim, A. M., & Othaman, R. (2021). Preparation of cellulose-based hydrogel: A review. *Journal of Materials Research and Technology*, 10, 935-952.

[40] Qu, X.; Wirsén, A.; Albertsson, A.C. (1999). Structural change and swelling mechanism of pH-sensitive hydrogels based on chitosan and D, L-lactic acid. *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, 3186–3192.

[41] Zhang, R., Tang, M., Bowyer, A., Eisenthal, R., & Hubble, J. (2005). A novel pH-and ionicstrength-sensitive carboxy methyl dextran hydrogel. *Biomaterials*, 26(22), 4677-4683.

[42] González-Torres, M., Leyva-Gómez, G., Rivera, M., Krötzsch, E., Rodríguez-Talavera, R., Rivera, A. L., & Cabrera-Wrooman, A. (2018). Biological activity of radiation-induced collagen–polyvinylpyrrolidone–PEG hydrogels. *MATERIALS LETTERS*, 214, 224-227.

[43] Augst et al., 2006

- [44] Barclay, T. G., Day, C. M., Petrovsky, N., & Garg, S. (2019). Review of polysaccharide particle-based functional drug delivery. *Carbohydrate polymers*, 221, 94-112.
- [45] Madduma-Bandarage, U. S., & Madihally, S. V. (2021). Synthetic hydrogels: Synthesis, novel trends, and applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(19), 50376.
- [46] benyerbah, n. (2019). nouveaux dérivés amphol ytiques et complexes pol yélectrol ytiques à base d'amidon comme matrices pour la libération controlée des médicaments. Thèse de doctorat. Université Guebec.
- [47] Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons.
- [48] Fouassier, J. P. (1995). *Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring: fundamentals and applications*. Hanser Publishers.
- [49] Hoyle, C. E., & Bowman, C. N. (2010). Thiol–ene click chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(9), 1540–1573.
- [50] M. Arslan, T.N. Gevrek, R. Sanyal, A. Sanyal. Fabrication of poly(ethylene glycol)-based cyclodextrin containing hydrogels via thiol-ene click reaction. *Eur. Polym. J.*, 62 (2015), pp. 426-434.
- [51] Fouassier, J. P. (1995). *Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring: fundamentals and applications*. Hanser Publishers.
- [52] Odian, G. (2004). *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons.
- [53] Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105–121.
- [54] Peppas, N. A., Hilt, J. Z., Khademhosseini, A., & Langer, R. (2000). Hydrogels in biology and medicine: From molecular principles to bionanotechnology. *Advanced Materials*, 18(11), 1345–1360.
- [55] Flory, P. J. (1953). *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press.
- [56] Ahmed, E. M. (2015). Hydrogel: Preparation, characterization, and applications: A review. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 105–121.
- [57] Peppas, N. A., Hilt, J. Z., Khademhosseini, A., & Langer, R. (2000). Hydrogels in biology and medicine: From molecular principles to bionanotechnology. *Advanced Materials*, 18(11), 1345–1360.

- [58] ASTM International. (2010). Standard test methods for hydrogels swelling measurements.
- [59] W. M. Kulicke, R. Kniewske, & J. Klein, Preparation, characterization, solution properties and rheological behaviour of polyacrylamide. *Prog. Polym. Sci.* 8, 373–468 (1982).
- [60] N. Weiss, & A. Silberberg, Inhomogeneity of Polyacrylamide Gel Structure from Permeability and Viscoelasticity. *Br Polym J* 9, 144–150 (1977).
- [61] Racine, I. (2016). élaboration de biomatériaux pour la délivrance contrôlée de principes actifs hydrophobes (doctoral dissertation, université grenoble alpes).
- [62] Chouhan, R.; Bajpai, A.K. (2009). An in vitro release study of 5-fluoro-uracil (5-FU) from swellable poly-(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) nanoparticles. *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 20, 1103–1114
- [63] H. J. Naghash, & O. Okay, Formation and structure of polyacrylamide gels. *J. Appl. Polym. Sci.* 60, 971–979 (1996).
- [64] J. Baselga, M. A. Llorente, I. Hernández-Fuentes & I. F. Piérola, Polyacrylamide gels. Process of network formation. *Eur. Polym. J.* 25, 477–480 (1989).
- [65] F. Di Lorenzo & S. Seiffert, Nanostructural heterogeneity in polymer networks and gels. *Polym. Chem.* 6, 5515–5528 (2015).
- [66] Y. Gombert, F. Roncoroni, A. Sánchez-Ferrer & N. D. Spencer, The hierarchical bulk molecular structure of poly(acrylamide) hydrogels: Beyond the fishing net. *Soft Matter* 16, 9789–9798 (2020).

Abstract

The objective of this study is the synthesis and characterization of hydrogels based on polyethylene glycol (PEGMA-co-HEMA), as well as the investigation of their swelling behavior in different media and at different temperatures. Four hydrogel formulations were prepared by UV photopolymerization by varying the composition of PEGMA and HEMA.

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) analysis confirmed the successful formation of the polymeric network and the presence of the main functional groups. Swelling studies were carried out in distilled water and in a water/ethanol mixture at 21 °C and 37 °C.

The results showed that the swelling behavior strongly depends on the hydrogel composition, the nature of the solvent, and the temperature. PEGMA-rich formulations exhibited higher swelling capacity due to the flexibility of polymer chains and their hydrophilic nature. In contrast, increasing the HEMA content led to a denser polymer network, which limited solvent diffusion and reduced swelling.

Kinetic analysis was performed using the exponential model (first-order kinetics) and the Schott model (pseudo-second order). The obtained results showed a good agreement with experimental data, allowing the determination of kinetic parameters and providing a better understanding of solvent diffusion mechanisms within the polymeric network.

Keywords: Hydrogel, PEGMA, HEMA, swelling, kinetic modeling, photopolymerization.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تحضير وتوصيف هلاميات مائية (Hydrogels) معدلة قائمة على بولي إيثيلين غليكول (PEGMA-co-HEMA)، ودراسة سلوك انتفاخها في أوساط مختلفة وعند درجات حرارة مختلفة. تم تحضير أربع صيغ من الهلاميات المائية بواسطة البلمرة الضوئية تحت الأشعة فوق البنفسجية، مع تغيير نسبة PEGMA و HEMA.

أظهرت دراسة مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FT-IR) تشكل الشبكة البوليمرية بنجاح ووجود المجموعات الوظيفية الرئيسية. كما تمت دراسة الانتفاخ في الماء المقطر وفي مزيج ماء/إيثانول عند درجتي حرارة 21 °C و 37 °C.

بينت النتائج أن سلوك الانتفاخ يعتمد بشكل كبير على تركيب الهلاميات، وطبيعة المذيب، ودرجة الحرارة. حيث أظهرت الهلاميات الغنية بـ PEGMA قدرة أعلى على الانتفاخ نتيجة مرونة السلاسل البوليمرية وطبيعتها المحبة للماء. في المقابل، تؤدي زيادة محتوى HEMA إلى تكوين شبكة أكثر كثافة، مما يحد من انتشار المذيب ويقلل من الانتفاخ.

تمت دراسة الحركية باستخدام النموذج الأسّي (حركية من الدرجة الأولى) ونموذج Schott من الدرجة الثانية (الكاذبة)، حيث أظهرت النتائج توافقاً جيداً مع المعطيات التجريبية، مما سمح بتحديد الثوابت الحركية وفهم آليات انتشار المذيب داخل الشبكة البوليمرية.

الكلمات المفتاحية: هلاميات مائية، PEGMA، HEMA، الانتفاخ، النمذجة الحركية، البلمرة الضوئية.