

UNIVERSITE MOHAMMED V – RABAT  
FACULTE DE MEDECINE ET DE PHARMACIE - RABAT

ANNEE : 2015

THESE N° : 07

# LES GELS, ASPECTS THÉORIQUES ET APPLICATIONS

THÈSE

*Présentée et soutenue publiquement le : .....*

PAR

**Mr. Fouad BOUNOUIRA**

Né le 26 Janvier 1990 à Taza

Pour l'Obtention du Doctorat en Pharmacie

**MOTS CLES** : Gels - Polymères - Transition sol-gel - Morphologie - Diffusion -  
Déformation.

## MEMBRES DU JURY

**Mr. ZOUHDI Mimoun**

Professeur de Microbiologie

**Mr. LAATIRIS Abdelkader**

Professeur de Pharmacie Galénique

**Mme. TELLAL Saida**

Professeur de Biochimie

**Mme. EL HAMZAoui Sakina**

Professeur de Microbiologie

**Mr. BELMEKKI Abdelkader**

Professeur d'Hématologie

**PRESIDENT**

**RAPPORTEUR**

**JUGES**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

"سبحانك لا علم لنا إلا ما علمتنا

إننا أنت العليم الحكيم"

سورة البقرة: الآية: 31

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمَ



**UNIVERSITE MOHAMMED V DE RABAT  
FACULTE DE MEDECINE ET DE PHARMACIE - RABAT**

**DOYENS HONORAIRES :**

1962 – 1969 : Professeur Abdelmalek FARAJ  
1969 – 1974 : Professeur Abdellatif BERBICH  
1974 – 1981 : Professeur Bachir LAZRAK  
1981 – 1989 : Professeur Taieb CHKILI  
1989 – 1997 : Professeur Mohamed Tahar ALAOUI  
1997 – 2003 : Professeur Abdelmajid BELMAHI  
2003 – 2013 : Professeur Najia HAJJAJ - HASSOUNI

**ADMINISTRATION :**

**Doyen** : Professeur Mohamed ADNAOUI  
**Vice Doyen chargé des Affaires Académiques et étudiantes**  
Professeur Mohammed AHALLAT  
**Vice Doyen chargé de la Recherche et de la Coopération**  
Professeur Taoufiq DAKKA  
**Vice Doyen chargé des Affaires Spécifiques à la Pharmacie**  
Professeur Jamal TAOUFIK  
**Secrétaire Général** : Mr. El Hassane AHALLAT

**1- ENSEIGNANTS-CHERCHEURS MEDECINS  
ET  
PHARMACIENS**

**PROFESSEURS :**

**Mai et Octobre 1981**

|                          |                             |
|--------------------------|-----------------------------|
| Pr. MAAZOUZI Ahmed Wajih | Chirurgie Cardio-Vasculaire |
| Pr. TAOBANE Hamid*       | Chirurgie Thoracique        |

**Mai et Novembre 1982**

|                         |                      |
|-------------------------|----------------------|
| Pr. BENOSMAN Abdellatif | Chirurgie Thoracique |
|-------------------------|----------------------|

**Novembre 1983**

|                               |              |
|-------------------------------|--------------|
| Pr. HAJJAJ Najia ép. HASSOUNI | Rhumatologie |
|-------------------------------|--------------|

**Décembre 1984**

|                          |                                           |
|--------------------------|-------------------------------------------|
| Pr. MAAOUNI Abdelaziz    | Médecine Interne – <i>Clinique Royale</i> |
| Pr. MAAZOUZI Ahmed Wajdi | Anesthésie -Réanimation                   |
| Pr. SETTAF Abdellatif    | pathologie Chirurgicale                   |

### **Novembre et Décembre 1985**

Pr. BENJELLOUN Halima  
Pr. BENSaid Younes  
Pr. EL ALAOUI Faris Moulay El Mostafa

Cardiologie  
Pathologie Chirurgicale  
Neurologie

### **Janvier, Février et Décembre 1987**

Pr. AJANA Ali  
Pr. CHAHED OUZZANI Houria  
Pr. EL YAACoubi Moradh  
Pr. ESSAID EL FEYDI Abdellah  
Pr. LACHKAR Hassan  
Pr. YAHYAOUI Mohamed

Radiologie  
Gastro-Entérologie  
Traumatologie Orthopédie  
Gastro-Entérologie  
Médecine Interne  
Neurologie

### **Décembre 1988**

Pr. BENHAMAMOUCHE Mohamed Najib  
Pr. DAFIRI Rachida  
Pr. HERMAS Mohamed

Chirurgie Pédiatrique  
Radiologie  
Traumatologie Orthopédie

### **Décembre 1989**

Pr. ADN AOUI Mohamed  
Pr. BOUKILI MAKHOUKHI Abdelali\*  
Pr. CHAD Bouziane  
Pr. OUZZANI Taïbi Mohamed Réda

Médecine Interne – *Doyen de la FMPR*  
Cardiologie  
Pathologie Chirurgicale  
Neurologie

### **Janvier et Novembre 1990**

Pr. CHKOFF Rachid  
Pr. HACHIM Mohammed\*  
Pr. KHARBACH Aïcha  
Pr. MANSOURI Fatima  
Pr. TAZI Saoud Anas

Pathologie Chirurgicale  
Médecine-Interne  
Gynécologie -Obstétrique  
Anatomie-Pathologique  
Anesthésie Réanimation

### **Février Avril Juillet et Décembre 1991**

Pr. AL HAMANY Zaïtounia  
Pr. AZZOUZI Abderrahim  
Pr. BAYAHIA Rabéa  
Pr. BELKOUCHI Abdelkader  
Pr. BENCHEKROUN Belabbes Abdellatif  
Pr. BENSouda Yahia  
Pr. BERRAHO Amina  
Pr. BEZZAD Rachid  
Pr. CHABRAOUI Layachi  
Pr. CHERRAH Yahia  
Pr. CHOKAIRI Omar  
Pr. KHATTAB Mohamed  
Pr. SOULAYMANI Rachida  
Pr. TAOUFIK Jamal

Anatomie-Pathologique  
Anesthésie Réanimation – *Doyen de la FMPO*  
Néphrologie  
Chirurgie Générale  
Chirurgie Générale  
Pharmacie galénique  
Ophtalmologie  
Gynécologie Obstétrique  
Biochimie et Chimie  
Pharmacologie  
Histologie Embryologie  
Pédiatrie  
Pharmacologie – *Dir. du Centre National PV*  
Chimie thérapeutique

### **Décembre 1992**

Pr. AHALLAT Mohamed

Chirurgie Générale

Pr. BENSOUDA Adil  
 Pr. BOUJIDA Mohamed Najib  
 Pr. CHAHED OUZZANI Laaziza  
 Pr. CHRAIBI Chafiq  
 Pr. DAOUDI Rajae  
 Pr. DEHAYNI Mohamed\*  
 Pr. EL OUAHABI Abdessamad  
 Pr. FELLAT Rokaya  
 Pr. GHAFIR Driss\*  
 Pr. JIDDANE Mohamed  
 Pr. TAGHY Ahmed  
 Pr. ZOUHDI Mimoun

### **Mars 1994**

Pr. BENJAAFAR Nouredine  
 Pr. BEN RAIS Nozha  
 Pr. CAOUI Malika  
 Pr. CHRAIBI Abdelmjid  
 Pr. EL AMRANI Sabah  
 Pr. EL AOUAD Rajae  
 Pr. EL BARDOUNI Ahmed  
 Pr. EL HASSANI My Rachid  
 Pr. ERROUGANI Abdelkader  
 Pr. ESSAKALI Malika  
 Pr. ETTAYEBI Fouad  
 Pr. HADRI Larbi\*  
 Pr. HASSAM Badredine  
 Pr. IFRINE Lahssan  
 Pr. JELTHI Ahmed  
 Pr. MAHFOUD Mustapha  
 Pr. MOUDENE Ahmed\*  
 Pr. RHRAB Brahim  
 Pr. SENOUCI Karima

### **Mars 1994**

Pr. ABBAR Mohamed\*  
 Pr. ABDELHAK M'barek  
 Pr. BELAIDI Halima  
 Pr. BRAHMI Rida Slimane  
 Pr. BENTAHILA Abdelali  
 Pr. BENYAHIA Mohammed Ali  
 Pr. BERRADA Mohamed Saleh  
 Pr. CHAMI Ilham  
 Pr. CHERKAOUI Lalla Ouafae  
 Pr. EL ABBADI Najia  
 Pr. HANINE Ahmed\*  
 Pr. JALIL Abdelouahed  
 Pr. LAKHDAR Amina  
 Pr. MOUANE Nezha

### **Mars 1995**

Pr. ABOUQUAL Redouane  
 Pr. AMRAOUI Mohamed

Anesthésie Réanimation  
 Radiologie  
 Gastro-Entérologie  
 Gynécologie Obstétrique  
 Ophtalmologie  
 Gynécologie Obstétrique  
 Neurochirurgie  
 Cardiologie  
 Médecine Interne  
 Anatomie  
 Chirurgie Générale  
 Microbiologie

Radiothérapie  
 Biophysique  
 Biophysique  
 Endocrinologie et Maladies Métaboliques  
 Gynécologie Obstétrique  
 Immunologie  
 Traumato-Orthopédie  
 Radiologie  
 Chirurgie Générale- **Directeur CHIS**  
 Immunologie  
 Chirurgie Pédiatrique  
 Médecine Interne  
 Dermatologie  
 Chirurgie Générale  
 Anatomie Pathologique  
 Traumatologie – Orthopédie  
 Traumatologie- Orthopédie **Inspecteur du SS**  
 Gynécologie –Obstétrique  
 Dermatologie

Urologie  
 Chirurgie – Pédiatrique  
 Neurologie  
 Gynécologie Obstétrique  
 Pédiatrie  
 Gynécologie – Obstétrique  
 Traumatologie – Orthopédie  
 Radiologie  
 Ophtalmologie  
 Neurochirurgie  
 Radiologie  
 Chirurgie Générale  
 Gynécologie Obstétrique  
 Pédiatrie

Réanimation Médicale  
 Chirurgie Générale

Pr. BAIDADA Abdelaziz  
 Pr. BARGACH Samir  
 Pr. CHAARI Jilali\*  
 Pr. DIMOU M'barek\*  
 Pr. DRISSI KAMILI Med Nordine\*  
 Pr. EL MESNAOUI Abbes  
 Pr. ESSAKALI HOUSSYNI Leila  
 Pr. HDA Abdelhamid\*  
 Pr. IBEN ATTYA ANDALOUSSI Ahmed  
 Pr. OUAZZANI CHAHDI Bahia  
 Pr. SEFIANI Abdelaziz  
 Pr. ZEGGWAGH Amine Ali

Gynécologie Obstétrique  
 Gynécologie Obstétrique  
 Médecine Interne  
 Anesthésie Réanimation – **Dir. HMIM**  
 Anesthésie Réanimation  
 Chirurgie Générale  
 Oto-Rhino-Laryngologie  
 Cardiologie - **Directeur ERSM**  
 Urologie  
 Ophtalmologie  
 Génétique  
 Réanimation Médicale

### **Décembre 1996**

Pr. AMIL Touriya\*  
 Pr. BELKACEM Rachid  
 Pr. BOULANOUAR Abdelkrim  
 Pr. EL ALAMI EL FARICHA EL Hassan  
 Pr. GAOUZI Ahmed  
 Pr. MAHFOUDI M'barek\*  
 Pr. MOHAMMADI Mohamed  
 Pr. OUADGHIRI Mohamed  
 Pr. OUZEDDOUN Naima  
 Pr. ZBIR EL Mehdi\*

Radiologie  
 Chirurgie Pédiatrie  
 Ophtalmologie  
 Chirurgie Générale  
 Pédiatrie  
 Radiologie  
 Médecine Interne  
 Traumatologie-Orthopédie  
 Néphrologie  
 Cardiologie

### **Novembre 1997**

Pr. ALAMI Mohamed Hassan  
 Pr. BEN SLIMANE Lounis  
 Pr. BIROUK Nazha  
 Pr. CHAOUIR Souad\*  
 Pr. ERREIMI Naima  
 Pr. FELLAT Nadia  
 Pr. HAIMEUR Charki\*  
 Pr. KADDOURI Nouredine  
 Pr. KOUTANI Abdellatif  
 Pr. LAHLOU Mohamed Khalid  
 Pr. MAHRAOUI CHAFIQ  
 Pr. OUAHABI Hamid\*  
 Pr. TAOUFIQ Jallal  
 Pr. YOUSFI MALKI Mounia

Gynécologie-Obstétrique  
 Urologie  
 Neurologie  
 Radiologie  
 Pédiatrie  
 Cardiologie  
 Anesthésie Réanimation  
 Chirurgie Pédiatrique  
 Urologie  
 Chirurgie Générale  
 Pédiatrie  
 Neurologie  
 Psychiatrie  
 Gynécologie Obstétrique

### **Novembre 1998**

Pr. AFIFI RAJAA  
 Pr. BENOMAR ALI  
 Pr. BOUGTAB Abdesslam  
 Pr. ER RIHANI Hassan  
 Pr. EZZAITOUNI Fatima  
 Pr. LAZRAK Khalid \*  
 Pr. BENKIRANE Majid\*  
 Pr. KHATOURI ALI\*  
 Pr. LABRAIMI Ahmed\*

Gastro-Entérologie  
 Neurologie – **Doyen Abulcassis**  
 Chirurgie Générale  
 Oncologie Médicale  
 Néphrologie  
 Traumatologie Orthopédie  
 Hématologie  
 Cardiologie  
 Anatomie Pathologique

### **Janvier 2000**

Pr. ABID Ahmed\*  
 Pr. AIT OUMAR Hassan  
 Pr. BENJELLOUN Dakhama Badr.Sououd  
 Pr. BOURKADI Jamal-Eddine  
 Pr. CHARIF CHEFCHAOUNI Al Montacer  
 Pr. ECHARRAB El Mahjoub  
 Pr. EL FTOUH Mustapha  
 Pr. EL MOSTARCHID Brahim\*  
 Pr. ISMAILI Hassane\*  
 Pr. MAHMOUDI Abdelkrim\*  
 Pr. TACHINANTE Rajae  
 Pr. TAZI MEZALEK Zoubida

Pneumophtisiologie  
 Pédiatrie  
 Pédiatrie  
 Pneumo-phtisiologie  
 Chirurgie Générale  
 Chirurgie Générale  
 Pneumo-phtisiologie  
 Neurochirurgie  
 Traumatologie Orthopédie  
 Anesthésie-Réanimation  
 Anesthésie-Réanimation  
 Médecine Interne

### **Novembre 2000**

Pr. AIDI Saadia  
 Pr. AIT OURHROUI Mohamed  
 Pr. AJANA Fatima Zohra  
 Pr. BENAMR Said  
 Pr. CHERTI Mohammed  
 Pr. ECH-CHERIF EL KETTANI Selma  
 Pr. EL HASSANI Amine  
 Pr. EL KHADER Khalid  
 Pr. EL MAGHRAOUI Abdellah\*  
 Pr. GHARBI Mohamed El Hassan  
 Pr. HSSAIDA Rachid\*  
 Pr. LAHLOU Abdou  
 Pr. MAFTAH Mohamed\*  
 Pr. MAHASSINI Najat  
 Pr. MDAGHRI ALAOUI Asmae  
 Pr. NASSIH Mohamed\*  
 Pr. ROUIMI Abdelhadi\*

Neurologie  
 Dermatologie  
 Gastro-Entérologie  
 Chirurgie Générale  
 Cardiologie  
 Anesthésie-Réanimation  
 Pédiatrie  
 Urologie  
 Rhumatologie  
 Endocrinologie et Maladies Métaboliques  
 Anesthésie-Réanimation  
 Traumatologie Orthopédie  
 Neurochirurgie  
 Anatomie Pathologique  
 Pédiatrie  
 Stomatologie Et Chirurgie Maxillo-Faciale  
 Neurologie

### **Décembre 2000**

Pr. ZOHAIR ABDELAH\*

ORL

### **Décembre 2001**

Pr. ABABOU Adil  
 Pr. BALKHI Hicham\*  
 Pr. BENABDELJLIL Maria  
 Pr. BENAMAR Loubna  
 Pr. BENAMOR Jouda  
 Pr. BENELBARHDADI Imane  
 Pr. BENNANI Rajae  
 Pr. BENOUACHANE Thami  
 Pr. BEZZA Ahmed\*  
 Pr. BOUCHIKHI IDRISSE Med Larbi  
 Pr. BOUMDIN El Hassane\*  
 Pr. CHAT Latifa  
 Pr. DAALI Mustapha\*  
 Pr. DRISSI Sidi Mourad\*  
 Pr. EL HIJRI Ahmed

Anesthésie-Réanimation  
 Anesthésie-Réanimation  
 Neurologie  
 Néphrologie  
 Pneumo-phtisiologie  
 Gastro-Entérologie  
 Cardiologie  
 Pédiatrie  
 Rhumatologie  
 Anatomie  
 Radiologie  
 Radiologie  
 Chirurgie Générale  
 Radiologie  
 Anesthésie-Réanimation

Pr. EL MAAQILI Moulay Rachid  
 Pr. EL MADHI Tarik  
 Pr. EL OUNANI Mohamed  
 Pr. ETTAIR Said  
 Pr. GAZZAZ Miloudi\*  
 Pr. HRORA Abdelmalek  
 Pr. KABBAJ Saad  
 Pr. KABIRI EL Hassane\*  
 Pr. LAMRANI Moulay Omar  
 Pr. LEKEHAL Brahim  
 Pr. MAHASSIN Fattouma\*  
 Pr. MEDARHRI Jalil  
 Pr. MIKDAME Mohammed\*  
 Pr. MOHSINE Raouf  
 Pr. NOUINI Yassine  
 Pr. SABBAH Farid  
 Pr. SEFIANI Yasser  
 Pr. TAOUFIQ BENCHEKROUN Soumia

Neuro-Chirurgie  
 Chirurgie-Pédiatrique  
 Chirurgie Générale  
 Pédiatrie  
 Neuro-Chirurgie  
 Chirurgie Générale  
 Anesthésie-Réanimation  
 Chirurgie Thoracique  
 Traumatologie Orthopédie  
 Chirurgie Vasculaire Périphérique  
 Médecine Interne  
 Chirurgie Générale  
 Hématologie Clinique  
 Chirurgie Générale  
 Urologie  
 Chirurgie Générale  
 Chirurgie Vasculaire Périphérique  
 Pédiatrie

### **Décembre 2002**

Pr. AL BOUZIDI Abderrahmane\*  
 Pr. AMEUR Ahmed \*  
 Pr. AMRI Rachida  
 Pr. AOURARH Aziz\*  
 Pr. BAMOU Youssef \*  
 Pr. BELMEJDOUB Ghizlene\*  
 Pr. BENZEKRI Laila  
 Pr. BENZZOUBEIR Nadia  
 Pr. BERNOUSSI Zakiya  
 Pr. BICHRA Mohamed Zakariya\*  
 Pr. CHOHO Abdelkrim \*  
 Pr. CHKIRATE Bouchra  
 Pr. EL ALAMI EL FELLOUS Sidi Zouhair  
 Pr. EL HAOURI Mohamed \*  
 Pr. EL MANSARI Omar\*  
 Pr. FILALI ADIB Abdelhai  
 Pr. HAJJI Zakia  
 Pr. IKEN Ali  
 Pr. JAAFAR Abdeloihab\*  
 Pr. KRIOUILE Yamina  
 Pr. LAGHMARI Mina  
 Pr. MABROUK Hfid\*  
 Pr. MOUSSAOUI RAHALI Driss\*  
 Pr. MOUSTAGHFIR Abdelhamid\*  
 Pr. NATLHO Abdelhamid\*  
 Pr. OUJILAL Abdelilah  
 Pr. RACHID Khalid \*  
 Pr. RAISS Mohamed  
 Pr. RGUIBI IDRISSE Sidi Mustapha\*  
 Pr. RHOUE Hakima

Anatomie Pathologique  
 Urologie  
 Cardiologie  
 Gastro-Entérologie  
 Biochimie-Chimie  
 Endocrinologie et Maladies Métaboliques  
 Dermatologie  
 Gastro-Entérologie  
 Anatomie Pathologique  
 Psychiatrie  
 Chirurgie Générale  
 Pédiatrie  
 Chirurgie Pédiatrique  
 Dermatologie  
 Chirurgie Générale  
 Gynécologie Obstétrique  
 Ophtalmologie  
 Urologie  
 Traumatologie Orthopédie  
 Pédiatrie  
 Ophtalmologie  
 Traumatologie Orthopédie  
 Gynécologie Obstétrique  
 Cardiologie  
 Médecine Interne  
 Oto-Rhino-Laryngologie  
 Traumatologie Orthopédie  
 Chirurgie Générale  
 Pneumophtisiologie  
 Néphrologie

Pr. SIAH Samir \*  
Pr. THIMOU Amal  
Pr. ZENTAR Aziz\*

Anesthésie Réanimation  
Pédiatrie  
Chirurgie Générale

#### **Janvier 2004**

Pr. ABDELLAH El Hassan  
Pr. AMRANI Mariam  
Pr. BENBOUZID Mohammed Anas  
Pr. BENKIRANE Ahmed\*  
Pr. BOUGHALEM Mohamed\*  
Pr. BOULAADAS Malik  
Pr. BOURAZZA Ahmed\*  
Pr. CHAGAR Belkacem\*  
Pr. CHERRADI Nadia  
Pr. EL FENNI Jamal\*  
Pr. EL HANCHI ZAKI  
Pr. EL KHORASSANI Mohamed  
Pr. EL YOUNASSI Badreddine\*  
Pr. HACHI Hafid  
Pr. JABOUIRIK Fatima  
Pr. KHABOUZE Samira  
Pr. KHARMAZ Mohamed  
Pr. LEZREK Mohammed\*  
Pr. MOUGHIL Said  
Pr. OUBAAZ Abdelbarre\*  
Pr. TARIB Abdelilah\*  
Pr. TIJAMI Fouad  
Pr. ZARZUR Jamila

Ophtalmologie  
Anatomie Pathologique  
Oto-Rhino-Laryngologie  
Gastro-Entérologie  
Anesthésie Réanimation  
Stomatologie et Chirurgie Maxillo-faciale  
Neurologie  
Traumatologie Orthopédie  
Anatomie Pathologique  
Radiologie  
Gynécologie Obstétrique  
Pédiatrie  
Cardiologie  
Chirurgie Générale  
Pédiatrie  
Gynécologie Obstétrique  
Traumatologie Orthopédie  
Urologie  
Chirurgie Cardio-Vasculaire  
Ophtalmologie  
Pharmacie Clinique  
Chirurgie Générale  
Cardiologie

#### **Janvier 2005**

Pr. ABBASSI Abdellah  
Pr. AL KANDRY Sif Eddine\*  
Pr. ALAOUI Ahmed Essaid  
Pr. ALLALI Fadoua  
Pr. AMAZOUZI Abdellah  
Pr. AZIZ Nouredine\*  
Pr. BAHIRI Rachid  
Pr. BARKAT Amina  
Pr. BENHALIMA Hanane  
Pr. BENYASS Aatif  
Pr. BERNOUSSI Abdelghani  
Pr. CHARIF CHEFCHAOUNI Mohamed  
Pr. DOUDOUH Abderrahim\*  
Pr. EL HAMZAOUI Sakina\*  
Pr. HAJJI Leila  
Pr. HESSISSEN Leila  
Pr. JIDAL Mohamed\*  
Pr. LAAROUSSI Mohamed  
Pr. LYAGOUBI Mohammed  
Pr. NIAMANE Radouane\*  
Pr. RAGALA Abdelhak  
Pr. SBIHI Souad

Chirurgie Réparatrice et Plastique  
Chirurgie Générale  
Microbiologie  
Rhumatologie  
Ophtalmologie  
Radiologie  
Rhumatologie  
Pédiatrie  
Stomatologie et Chirurgie Maxillo Faciale  
Cardiologie  
Ophtalmologie  
Ophtalmologie  
Biophysique  
Microbiologie  
Cardiologie (mise en disponibilité)  
Pédiatrie  
Radiologie  
Chirurgie Cardio-vasculaire  
Parasitologie  
Rhumatologie  
Gynécologie Obstétrique  
Histo-Embryologie Cytogénétique

Pr. ZERAIDI Najia

Gynécologie Obstétrique

**Décembre 2005**

Pr. CHANI Mohamed

Anesthésie Réanimation

**Avril 2006**

Pr. ACHEMLAL Lahsen\*  
Pr. AKJOUJ Said\*  
Pr. BELMEKKI Abdelkader\*  
Pr. BENCHEIKH Razika  
Pr. BIYI Abdelhamid\*  
Pr. BOUHAFS Mohamed El Amine  
Pr. BOULAHYA Abdellatif\*  
Pr. CHENGUETI ANSARI Anas  
Pr. DOGHMI Nawal  
Pr. ESSAMRI Wafaa  
Pr. FELLAT Ibtissam  
Pr. FAROUDY Mamoun  
Pr. GHADOUANE Mohammed\*  
Pr. HARMOUCHE Hicham  
Pr. HANAFI Sidi Mohamed\*  
Pr. IDRIS LAHLOU Amine\*  
Pr. JROUNDI Laila  
Pr. KARMOUNI Tariq  
Pr. KILI Amina  
Pr. KISRA Hassan  
Pr. KISRA Mounir  
Pr. LAATIRIS Abdelkader\*  
Pr. LMIMOUNI Badreddine\*  
Pr. MANSOURI Hamid\*  
Pr. OUANASS Abderrazzak  
Pr. SAFI Soumaya\*  
Pr. SEKKAT Fatima Zahra  
Pr. SOUALHI Mouna  
Pr. TELLAL Saida\*  
Pr. ZAHRAOUI Rachida

Rhumatologie  
Radiologie  
Hématologie  
O.R.L  
Biophysique  
Chirurgie - Pédiatrique  
Chirurgie Cardio – Vasculaire  
Gynécologie Obstétrique  
Cardiologie  
Gastro-entérologie  
Cardiologie  
Anesthésie Réanimation  
Urologie  
Médecine Interne  
Anesthésie Réanimation  
Microbiologie  
Radiologie  
Urologie  
Pédiatrie  
Psychiatrie  
Chirurgie – Pédiatrique  
Pharmacie Galénique  
Parasitologie  
Radiothérapie  
Psychiatrie  
Endocrinologie  
Psychiatrie  
Pneumo – Phtisiologie  
Biochimie  
Pneumo – Phtisiologie

**Octobre 2007**

Pr. ABIDI Khalid  
Pr. ACHACHI Leila  
Pr. ACHOUR Abdessamad\*  
Pr. AIT HOUSSA Mahdi\*  
Pr. AMHAJJI Larbi\*  
Pr. AMMAR Haddou\*  
Pr. AOUI Sarra  
Pr. BAITE Abdelouahed\*  
Pr. BALOUCH Lhousaine\*  
Pr. BENZIANE Hamid\*  
Pr. BOUTIMZINE Nourdine  
Pr. CHARKAOUI Naoual\*  
Pr. EHIRCHIOU Abdelkader\*

Réanimation médicale  
Pneumo phtisiologie  
Chirurgie générale  
Chirurgie cardio vasculaire  
Traumatologie orthopédie  
ORL  
Parasitologie  
Anesthésie réanimation  
Biochimie-chimie  
Pharmacie clinique  
Ophtalmologie  
Pharmacie galénique  
Chirurgie générale

Pr. ELABSI Mohamed  
 Pr. EL MOUSSAOUI Rachid  
 Pr. EL OMARI Fatima  
 Pr. GANA Rachid  
 Pr. GHARIB Nouredine  
 Pr. HADADI Khalid\*  
 Pr. ICHOU Mohamed\*  
 Pr. ISMAILI Nadia  
 Pr. KEBDANI Tayeb  
 Pr. LALAOUI SALIM Jaafar\*  
 Pr. LOUZI Lhoussain\*  
 Pr. MADANI Naoufel  
 Pr. MAHI Mohamed\*  
 Pr. MARC Karima  
 Pr. MASRAR Azlarab  
 Pr. MOUTAJ Redouane \*  
 Pr. MRABET Mustapha\*  
 Pr. MRANI Saad\*  
 Pr. OUZZIF Ez zohra\*  
 Pr. RABHI Monsef\*  
 Pr. RADOUANE Bouchaib\*  
 Pr. SEFFAR Myriame  
 Pr. SEKHSOKH Yessine\*  
 Pr. SIFAT Hassan\*  
 Pr. TABERKANET Mustafa\*  
 Pr. TACHFOUTI Samira  
 Pr. TAJDINE Mohammed Tariq\*  
 Pr. TANANE Mansour\*  
 Pr. TLIGUI Houssain  
 Pr. TOUATI Zakia

#### **Décembre 2007**

Pr. DOUHAL ABDERRAHMAN

#### **Décembre 2008**

Pr ZOUBIR Mohamed\*  
 Pr TAHIRI My El Hassan\*

#### **Mars 2009**

Pr. ABOUZAHIR Ali\*  
 Pr. AGDR Aomar\*  
 Pr. AIT ALI Abdelmounaim\*  
 Pr. AIT BENHADDOU El hachmia  
 Pr. AKHADDAR Ali\*  
 Pr. ALLALI Nazik  
 Pr. AMAHZOUNE Brahim\*  
 Pr. AMINE Bouchra  
 Pr. ARKHA Yassir

Chirurgie générale  
 Anesthésie réanimation  
 Psychiatrie  
 Neuro chirurgie  
 Chirurgie plastique et réparatrice  
 Radiothérapie  
 Oncologie médicale  
 Dermatologie  
 Radiothérapie  
 Anesthésie réanimation  
 Microbiologie  
 Réanimation médicale  
 Radiologie  
 Pneumo phtisiologie  
 Hématologique  
 Parasitologie  
 Médecine préventive santé publique et hygiène  
 Virologie  
 Biochimie-chimie  
 Médecine interne  
 Radiologie  
 Microbiologie  
 Microbiologie  
 Radiothérapie  
 Chirurgie vasculaire périphérique  
 Ophtalmologie  
 Chirurgie générale  
 Traumatologie orthopédie  
 Parasitologie  
 Cardiologie

Ophtalmologie

Anesthésie Réanimation  
 Chirurgie Générale

Médecine interne  
 Pédiatre  
 Chirurgie Générale  
 Neurologie  
 Neuro-chirurgie  
 Radiologie  
 Chirurgie Cardio-vasculaire  
 Rhumatologie  
 Neuro-chirurgie

Pr. AZENDOUR Hicham\*  
 Pr. BELYAMANI Lahcen\*  
 Pr. BJIJOU Younes  
 Pr. BOUHSAIN Sanae\*  
 Pr. BOUI Mohammed\*  
 Pr. BOUNAIM Ahmed\*  
 Pr. BOUSSOUGA Mostapha\*  
 Pr. CHAKOUR Mohammed \*  
 Pr. CHTATA Hassan Toufik\*  
 Pr. DOGHMI Kamal\*  
 Pr. EL MALKI Hadj Omar  
 Pr. EL OUENNASS Mostapha\*  
 Pr. ENNIBI Khalid\*  
 Pr. FATHI Khalid  
 Pr. HASSIKOU Hasna \*  
 Pr. KABBAJ Nawal  
 Pr. KABIRI Meryem  
 Pr. KARBOUBI Lamya  
 Pr. L'KASSIMI Hachemi\*  
 Pr. LAMSAOURI Jamal\*  
 Pr. MARMADE Lahcen  
 Pr. MESKINI Toufik  
 Pr. MESSAOUDI Nezha \*  
 Pr. MSSROURI Rahal  
 Pr. NASSAR Ittimade  
 Pr. OUKERRAJ Latifa  
 Pr. RHORFI Ismail Abderrahmani \*  
 Pr. ZOUHAIR Said\*

**PROFESSEURS AGREGES :**  
**Octobre 2010**

Pr. ALILOU Mustapha  
 Pr. AMEZIANE Taoufiq\*  
 Pr. BELAGUID Abdelaziz  
 Pr. BOUAITY Brahim\*  
 Pr. CHADLI Mariama\*  
 Pr. CHEMSI Mohamed\*  
 Pr. DAMI Abdellah\*  
 Pr. DARBI Abdellatif\*  
 Pr. DENDANE Mohammed Anouar  
 Pr. EL HAFIDI Naima  
 Pr. EL KHARRAS Abdennasser\*  
 Pr. EL MAZOUZ Samir  
 Pr. EL SAYEGH Hachem  
 Pr. ERRABIH Ikram  
 Pr. LAMALMI Najat  
 Pr. LEZREK Mounir  
 Pr. MALIH Mohamed\*  
 Pr. MOSADIK Ahlam  
 Pr. MOUJAHID Mountassir\*

Anesthésie Réanimation  
 Anesthésie Réanimation  
 Anatomie  
 Biochimie-chimie  
 Dermatologie  
 Chirurgie Générale  
 Traumatologie orthopédique  
 Hématologie biologique  
 Chirurgie vasculaire périphérique  
 Hématologie clinique  
 Chirurgie Générale  
 Microbiologie  
 Médecine interne  
 Gynécologie obstétrique  
 Rhumatologie  
 Gastro-entérologie  
 Pédiatrie  
 Pédiatrie  
 Microbiologie  
 Chimie Thérapeutique  
 Chirurgie Cardio-vasculaire  
 Pédiatrie  
 Hématologie biologique  
 Chirurgie Générale  
 Radiologie  
 Cardiologie  
 Pneumo-phthisiologie  
 Microbiologie

Anesthésie réanimation  
 Médecine interne  
 Physiologie  
 ORL  
 Microbiologie  
 Médecine aéronautique  
 Biochimie chimie  
 Radiologie  
 Chirurgie pédiatrique  
 Pédiatrie  
 Radiologie  
 Chirurgie plastique et réparatrice  
 Urologie  
 Gastro entérologie  
 Anatomie pathologique  
 Ophtalmologie  
 Pédiatrie  
 Anesthésie Réanimation  
 Chirurgie générale

Pr. NAZIH Mouna\*  
Pr. ZOUAIDIA Fouad

Hématologie  
Anatomie pathologique

### **Mai 2012**

Pr. AMRANI Abdelouahed  
Pr. ABOUELALAA Khalil\*  
Pr. BELAIZI Mohamed\*  
Pr. BENCHEBBA Driss\*  
Pr. DRISSI Mohamed\*  
Pr. EL ALAOUI MHAMDI Mouna  
Pr. EL KHATTABI Abdessadek\*  
Pr. EL OUAZZANI Hanane\*  
Pr. ER-RAJI Mounir  
Pr. JAHID Ahmed  
Pr. MEHSSANI Jamal\*  
Pr. RAISSOUNI Maha\*

Chirurgie Pédiatrique  
Anesthésie Réanimation  
Psychiatrie  
Traumatologie Orthopédique  
Anesthésie Réanimation  
Chirurgie Générale  
Médecine Interne  
Pneumophtisiologie  
Chirurgie Pédiatrique  
Anatomie pathologique  
Psychiatrie  
Cardiologie

### **Février 2013**

Pr. AHID Samir  
Pr. AIT EL CADI Mina  
Pr. AMRANI HANCHI Laila  
Pr. AMOUR Mourad  
Pr. AWAB Almahdi  
Pr. BELAYACHI Jihane  
Pr. BELKHADIR Zakaria Houssain  
Pr. BENCHEKROUN Laila  
Pr. BENKIRANE Souad  
Pr. BENNANA Ahmed\*  
Pr. BENSEFFAJ Nadia  
Pr. BENSGHIR Mustapha\*  
Pr. BENYAHIA Mohammed\*  
Pr. BOUATIA Mustapha  
Pr. BOUABID Ahmed Salim\*  
Pr. BOUTARBOUCH Mahjouba  
Pr. CHAIB Ali\*  
Pr. DENDANE Tarek  
Pr. DINI Nouzha\*  
Pr. ECH-CHERIF EL KETTANI Mohamed Ali  
Pr. ECH-CHERIF EL KETTANI Najwa  
Pr. ELFATEMI Nizare  
Pr. EL GUERROUJ Hasnae  
Pr. EL HARTI Jaouad  
Pr. EL JOUDI Rachid\*  
Pr. EL KABABRI Maria  
Pr. EL KHANNOUSSI Basma  
Pr. EL KHLOUFI Samir  
Pr. EL KORAICHI Alae  
Pr. EN-NOUALI Hassane\*

Pharmacologie – Chimie  
Toxicologie  
Gastro-Entérologie  
Anesthésie Réanimation  
Anesthésie Réanimation  
Réanimation Médicale  
Anesthésie Réanimation  
Biochimie-Chimie  
Hématologie  
Informatique Pharmaceutique  
Immunologie  
Anesthésie Réanimation  
Néphrologie  
Chimie Analytique  
Traumatologie Orthopédie  
Anatomie  
Cardiologie  
Réanimation Médicale  
Pédiatrie  
Anesthésie Réanimation  
Radiologie  
Neuro-Chirurgie  
Médecine Nucléaire  
Chimie Thérapeutique  
Toxicologie  
Pédiatrie  
Anatomie Pathologie  
Anatomie  
Anesthésie Réanimation  
Radiologie

Pr. ERRGUIG Laila  
 Pr. FIKRI Meryim  
 Pr. GHANIMI Zineb  
 Pr. GHFIR Imade  
 Pr. IMANE Zineb  
 Pr. IRAQI Hind  
 Pr. KABBAJ Hakima  
 Pr. KADIRI Mohamed\*  
 Pr. LATIB Rachida  
 Pr. MAAMAR Mouna Fatima Zahra  
 Pr. MEDDAH Bouchra  
 Pr. MELHAOUI Adyl  
 Pr. MRABTI Hind  
 Pr. NEJJARI Rachid  
 Pr. OUBEJJA Houda  
 Pr. OUKABLI Mohamed\*  
 Pr. RAHALI Younes  
 Pr. RATBI Ilham  
 Pr. RAHMANI Mounia  
 Pr. REDA Karim\*  
 Pr. REGRAGUI Wafa  
 Pr. RKAIN Hanan  
 Pr. ROSTOM Samira  
 Pr. ROUAS Lamiaa  
 Pr. ROUIBAA Fedoua\*  
 Pr. SALIHOUN Mouna  
 Pr. SAYAH Rochde  
 Pr. SEDDIK Hassan\*  
 Pr. ZERHOUNI Hicham  
 Pr. ZINE Ali\*

#### **Avril 2013**

Pr. EL KHATIB Mohamed Karim\*  
 Pr. GHOUNDALE Omar\*  
 Pr. ZYANI Mohammad\*

Physiologie  
 Radiologie  
 Pédiatrie  
 Médecine Nucléaire  
 Pédiatrie  
 Endocrinologie et maladies métaboliques  
 Microbiologie  
 Psychiatrie  
 Radiologie  
 Médecine Interne  
 Pharmacologie  
 Neuro-chirurgie  
 Oncologie Médicale  
 Pharmacognosie  
 Chirurgie Pédiatrique  
 Anatomie Pathologique  
 Pharmacie Galénique  
 Génétique  
 Neurologie  
 Ophtalmologie  
 Neurologie  
 Physiologie  
 Rhumatologie  
 Anatomie Pathologique  
 Gastro-Entérologie  
 Gastro-Entérologie  
 Chirurgie Cardio-Vasculaire  
 Gastro-Entérologie  
 Chirurgie Pédiatrique  
 Traumatologie Orthopédie

Stomatologie et Chirurgie Maxillo-faciale  
 Urologie  
 Médecine Interne

***\*Enseignants Militaires***

## 2- ENSEIGNANTS – CHERCHEURS SCIENTIFIQUES

### PROFESSEURS / PRs. HABILITES

Pr. ABOUDRAR Saadia  
Pr. ALAMI OUHABI Naima  
Pr. ALAOUI KATIM  
Pr. ALAOUI SLIMANI Lalla Naïma  
Pr. ANSAR M'hammed  
Pr. BOUHOUCHE Ahmed  
Pr. BOUKLOUZE Abdelaziz  
Pr. BOURJOUANE Mohamed  
Pr. BARKYOU Malika  
Pr. CHAHED OUZZANI Lalla Chadia  
Pr. DAKKA Taoufiq  
Pr. DRAOUI Mustapha  
Pr. EL GUESSABI Lahcen  
Pr. ETTAIB Abdelkader  
Pr. FAOUZI Moulay El Abbes  
Pr. HAMZAOUI Laila  
Pr. HMAMOUCI Mohamed  
Pr. IBRAHIMI Azeddine  
Pr. KHANFRI Jamal Eddine  
Pr. OULAD BOUYAHYA IDRIS Med  
Pr. REDHA Ahlam  
Pr. TOUATI Driss  
Pr. ZAHIDI Ahmed  
Pr. ZELLOU Amina

Physiologie  
Biochimie – chimie  
Pharmacologie  
Histologie-Embryologie  
Chimie Organique et Pharmacie Chimique  
Génétique Humaine  
Applications Pharmaceutiques  
Microbiologie  
Histologie-Embryologie  
Biochimie – chimie  
Physiologie  
Chimie Analytique  
Pharmacognosie  
Zootechnie  
Pharmacologie  
Biophysique  
Chimie Organique  
Biologie moléculaire  
Biologie  
Chimie Organique  
Chimie  
Pharmacognosie  
Pharmacologie  
Chimie Organique

Mise à jour le 09/01/2015 par le  
Service des Ressources Humaines

- 9 JAN 2015

Chef de Service des Ressources  
Humaines  
Abdellah KHALIL  
RABAT

# Dédicaces



***Louange à Allah et paix et salut sur le messager d'Allah,  
Notre prophète Mohammad ainsi que sur sa famille  
et ses compagnons et sur ceux qui se sont alliés à eux.***

*Je dédie ce travail à la mémoire de mon très cher grand-père qui aurait été fier de moi, et à mes grand parents paternels et maternels.*

*À ma très chère mère **Radia** et à mon très cher père **Mohamed** qui n'ont cessé de me combler par leur amour et leur tendresse, même si je sais qu'aucune expression ne saura exprimer ma reconnaissance envers eux.  
Merci beaucoup Papa et Maman, je vous aime beaucoup.*

*A mes sœurs **Leila** et **Fatima-Zahraa** , mon frère **Atik**, mon ami **Ayoub** qui est plus un frère qu'un ami, qui m'ont toujours donné une aide précieuse tout au long de mes études ainsi que dans ma vie personnelle.*

*A tous les membres de la famille **BOUNOUIRA** et la famille **DANI** sans exception.*

*A mes amis et amies, que ma réussite leur tient à cœur : **Rabab BOUDAOU**, **Zakaria LAANIBI**, **Hind NAJI**, **Mohamed SHAIMI**, **Abderahman ELAYARI**, **Kawtar AYAD**, **Hanane BAMOHAMED**, **Zineb BOUALAOUI**, **Badr-eddine ELAHMADI**, **Sara BOUZIDI**, **Raghda JEBBAD**, **Mehdi JAAFARI** sans vous ma vie ne serait pas ce qu'elle est aujourd'hui. Je vous aime tous infiniment.*

*Sans oublier mes amis de toujours: **Hatim OUMENA**, **Yassine BACHARD**, **Reda SAIN**, **Amine SADREDDINE**, **Ahmed TOUNSI**, avec qui je n'ai que de bonnes souvenirs.*

# Remerciements



***A notre Président de Thèse,***

***Monsieur le Professeur Mimoun ZOUHDI  
Professeur de microbiologie, à la faculté de médecine et de pharmacie de  
Rabat.***

*Qu'il nous soit ici permis de vous remercier très sincèrement pour avoir jugé ce  
travail malgré vos nombreuses obligations.  
Nous sommes particulièrement honorés de vous avoir vu assurer la Présidence  
de ce Jury de Thèse.*

***A notre Jury de Thèse,***

***Monsieur le Professeur Abdelkader LAATIRIS  
Professeur de pharmacie galénique, à la faculté de médecine et de pharmacie  
de Rabat.***

*Nous vous remercions vivement d'avoir accepté de juger ce travail.  
Nous sommes très sensible à l'honneur que vous nous faites d'en être le  
rapporteur.  
Nous sommes très honorés d'avoir pu bénéficié de vos remarques éclairées et  
tenons à vous assurer de notre grande estime et de notre profonde gratitude.*

***A Madame le Professeur Saïda TELLAL***

***Professeur de biochimie, à la faculté de médecine et de pharmacie de Rabat.***

*Qu'il nous soit ainsi permis de vous remercier très sincèrement pour avoir  
spontanément accepté de juger ce travail .  
Nous sommes très heureux d'avoir eu l'opportunité d'apprendre la biochimie  
avec vous.  
Nous sommes très honorés de pouvoir bénéficier de vos conseils et tenons à  
vous assurer de notre considération la plus respectueuse.*

***A Madame le Professeur Sakina EL HAMZAOU***

***Professeur de microbiologie, à la faculté de médecine et de pharmacie de  
Rabat.***

*Nous sommes très honorés d'avoir l'opportunité de bénéficier de vos remarques  
et de vos compétences, et d'avoir eu la chance d'apprendre le cours de  
microbiologie de la deuxième année de pharmacie par vous, de la façon la plus  
magique possible.*

*Nous garderons en mémoire vos grandes qualités, tant humaines  
qu'intellectuelles, votre gentillesse et votre humour.*

***A Monsieur le Professeur Abdelkader BELMEKKI***

***Professeur d'hématologie, à la faculté de médecine et de pharmacie de Rabat.***

*Nous vous remercions vivement d'avoir accepté de juger ce travail.  
Nous sommes très honorés de pouvoir bénéficier de vos remarques éclairées et  
tenons à vous assurer de notre grande estime et de notre profonde gratitude.*

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

|                      |                                                                                  |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| <b>AAM</b>           | : Acrylamide                                                                     |
| <b>ADN</b>           | : Acide désoxyribonucléique                                                      |
| <b>ARV</b>           | : Antirétroviral                                                                 |
| <b>ATFA</b>          | : Acide trifluoroacétique                                                        |
| <b>BMA</b>           | : Butyl methacrylate                                                             |
| <b>CVP</b>           | : Polymère carboxyvinyle                                                         |
| <b>DEB</b>           | : le nombre de Deborah                                                           |
| <b>DLA</b>           | : Diffusion Limited Aggregation                                                  |
| <b>DLCA</b>          | : Diffusion Limited Cluster Aggregation                                          |
| <b>DVB</b>           | : Divinylbenzène                                                                 |
| <b>EDTA</b>          | : Éthylène Diamine Tétracétique                                                  |
| <b>EGT</b>           | : Un gel polypeptidique                                                          |
| <b>EHS ( tumeur)</b> | : Engelbreth-Holm-Swarm                                                          |
| <b>EMPA</b>          | : Le laboratoire fédéral suisse de la science des matériaux et de la technologie |
| <b>FDA</b>           | : Food and Drug Administration                                                   |
| <b>HDPS</b>          | : Hexadécyl diméthyle ammoniopropanesulfonate                                    |
| <b>HEMA</b>          | : Hydroxyéthyl méthacrylate                                                      |
| <b>HIPE</b>          | : High Internal Phase Emulsions                                                  |
| <b>HPLC</b>          | : Chromatographie liquide à haute performance                                    |
| <b>IMT</b>           | : Institut pour les microstructures                                              |
| <b>IND</b>           | : Indométacine                                                                   |
| <b>LPA</b>           | : Low Profile Additive ( additif à faible retrait)                               |
| <b>MA</b>            | : Acide méthacrylique                                                            |
| <b>MEC</b>           | : Matrice extracellulaire                                                        |
| <b>NAD</b>           | : Nicotinamide adénine dinucléotide                                              |
| <b>NIPA</b>          | : N-isopropylacrylamide                                                          |
| <b>NIPAAm</b>        | : N-isopropylacrylamide                                                          |

|               |                                                   |
|---------------|---------------------------------------------------|
| <b>NVP</b>    | : N-Vinyle pyrrolidone                            |
| <b>ODS</b>    | : Silice modifiée avec un groupe octadécyle       |
| <b>ONG</b>    | : Organisation non gouvernementale                |
| <b>PAAm</b>   | : Polyacrylamide                                  |
| <b>PBLG</b>   | : Le P-benzyl-L-glutamate                         |
| <b>PBS</b>    | : Polybutylene succinate                          |
| <b>PEG</b>    | : Polyéthylène glycol                             |
| <b>HEMA</b>   | : Polyhydroxyethylmethacrylate                    |
| <b>PHPeG</b>  | : Polyhydroxypentyl L-glutamine                   |
| <b>POH</b>    | : Hydroxyde de phosphore                          |
| <b>PPP-MO</b> | : Méthode d'orbite moléculaire                    |
| <b>PTFE</b>   | : Polytétrafluoroéthylène                         |
| <b>PVA</b>    | : Le polyvinyle alcool                            |
| <b>PVME</b>   | : Poly-vinyle-méthyle-éther                       |
| <b>PVP</b>    | : Polyvinyle pyrrolidone                          |
| <b>QSP</b>    | : Quantité suffisante pour                        |
| <b>RLCA</b>   | : Reaction Limited Clusters Aggregation           |
| <b>RLPCA</b>  | : Reaction Limited Particles Clusters Aggregation |
| <b>SDS</b>    | : Dodécylsulfate de sodium                        |
| <b>SIV</b>    | : Virus d'immunodéficience simienne               |
| <b>TEOS</b>   | : Etraéthoxy-silane                               |
| <b>TMOS</b>   | : Tétraméthoxy-silane                             |
| <b>TRHG</b>   | : Hydrogel thermosensible                         |
| <b>TRP</b>    | : Tryptophane                                     |
| <b>VIH</b>    | : Virus de l'immunodéficience humaine             |

## LISTE DES FIGURES

**Figure 1 :** Schéma de formation et de structure d'un gel physique.

**Figure 2 :** Schéma de structure d'un gel chimique réticulé.

**Figure 3 :** Structure et morphologie des particules de microgels dans un mauvais (a) et bon (b) solvant.

**Figure 4 :** Exemple de formation d'un réseau bidimensionnel à partir d'unités trifonctionnelles pour différents taux d'avancement.

**Figure 5 :** variation des modules  $G'$  (—) et  $G''$  (....) en fonction du taux d'avancement  $p$ .

**Figure 6 :** Structure des réseaux de gels.

**Figure 7 :** Appareil de polymérisation par plasma.

**Figure 8 :** Formation de réticulation par photodimérisation.

**Figure 9 :** La formation des liaisons de réticulation intermoléculaires.

**Figure 10 :** La structure chimique et le mécanisme de formation de réticulation de carraghénane de type K-

**Figure 11 :** polymorphisme thermique du collagène et formation de la gélatine.

**Figure 12 :** Schéma de deux différentes structures de gels.

**Figure 13 :** Un modèle d'arbre et son processus de probabilité correspondant.

**Figure 14 :** Compression d'un modèle de branche en un modèle d'arbre.

**Figure 15 :** Description schématique du processus de polymérisation sol-gel.

**Figure 16 :** Types de séchage.

**Figure 17 :** Structure d'un aérogel.

**Figure 18 :** Le passage sol-gel.

**Figure 19 :** le taux d'absorption de la solution aqueuse d'électrolytes (méthode du sachet de thé, 30 min d'immersion).

**Figure 20** : le changement en fonction du temps du taux d'absorption (dans l'eau de mer simulée).

**Figure 21** : Le taux d'absorption dans un mélange de solvant organique hydrophile et d'eau.

**Figure 22** : Visualisation du phénomène de diffusion du permanganate de potassium dans l'eau.

**Figure 23** : Comparatif de diffusion du  $\text{KMnO}_4$  à gauche dans de l'eau, à droite dans un gel d'Agar.

**Figure 24** : Représentation schématique du mouvement brownien lors d'un processus de diffusion.

**Figure 25** : Courbes de sorption désorption non-fickiennes comparées à des courbes vérifiant la loi de Fick.

**Figure 26** : particule de gel de silice.

**Figure 27** : Microsphère poreuse.

**Figure 28** : Photographies de gels de silice obtenues par microscopie électronique à balayage.

**Figure 29** : Coefficient de diffusion de chlorure de sodium dans des films avec différents teneurs en eau.

**Figure 30** Libération d'un médicament à partir d'un gel contrôlé par gonflement.

**Figure 31** : Les variations de vitesse de libération du médicament par le gel de NIPAAm-BMA avec des variations répétées de température entre  $10^\circ$  et  $30^\circ$  C.

**Figure 32** : Le concept d'un médicament intelligent.

**Figure 33** : Méthode de préparation du gel de PHPeEG.

**Figure 34** : Isomérisation des dérivés de tryptophane (Trp) par traitement par un acide fort.

**Figure 35** : La teneur en eau des gels EGT-T and EGT-N.

**Figure 36 :** Comportement de dissolution de la warfarine à partir des microsphères peptidiques.

**Figure 37 :** A Schéma du complexe EGT-N/Co  $2^{+}$  .

**Figure 38 :** Des Polymères avec des structures tridimensionnelles.

**Figure 39 :** Des agrégats de microgels dans une peinture (microphotographie électronique d'une réplique congelée d'une peinture).

**Figure 40 :** Courbes de contrainte/déformation des vaisseaux sanguin humains 20-29 ans.

**Figure 41 :** Structures d'ordre supérieur des matériaux souples des organes.

**Figure 42 :** Classification de la biocompatibilité.

**Figure 43 :** Schéma de l'interface entre un hydrogel ou une surface greffée et l'eau.

**Figure 44 :** L'adhésion des plaquettes sur un hydrogel de PVA contenant de la glycérine (la glycérine dans le gel a été complètement enlevé avant la mesure de l'adsorption).

**Figure 45 :** Schémas des interfaces entre des hydrogels de PVA avec des structures internes variées et l'eau.

**Figure 46 :** Adsorption des plaquettes sur différents hydrogels dans une solution tampon de phosphate.

**Figure 47 :** Adsorption des plaquettes sur des hydrogels de PVA et de polyacrylamide (PAAm) dans différents substrats.

**Figure 48 :** Schéma d'adsorption des plaquettes et d'une protéine dans un hydrogel non ionique ayant des teneurs en eau variées.

**Figure 49 :** Adsorption de la  $\gamma$ -globuline (IgG) et des plaquettes à partir d'une solution concentrée de plaquettes humaines sur une surface de polyuréthane à laquelle le polyacrylamide (PAAm) est greffé.

**Figure 50 :** Cellules et matrice extracellulaire existante autour des cellules.

**Figure 51 :** Réassociation du collagène de type1 et sa gélification.

**Figure 52 :** Hydrogels et lyogels.

**Figure 53 :** Schéma de la structure de la peau.

**Figure 54 :** Un gel dentaire.

**Figure 55 :** Structure des systèmes transdermiques passifs actuels.

**Figure 56 :** Un gel capteur utilisant l'uréase.

**Figure 57 :** Conception du noyau d'absorption d'une couche jetable ultramince.

**Figure 58 :** Structure d'une couche jetable.

**Figure 59 :** Vue en coupe transversale d'une serviette hygiénique.

**Figure 60 :** Diagramme de phase ternaire du système HDPS/SDS/Eau.

**Figure 61 :** Viscosité de plusieurs agents de gélification hydrophiles.

**Figure 62 :** Viscosité des polymères carboxyvinyles réticulés de types HighvisWako® 103, 304, 104, 204, et 105 dans un pH de  $7 \pm 0.2$  à différentes concentrations.

**Figure 63 :** Viscosité des polymères carboxyvinyles réticulés de types HighvisWako® 103, 304, 104, 204, et 105 dans un pH de  $7 \pm 0.2$ .

**Figure 64 :** L'influence d'un sel sur la viscosité des polymères carboxyvinyles réticulés( concentration1%).

**Figure 65 :** Propriétés d'absorption d'humidité de divers agents hydratants.

**Figure 66 :** Structure d'un papier d'absorption d'eau et sa mise en place dans un paquet de riz.

**Figure 67(a) :** Schéma d'une orchidée mise en culture pour 3 mois à 22° C en utilisant une gélose(gauche) et un hydrogel thermosensible TRHG(droite).

**Figure 67(b) :** Apparence de la gélose et de la TRHG après augmentation de la température jusqu'à 36°C.

**Figure 68 :** Instruments pour l'électrophorèse sur gel (a) et l'électrophorèse capillaire (b).

**Figure 69 :** La séparation de l'ADN double brin en utilisant une électrophorèse capillaire sur gel avec le gel de polyacrylamide.

**Figure 70 :** Quantité d'huile de traitement en fonction de la quantité de l'oléogel ajouté.

## LISTE DES TABLEAUX

**Tableau I :** Classification des gels.

**Tableau II :** Les procédés de préparation des gels par polymérisation radicalaire.

**Tableau III :** Valeur de progression du front de diffusion dans différents milieux.

**Tableau IV :** Classification des comportements de libération de médicaments.

**Tableau V :** Comparaison entre la viscosité du polystyrène et un microgel synthétisés à partir du divinylbenzène.

**Tableau VI :** Méthodes utilisant la biocompatibilité sanguine pour l'usage clinique de matériaux artificiels.

**Tableau VII :** Classification et principaux composants des lentilles de contact.

**Tableau VIII :** Capacité d'absorption des polymères superabsorbants commerciaux.

**Tableau IX :** Les composants utilisés pour un masque.

**Tableau X :** Structure chimique des polymères cationiques.

**Tableau XI :** Les polymères utilisés pour les cosmétiques de soins de la peau.

**Tableau XII :** Les agents de gélification utilisés pour les gels coiffants.

# TABLE DES MATIÈRES

|                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>                                             | <b>1</b>  |
| <b>CHAPITRE I : NOTIONS FONDAMENTALES</b>                                | <b>3</b>  |
| <b>SECTION 1: Définitions et Généralités</b>                             | <b>4</b>  |
| I - Définition                                                           | 4         |
| II- classification:                                                      | 4         |
| 2.1- Classification générale                                             | 4         |
| 2.2 - Gels physiques et gels chimiques                                   | 5         |
| -2.2.1 - Gels physiques                                                  | 5         |
| -2.2.2 - Gels chimiques                                                  | 7         |
| 2.3- Microgels et Macrogels                                              | 8         |
| 2.3.1 - Microgels                                                        | 8         |
| 2.3.2 - Macrogels                                                        | 9         |
| III-Théorie de gélification                                              | 10        |
| IV-Théorie de gonflement(cinétique)                                      | 15        |
| <b>SECTION 2: Préparation des gels</b>                                   | <b>17</b> |
| I-Introduction                                                           | 17        |
| II-Préparation des gels par liaisons covalentes:                         | 18        |
| 2.1-La méthode de réalisation de réticulation pendant la polymérisation: | 18        |
| 2.1.1-Polymérisation thermique                                           | 18        |
| 2.1.2-Polymérisation catalytique                                         | 20        |
| 2.1.3-Photopolymérisation                                                | 21        |
| 2.1.4-Polymérisation par radiation                                       | 21        |
| 2.1.5-Polymérisation par plasma                                          | 21        |

|                                                                               |           |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.1.6-Electropolymérisation-----                                              | 22        |
| 2.2-Méthode par réticulation des chaines de polymère déjà formées-----        | 25        |
| 2.2.1-Réaction chimiques-----                                                 | 25        |
| 2.2.2-Photoréticulation-----                                                  | 25        |
| 2.2.3-Réticulation par radiation-----                                         | 27        |
| 2.2.4-Réticulation par plasma-----                                            | 28        |
| III-Préparation des gels par liaisons physiques intermoléculaires-----        | 29        |
| 3.1-Polymères Synthétiques-----                                               | 29        |
| 3.1.1-Réticulation par des liaisons hydrogène-----                            | 29        |
| 3.1.2-Réticulation par liaisons statiques -----                               | 30        |
| 3.1.3-Réticulation par des liaisons de coordination-----                      | 31        |
| 3.1.4-Réticulation par les liaisons de Van der Waals-----                     | 31        |
| 3.2-Polymères naturels et biologiques:-----                                   | 32        |
| 3.2.1-Réticulation par des liaisons hydrogènes-----                           | 32        |
| 3.2.2-Réticulation par des liaisons de coordination-----                      | 34        |
| 3.2.3-Réticulation par des liaisons hydrophobes-----                          | 34        |
| <b>CHAPITRE II : STRUCTURE DES GELS-----</b>                                  | <b>35</b> |
| I-Le modèle classique de la structure du gel-----                             | 36        |
| II-La géométrie fractale-----                                                 | 39        |
| III-Les modèles d'agrégation-----                                             | 39        |
| 3.1-Agrégation particule-amas-----                                            | 39        |
| 3.2-Agrégation amas-amas-----                                                 | 40        |
| IV-structure des gels obtenus par le procédé sol-gel-----                     | 41        |
| 4.1-Aspects chimiques de la polymérisation sol-gel par métallo-organique----- | 41        |
| 4.2-Gélification et structure des gels obtenus-----                           | 43        |
| 4.3-Influence du pH-----                                                      | 44        |

|                                                                                           |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.4-Vieillessement des gels -----                                                         | 45        |
| 4.5-Séchage des gels-----                                                                 | 45        |
| 4.6-Aspects chimiques de la polymérisation sol-gel par voie organique -----               | 48        |
| <b>CHAPITRE III : LES FONCTIONS DES GELS-----</b>                                         | <b>49</b> |
| I-Absorption d'eau-----                                                                   | 50        |
| 1.1-La superabsorbance-----                                                               | 50        |
| II-Diffusion-----                                                                         | 52        |
| 2.1-Phénomène de diffusion : généralités-----                                             | 52        |
| 2.2-Approche de la diffusion par Fick-----                                                | 55        |
| 2.3-Diffusion non fickienne-----                                                          | 58        |
| III-Adsorption et séparation-----                                                         | 59        |
| 3.1-Généralités-----                                                                      | 59        |
| 3.2-Les grands types d'adsorbants « physiques »-----                                      | 60        |
| 3.3-Exemple du gel de silice-----                                                         | 61        |
| IV-Libération contrôlée-----                                                              | 63        |
| 4.1-Changement de gonflement et ses effets sur la libération des médicaments-----         | 63        |
| 4.2-Libération contrôlée par gonflement -----                                             | 65        |
| 4.3-Contrôle de libération en utilisant les changements structuraux internes des gels---- | 68        |
| 4.3.1-Contrôle de la fonctionnalité "marche-arrêt" de la libération-----                  | 68        |
| V-Propriétés optiques ( coloration)-----                                                  | 70        |
| 5.1-Coloration-----                                                                       | 71        |
| 5.1.1-La notion du chromisme -----                                                        | 71        |
| 5.1.2-Les gels peptidiques-----                                                           | 72        |
| VI-Amélioration de la viscosité et de l'écoulement(microgels)-----                        | 77        |
| 6.1-Microgels-----                                                                        | 77        |
| 6.2-Exemples d'utilisation-----                                                           | 79        |

|                                                                                 |           |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 6.2.1-Modification des propriétés d'écoulement-----                             | 80        |
| 6.2.3-Contrôle de l'orientation des peintures réfléchissant la lumière-----     | 81        |
| 6.2.4-Revêtement de bord -----                                                  | 81        |
| 6.2.5-Prévention de la sédimentation des pigments-----                          | 81        |
| 6.2.6-La maintenance de la forme des matériaux d'impression photosensibles----- | 82        |
| VII-Biocompatibilité-----                                                       | 82        |
| 7.1-Le corps humain et les gels-----                                            | 82        |
| 7.2-C'est quoi la biocompatibilité?-----                                        | 84        |
| 7.3-La biocompatibilité mécanique-----                                          | 86        |
| 7.4-La biocompatibilité interfaciale:-----                                      | 87        |
| 7.4.1- La compatibilité sanguine:-----                                          | 87        |
| 7.4.1.1-La compatibilité sanguine des hydrogels-----                            | 88        |
| 7.4.2- Adhésion aux tissus conjonctifs-----                                     | 92        |
| <b>CHAPITRE IV : APPLICATIONS-----</b>                                          | <b>97</b> |
| I. Médecine-----                                                                | 98        |
| 1.1-Gels pour la culture cellulaire -----                                       | 98        |
| 1.1.1-Introduction-----                                                         | 98        |
| 1.1.2-Collagène de type1-----                                                   | 99        |
| 1.1.3-Gels d'agarose-----                                                       | 100       |
| 1.1.4-Matrigel-----                                                             | 101       |
| 1.2-Chirurgie esthétique -----                                                  | 101       |
| 1.2.1-Hydrogels et lyogels-----                                                 | 101       |
| 1.2.2-Gel de silicone pour prothèse mammaire-----                               | 103       |
| 1.2.3-Hydrogels pour prothèse mammaire-----                                     | 103       |
| 1.2.4-Matériaux de remplacement pour la peau-----                               | 104       |
| 1.2.5-Pansements-----                                                           | 104       |

|                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1.2.6-Feuilles de gel de silicone-----                                                       | 105 |
| 1.3-Gels médicamenteux-----                                                                  | 106 |
| 1.3.1-Gels transdermiques-----                                                               | 106 |
| 1.3.2-Gels dentaires-----                                                                    | 108 |
| 1.3.3-Gels nasaux-----                                                                       | 110 |
| 1.3.4-Gels ophtalmiques-----                                                                 | 110 |
| 1.3.5-Gels vaginaux-----                                                                     | 111 |
| 1.4-Lentilles de contact-----                                                                | 112 |
| 1.5-Patchs transdermiques-----                                                               | 115 |
| 1.6-Capteurs médicaux-----                                                                   | 117 |
| II-Produits sanitaires-----                                                                  | 118 |
| 2.1-Couches jetables pour enfant-----                                                        | 118 |
| 2.2-Serviettes hygiéniques:-----                                                             | 122 |
| 2.2.1-Structure des serviettes hygiéniques-----                                              | 122 |
| 2.2.2-Le développement des polymères superabsorbants pour les<br>serviettes hygiéniques----- | 124 |
| 2.2.3-Absorption du sang-----                                                                | 124 |
| III- Cosmétiques-----                                                                        | 125 |
| 3.1-Nettoyants de visage-----                                                                | 126 |
| 3.2-Nettoyants pour le corps-----                                                            | 127 |
| 3.3-Nettoyants pour les cheveux-----                                                         | 130 |
| 3.4-Les gels coiffants-----                                                                  | 131 |
| 3.5-Les gels de conditionnement-----                                                         | 134 |
| 3.6-L'augmentation de la viscosité par l'ajout des agents de gélification-----               | 135 |
| 3.6.1-Agents de gélification hydrophiles -----                                               | 135 |
| 3.6.2-Agents de gélification oléophiles-----                                                 | 138 |

|                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.7-L'hydratation-----                                                     | 139 |
| IV-Assainisseurs ( Désodorisants et rafraichisseurs d'air )-----           | 140 |
| 4.1-Introduction-----                                                      | 140 |
| 4.2-Les gels désodorisants-----                                            | 140 |
| 4.2.1-Les gels désodorisants hydrophiles-----                              | 141 |
| 4.2.2-Les gels désodorisants oléophiles-----                               | 145 |
| V-Emballage alimentaire-----                                               | 146 |
| VI-Culture des tissus des plantes-----                                     | 147 |
| VII-Utilisation des gels dans les technique électrophorétiques-----        | 150 |
| 7.1-Introduction-----                                                      | 150 |
| 7.2-Gels d'agarose et de polyacrylamide-----                               | 150 |
| VIII-Gels de séparation-----                                               | 153 |
| 8.1-Structure des gels-----                                                | 153 |
| 8.2-Mécanisme de séparation et agents de séparation-----                   | 154 |
| 8.2.1-Tamis moléculaires-----                                              | 154 |
| 8.2.2-Adsorption-----                                                      | 154 |
| 8.2.3-Echange d'ions-----                                                  | 155 |
| 8.2.4-Séparation chromatographique spéciale-----                           | 156 |
| IX-Applications des oléogels-----                                          | 156 |
| 9.1-Applications dans la lutte contre la pollution d'eau-----              | 156 |
| 9.2-Applications dans les agents de traitement des huiles-----             | 157 |
| 9.3-Applications dans les matériaux d'étanchéité-----                      | 157 |
| 9.4-Application comme matrice pour la libération prolongée-----            | 157 |
| 9.5-Application dans les additifs pour les résines et les caoutchoucs----- | 157 |
| 9.6-Autres applications-----                                               | 158 |

## **CHAPITRE V : NOUVEAUTÉS-----159**

I-Gel contraceptif pour homme-----160

II-Production des gels biologiques -----161

III-Patch pour sauver les bébés prématurés-----162

IV-VIH et gels virucides -----163

V-Nouvelle batterie-----163

VI- Des gels pour l'impression couleur-----164

VII-Nouveau matériau entièrement étanche -----166

VIII-Nouvelle technologie sérum-gel-----166

IX-Nouvelle génération des gels d'acide hyaluronique-----167

## **CONCLUSION-----168**

### **RÉSUMÉ**

### **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Dans ce dit travail, le choix s'est porté sur une étude bibliographique concernant un sujet qui a une importance capitale dans tous les domaines scientifiques et techniques, les gels, étant donné que ces derniers ont fait l'objet de plusieurs études expérimentales, ça nous donne l'opportunité de mieux les comprendre.

De nos jours lorsqu'on entend le terme "gel", on pense directement aux gels capillaires, ils sont bien connus par tout le monde, ces gels qui gardent les cheveux peignés en place, tout en fournissant un look soigné "humide" surtout pour les hommes, ont devenu plus populaire en 1980. Les gels capillaires et autres produits ont toujours été importants, entre autres, dans la culture au cours des décennies à des fins de mode.

Ce travail qui va nous aider à mieux comprendre les gels, sera divisé en cinq chapitres. Dans le premier chapitre, nous allons présenter les notions fondamentales concernant les gels, telles que leur définition et leur classification, en même temps nous allons nous intéresser aux procédés et mécanismes de leur préparation, avant de montrer l'importance de leurs caractéristiques structurales dans le deuxième chapitre. Ensuite les fonctions qui confèrent aux gels leur importance seront énumérés dans le troisième chapitre, ce fameux état intermédiaire entre liquide et solide se retrouve dans de multiples applications, et c'est ce que nous allons essayer d'aborder dans le quatrième chapitre, enfin nous allons illustrer dans le cinquième chapitre les divers nouveautés concernant l'utilisation et le développement des gels afin d'en dégager une meilleure compréhension de l'état actuel des choses.

# **CHAPITRE I:**

## **NOTIONS FONDAMENTALES**

## **SECTION1 : Définitions et généralités**

### **I - Définition**

Le terme de gel échappe à toute définition précise. Le gel est un état de la matière. Il s'agit généralement d'une solution ou une suspension colloïdale qui subit une transformation physique ou chimique conduisant à un état semi-solide tout en conservant une grande partie du solvant à l'intérieur de sa structure [1].

Un gel macromoléculaire est une matrice polymère gonflée par une grande quantité de solvant. Les chaînes polymères sont connectées entre elles, formant un réseau qui sert à retenir le liquide et qui donne au gel sa rigidité [2].

Les gels sont doux et humides, ils ressemblent à des matériaux solides mais ils sont capables de subir de grandes déformations, ce qui est en contraste avec la plupart des matériaux industriels, tels que les métaux, les céramiques et les matières plastiques qui sont secs et durs. L'organisme vivant est en grande partie constitué de gels sauf les os, les dents et les ongles. Les couches extérieures de la peau et les tissus des mammifères sont des gels dans lesquels la teneur en eau va jusqu'à 90% (plasma - sang) ce qui permet à l'organisme de transporter les ions et les molécules tout en gardant sa rigidité [2-3].

### **II - Classification:**

#### **2.1 - Classification générale**

Il existe plusieurs classifications des gels: selon leur origine tels que les gels naturels ou synthétiques; selon la matière contenue dans la matrice polymère tels que les hydrogels, les aérogels ou les organogels; selon le type de liaison de la matrice polymère tels que les gels chimiques ou physiques. La classification des différents gels est présentée dans le Tableau I.

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

chimiques et les gels physiques [4]. Le processus de la gélification physique est généralement réversible.

**Tableau I : Classification des gels**[2]

|                           |                         |                                                                                                                       |
|---------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Milieu de gonflement      | Liquide                 | Hydrogel ( eau )<br>Organogel ( solvant organique )<br>Lyogel <sup>1</sup> ( solvant huileux )<br>Alcoogel ( alcool ) |
|                           | Gaz                     | Xerogel<br>Aérogel ( air )                                                                                            |
|                           | Solide                  | Polymère - Gel polymère                                                                                               |
| Polymères de constitution | Gel naturel             | Gel de protéine<br>Gel de polysaccharide                                                                              |
|                           | Gel synthétique         | Gel de polymère organique<br>Gel de polymère inorganique                                                              |
|                           | Gel hybride             | Polysaccharide, et polymère synthétique<br>Polymère de protéine, et gel synthétique                                   |
| Réticulation              | Liaison covalente       | _____                                                                                                                 |
|                           | Interaction moléculaire | Interaction Coulombienne<br>Liaison hydrogène<br>Liaison de coordination                                              |

<sup>1</sup> Parfois les termes "lyogel" et "organogel" sont confondus, et des fois on les regroupe sous le nom d'oléogels, et ça dépend de l'auteur.

## **2.2 - Gels physiques et gels chimiques:**

### **2.2.1 - Gels physiques**

La réticulation n'est pas nécessairement produite par une réaction chimique.

Tout processus physique qui favorise une association entre certains points des différentes chaînes d'un polymère peut conduire à un gel [1-2].

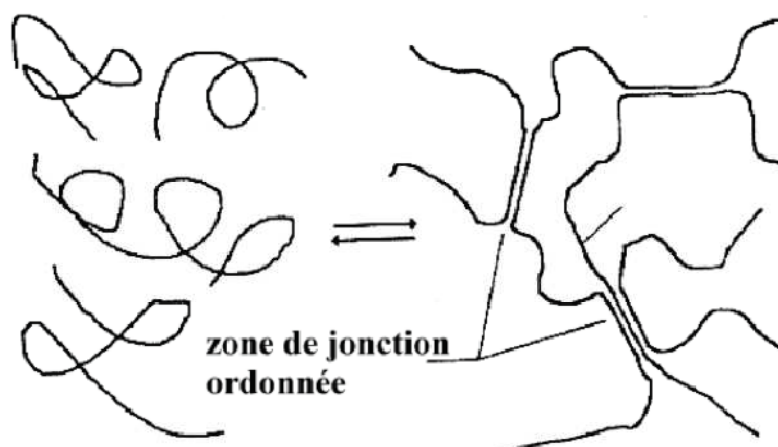
Dans le cas des gels physiques les connexions, appelées nœuds de réticulation, ne sont pas permanentes. Ce caractère transitoire vient du fait que leur énergie est finie et du même ordre de grandeur que l'agitation thermique. Le nombre et la « force » des nœuds de réticulation dépendent donc directement des états thermodynamiques et mécaniques du gel, et induit par ailleurs une réversibilité de la gélification, les associations se cassent et se reforment continuellement [5-6].

Les nœuds de réticulation peuvent être de différentes natures:

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

L'organisation microscopique du matériau est donc souvent très complexe, et le caractère transitoire de la réticulation influence considérablement l'ensemble de ses propriétés en créant une nouvelle échelle de temps, reliée au « temps de vie » des associations. Par rapport au temps caractéristique du réseau, le système se comportera donc comme un solide aux temps courts, et, inversement, comme un liquide aux temps longs [6].

La nature fournit un grand nombre d'exemples de gels physiques, le plus connu étant celui d'une solution aqueuse de gélatine, les gels des molécules biologiques, tels que les protéines et certains polysaccharides. Une autre classe importante de gels comprend des polyamides, polyester, les polyuréthanes, et d'autres polymères polycondensés [7].



**Figure 1 :** Schéma de formation et de structure d'un gel physique [8]

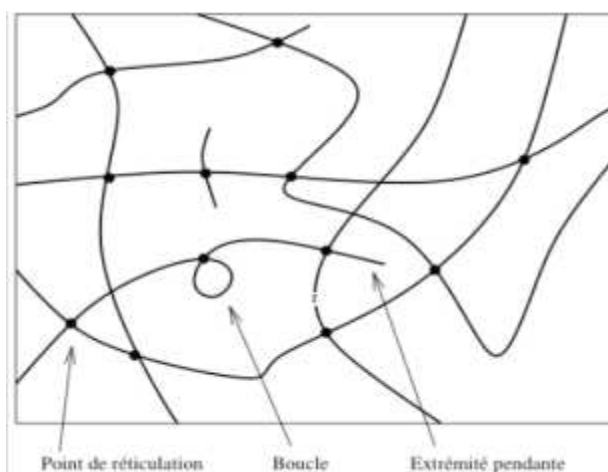
La solution de gélatine est un exemple type de gel physique. Le caractère transitoire dû au passage de la solution au gel vient du fait que l'énergie de liaison est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique [9].

### 2.2.2 - Gels chimiques

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

Il existe deux méthodes principales de préparation des gels. L'une consiste en une polymérisation multifonctionnelle, cette méthode de synthèse des gels chimiques est basée sur la condensation des unités multifonctionnelles. L'exemple typique est la réaction de condensation entre un trialcool et le diisocyanate où la réaction conduit à des chaînes réticulées, chaque trialcool devient un point de réticulation quand ces trois groupes fonctionnels réagissent [2]. L'autre en une polymérisation suivie d'une réticulation des chaînes polymères après leur formation, cette approche de la synthèse des gels chimiques est la polymérisation additive. Par exemple si un radical libre réagit avec un monomère vinyle il agit sur sa double liaison pour générer une chaîne linéaire. S'il existe dans la solution un dérivé di-vinyle,  $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{R}-\text{CH} = \text{CH}_2$ , les deux doubles liaisons participeront à la construction de deux chaînes distinctes et - R - deviendra un pont de réticulation dans la structure [2-5]. Du fait de l'existence de ces liaisons covalentes entre chaînes, les matériaux formés sont insolubles quel que soit le solvant, mais, selon leur compatibilité avec ce solvant,

ils peuvent l'absorber en plus ou moins grande quantité [10-11] et leur taux d'hydratation ou de gonflement dépendra fortement de la densité de leur réticulation [6].



**Figure 2 :** Schéma de la structure d'un gel chimique réticulé [8]

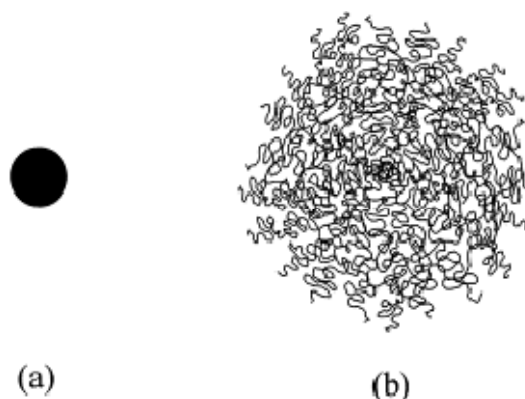
## **2.3 - Microgels et macrogels:**

### **2.3.1 - Microgels**

Les microgels sont des particules constituées de gel qui gonflent dans le bon solvant comme le montre la figure 3. La préparation des microgels est due à Staudinger et Husemann [12;13]. Funke a défini les microgels comme étant des particules submicroscopiques de diamètre allant de 1 à 100 nm [14]. Cependant, de plus grandes particules avec des propriétés semblables ont été synthétisées et étudiées. La gamme de taille des microgels a donc été étendue pour inclure toutes les particules de dimensions colloïdales allant de 1nm à 1µm.

Sous sa forme la plus simple la structure interne des microgels peut être homogène comme ceux composés d'une seule entité monomérique avec la présence d'agent de réticulation à de faibles concentrations. La structure des microgels peut être aussi hétérogène avec l'apparition de micro-réseaux plus complexes. De tels réseaux sont la conséquence de la nature du solvant ou du contenu monomérique qui fait qu'une séparation de phase est induite et permet la formation de pore [15]. On peut citer aussi une autre forme hétérogène ou plutôt hybride qui est induite par le greffage de chaînes de polymère sur la surface de la particule constituant le noyau du microgel. Cette forme est équivalente à celle des 'micelles' avec une structure dite

‘core-shell’ (noyau-coquille). Elle est employée pour former des microgels constitués d’un noyau au centre, entouré d’une coquille de structure différente [16].



**Figure 3 :** *Structure et morphologie des particules de microgels dans un mauvais (a) et bon (b) solvant.*

Les microgels ‘intelligents’ réagissent aux conditions environnementales sous forme de gonflement ou de dégonflement d’autant plus rapidement que la taille des particules est petite. Ils peuvent être sensibles à la température [17 ;18], au pH [19, 20], à une excitation électrique ou à la présence de charges ioniques [21;22;23].

Les premiers microgels à base de NIPA ont été synthétisés et caractérisés par Pelton et coll. en 1986 [17] . Depuis, plusieurs techniques de synthèse des microgels thermosensibles ont été développées pour améliorer la structure de ces matériaux (sous forme de particules monodispersées) et diversifier leurs champs d’application [24;25].

### 2.3.2 - Macrogels

Les gels de polymère macroporeux ont été découverts dans les années 50. Ce sont des gels avec des tailles de pore plus grandes que celles des gels de polymère gonflés d’une manière homogène mais plus petites que la taille des pores dans une mousse de polymère. Depuis, les procédures pour synthétiser de tels gels, se sont considérablement améliorées. Les méthodes de synthèse actuelles permettent d’étendre la gamme des tailles, la connectivité et la morphologie des pores, ainsi que les fonctionnalités de surface et la polarité de ces matériaux en général [26].

On peut obtenir des gels de polymère poreux par la méthode de réticulation additive comme dans le cas du styrène copolymérisé par le divinylbenzène (DVB) [13].

En raison de la faible taille des pores obtenus par cette méthode, 3 à 50 nm, ces gels sont appelés ‘polymères microporeux’ [27]. Pour obtenir des pores de plus grande taille, d’autres méthodes ont été développées. On peut citer la polymérisation en la présence de porogènes (substance solubles dans le monomère mais insoluble dans le polymère) [28;29;30]. Cette méthode est très utilisée depuis plus de 50 ans et la taille des macropores obtenus, varie entre 5 et 400nm. On peut citer aussi la méthode de polymérisation par la présence d’un calibre (‘template’). Le but du calibre est d’imposer sa propre structure à la matrice polymérique [31]. La taille des macropores peut atteindre quelques microns. La polymérisation par émulsion est une autre méthode qui permet d’obtenir des matrices polymères constituées de pores uniformes et interconnectés appelés HIPE (High Internal Phase Emulsions) [32]. Les pores peuvent atteindre plusieurs microns et portent ainsi le nom de ‘cavités’. La stabilité des émulsions, permet d’obtenir des structures uniformes et la porosité peut atteindre les 90%.

Cependant, ces méthodes sont toutes basées sur la présence d’agents qui permettent de donner une structure poreuse des matériaux polymères. Parallèlement à ce principe, d’autres méthodes de polymérisations macroporeuses sont basées sur le principe de la séparation de phase, induite durant le processus de polymérisation. [28 ;33;34].

L’ampleur de la séparation de phase, induisant un certain degré de macroporosité des réseaux formés, dépend des paramètres de synthèse des gels tels que la température, la nature et la concentration des agents de réticulation, la concentration en monomères, le type et la quantité du solvant (nature du porogène) [34]. Parmi ces méthodes il y a la ‘cryopolymérisation’ (synthèse à basse température). Cette dernière permet d’obtenir des gels macroporeux appelés ‘cryogels’ dont la taille des macropores peut atteindre plusieurs dizaines de microns [26].

### **III - Théories de la gélification**

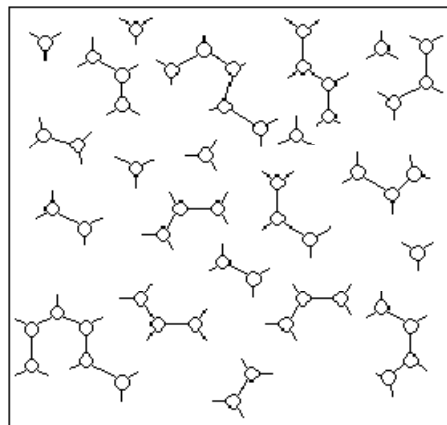
- Il existe trois théories principales décrivant la transition sol-gel :
- une théorie cinétique utilisant l'équation de Smoluchowski [35].

- la théorie classique de Flory et Stockmayer [36]. Celle-ci considère des sites fonctionnels de même réactivité. La probabilité qu'une réaction ait lieu est proportionnelle à la concentration de réactifs en présence. L'agrégation s'effectue par une structure d'arbre sans réaction intramoléculaire (pas de cyclisation). Elle ne prend en compte ni les effets de volume exclu ni les encombrements stériques.

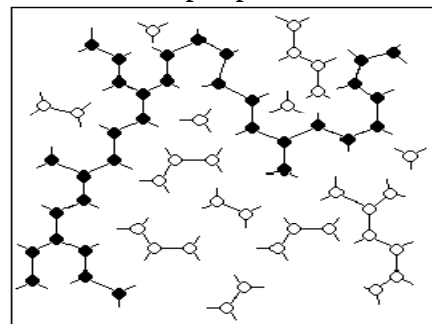
- la théorie de la percolation [37]

Ce modèle met en jeu un réseau contenant des sites répartis au hasard. Des liaisons entre ces sites sont formées aléatoirement. Le taux d'avancement  $p$  est alors défini comme étant la fraction de liens créés. Pour une certaine valeur  $p=p_c$  (seuil de percolation), il apparaît un amas "infini" permettant de passer d'un bord à l'autre du réseau. Cet amas correspond au gel.

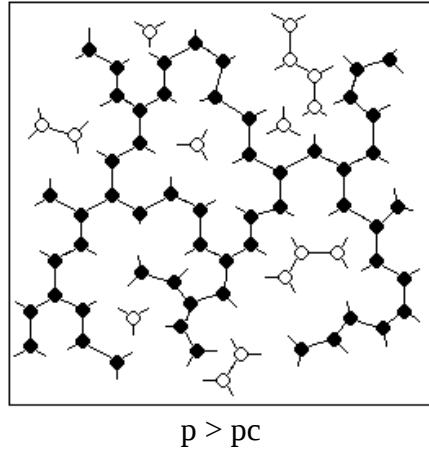
Un exemple à deux dimensions est donné sur la figure 4.



$p < p_c$



$p = p_c$



**Figure 4:** Exemple de formation d'un réseau bidimensionnel à partir d'unités trifonctionnelles pour différents taux d'avancement.

Le modèle de percolation permet de prévoir, à partir des conditions initiales, le point de gel  $p_c$ , l'évolution de certains paramètres moléculaires tels que la masse molaire moyenne et le comportement des modules mécaniques. Il permet également de prévoir la distribution en tailles des amas près du point de gel.

Le nombre  $N(M)$  de polymères de masse  $M$  est donné par la relation :

$$N(M) \propto M^{-\tau} f\left(\frac{M}{M^*}\right)$$

où  $M^*$  est la masse de l'amas le plus grand,  $\tau$  un exposant de polydispersité et  $f$  une fonction de coupure en taille (ce peut être une exponentielle décroissante indiquant qu'il n'existe que peu d'amas de masse supérieure à  $M^*$ ).

Si l'on définit  $\epsilon$  comme étant la distance au seuil de percolation,

$$\epsilon = \frac{|p - p_c|}{p_c}$$

la théorie prévoit que les grandeurs caractéristiques du système sont reliées à  $\epsilon$  par des lois de puissance. Par exemple, pour la masse:

$$M^*, M^* \propto \epsilon^{1/\sigma}$$

Elle prévoit certaines valeurs pour les exposants liés à l'aspect fractal du système percolant [38]. La géométrie fractale se traduit par la relation entre la masse  $M$  de l'amas et son rayon  $R$  :  $M \propto R^{df}$  où  $df$  est la dimension fractale de l'agrégat.

Des lois d'échelle sont établies entre les différents exposants, montrant que le système est fractal, non seulement par la structure des amas mais aussi par l'arrangement qui existe entre eux (interpénétration des amas de différentes tailles à toutes les échelles à la manière des poupées gigognes).

Un certain nombre de travaux expérimentaux [39] ont consisté à valider les relations et les exposants déterminés théoriquement ou par simulation numérique. Nous allons nous intéresser à l'aspect dynamique de la gélification et à l'application de la théorie de la percolation.

La modification de structure au cours de la transition sol-gel entraîne une modification des caractéristiques mécaniques du système. Les modules mécaniques, tout comme les paramètres moléculaires, ont un comportement en loi de puissance au seuil de gélification. L'apparition, puis l'augmentation du module élastique à fréquence nulle au delà de  $p_c$ , se traduit par :

$$G_0 \propto \varepsilon^u \text{ au voisinage de } p_c.$$

Les propriétés statiques et dynamiques du système au point de gel sont liées. Les coupures externe et interne du domaine de fractalité (qui sont respectivement, la limite supérieure correspondant à l'amas géant et la limite inférieure correspondant au plus petit amas donc à l'entité de départ), correspondent en dynamique [40] à 2 fréquences de coupure interne,  $\omega_0$  (située dans le domaine ultrasonore), et externe,  $\omega^*$  (située dans le domaine rhéologique), faisant intervenir les mouvements des amas des deux échelles spatiales limites. Le domaine de fractalité s'étend donc en fréquence dans l'intervalle :

$\omega^* < \omega < \omega_0$ . Dans ce domaine, la fréquence et l'échelle spatiale d'un amas sont liées par une loi de puissance [40],

$$\omega \propto R^{-z}$$

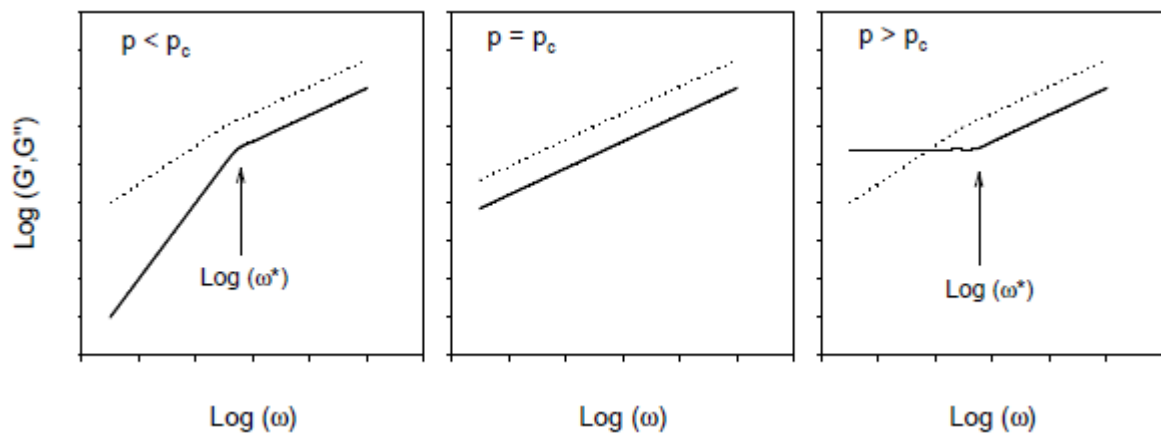
Comme la fréquence de coupure externe  $\omega^*$  dépend de l'amas le plus grand, elle diminue et tend vers 0 lorsque l'on se rapproche du point de gel puisque la taille de l'amas tend vers l'infini.

On montre [41] que le comportement de  $G^*$  au voisinage du point de gel est :

$$G^*(\omega) \propto \varepsilon^u f\left(i \frac{\omega}{\omega^*}\right)$$

avec  $f$  une fonction d'échelle.

Selon que l'on se trouve avant, après ou au point de gel,  $G^*$  aura un comportement différent illustré par la figure 5.



**Figure 5 :** Variation des modules  $G'$  (—) et  $G''$  (...) en fonction du taux d'avancement  $p$ .

Le comportement en fréquence du module  $G^*$  dépend de la nature fractale des amas le composant.

- Pour  $\omega > \omega_0$ , le milieu, même s'il est liquide macroscopiquement, a un comportement de solide. Cette dynamique reflète l'aspect vitreux du système .
- Pour  $\omega^* < \omega < \omega_0$  (domaine de fractalité), l'autosimilarité à toutes les échelles entraîne une indépendance du module avec l'écart au seuil ( $G^*(\omega) \propto \varepsilon_0$ ) et des temps de relaxation variant de la même façon quels que soient les motifs mis en jeu dans le mouvement. On montre alors que :

$$G' \propto G'' \propto \omega^n$$

- Pour  $\omega < \omega^*$ , le comportement du module dépend du stade de gélification :

- Au début de la réaction ( $p < p_c$ ), le système, constitué de petites molécules, a un comportement s'apparentant à celui d'un liquide Newtonien. Les parties réelles et imaginaires du module sont :

$$G' \propto \omega^2$$

$$G'' \propto \omega^1$$

- Au delà du point de gel ( $p > p_c$ ), le système, qui est un réseau de plus en plus régulier, a un comportement de solide :

$$G' = G_0 \propto \omega^0$$

$$G'' \propto \omega^1$$

- Au point de gel, le système n'a ni un comportement de solide, ni un comportement de liquide. Il n'existe plus de temps caractéristique.  $\omega^*$  tend vers 0. Le comportement en loi de puissance du module

$$G' \propto G'' \propto \omega^n$$

est le même sur tout le domaine fréquentiel considéré.

Pour un modèle de percolation à trois dimensions faisant intervenir un système en masse, la théorie prévoit [42] un exposant :

$$n=0.7$$

qui serait le même quelle que soit la nature du composé étudié (caractère d'universalité).

#### **IV - Théorie de gonflement (cinétique)**

Les gels gonflables présentent des propriétés similaires ils sont capables de retrouver la taille d'origine dans l'eau. Les points importants qui peuvent être tirés de ces gels sont:

la diffusion de l'eau à l'intérieur des gels causent leur gonflement (diffusion limitée) et la forme des gels gonflés est maintenue pendant le gonflement. Ce type de gels a été étudié

suffisamment par Mitsuhiro Shibayama, et ces études peuvent conduire aux conclusions suivantes :

- La déformation des gels est une déformation homothétique.
- Le gonflement du gel est similaire à un procédé de diffusion et le temps de relaxation du gonflement est proportionnel au carré de la taille du gel.
- Le coefficient de diffusion effectif qui caractérise le gonflement a été déterminé par des expériences de gonflement, et cette valeur est en harmonie avec la valeur du coefficient de diffusion obtenu par l'essai de la lumière réfractée.
- Les coefficients de diffusion effectifs dépendent de la dimension du gonflement, et ceux d'un gel très mince et un gel en forme de tige très fine sont respectivement : le  $1/3$  et le  $2/3$  de ceux des gels à structures tridimensionnelles ordinaires.

La théorie cinétique du gonflement a été développée en négligeant le module de cisaillement et en supposant que la consistance de la diffusion effective est constante pendant le processus de gonflement. Cette supposition a donné une facilité au traitement théorique et aux prédictions et elle a remarquablement contribué à l'analyse du comportement du gonflement des gels.

Cependant, le module de cisaillement ne peut être négligé en comparaison avec le module en masse, et cette hypothèse ne peut être appliquée en particulier pour un gel avec un bon solvant comme l'a souligné Peters et Candau et Onuki.

En outre, le coefficient de diffusion effectif n'est pas une constante au cours du processus de gonflement; mais c'est une fonction du degré de gonflement et de la position au sein du gel.

En particulier, l'hypothèse de la constance du coefficient de diffusion effectif devient un sérieux problème pour le gonflement des gels séchés et en cas de transition à la phase rétrécie. [43-44]

Par conséquent, la théorie cinétique du gonflement des gels est semi-quantitative et ça constitue un domaine dans lequel les futurs progrès sont fortement souhaités.

## **SECTION 2 :Préparation des gels**

### **I - Introduction**

L'état de gel est un état dans lequel une grande quantité de solvant est placée entre les réseaux de polymère, et les réseaux de polymères sont formées par réticulation.

Alors, pour faire un gel ce n'est rien d'autre que de former une structure réticulée.

La structure réticulée peut être formée soit par des liaisons covalentes ou par des liaisons physiques intermoléculaires. Il existe des méthodes pour réaliser la réticulation des polymères lors de la polymérisation ou bien de la réaliser après la polymérisation.

Le premier procédé est simple et peut être utilisé pour une grande variété de monomères.

D'autre part, en utilisant le deuxième procédé, les gels peuvent être transformés en n'importe quelle forme, telle que des fibres ou des films. Aussi, il est possible de réticuler les polymères tout en maintenant la structure d'ordre supérieur ou d'orientation formé en solution.

La réalisation d'une structure en réseau par des forces physiques intermoléculaires peut être formée par des liaisons hydrogènes entre les chaînes de polymères, des liaisons statiques, des liaisons complexes, liaison hydrophobe, et des liaisons de van der Waals.

La plupart des gels naturels, tels que les polysaccharides et les protéines, appartiennent à cette catégorie. Ces gels sont généralement préparés par mélange ou refroidissement de solutions. Une transition sol-gel peut avoir lieu en faisant varier la température, le pH, ou la force ionique.

En général, la résistance chimique et la stabilité mécanique de ces gels obtenus sont plus faibles que celles des gels préparés par liaison covalente. Toutefois, par l'introduction de chaînes latérales cristallisables dans la structure du polymère, il est possible de réaliser des gels solides avec des structures tridimensionnelles des réseaux où les microcristaux forment des points de réticulation. [45]

## II - Préparation des gels par liaisons covalentes

### **2.1 - La méthode de réalisation de réticulation pendant la polymérisation:**

#### **2.1.1 - Polymérisation thermique:**

Les réactions qui nous permettent de réaliser la réticulation par addition de la chaleur sont la polymérisation par vinyle, la polymérisation par polyaddition, la polymérisation par polycondensation et la réaction de condensation par addition [46].

La polymérisation par condensation a été largement utilisée pour la synthèse des polyesters et polyamides .

En polymérisant des monomères ayant plus de trois groupements fonctionnels, seuls ou avec d'autres monomères, la ramification et la réticulation seront produites et les réseaux tridimensionnelles seront formés.

Cette réaction est réversible et la constante d'équilibre est de 400 pour les polyamides et de 10 pour les polyesters. Pour augmenter le degré de polymérisation et la synthèse des gels avec une meilleure efficacité, il est nécessaire de:

- (1) utiliser des monomères de haute pureté
- (2) faire correspondre précisément le nombre de groupements fonctionnels
- (3) éviter la réduction du poids moléculaire par des produits tels que l'eau, l'alcool et le chlorure d'hydrogène, par chauffage ou par évacuation.

Le polyuréthane, la polyurée, et la résine époxy sont obtenus par une polymérisation par polyaddition[46]. La formation de liaisons de réticulation dépend des conditions de la réaction, c'est une situation complexe parce que, dans de nombreux cas, on assiste à la fois à plusieurs réactions d'addition et de condensation en même temps, et le nombre de groupements fonctionnels et les réactivités changent.

Le formaldéhyde réagit aussi avec des hydrocarbures ou des amines aromatiques et forme des produits intermédiaires de petits poids moléculaires [47].

La résine phénolique, la résine d'urée et la résine de mélamine sont des exemples typiques, et les réseaux tridimensionnels sont formés en alternant des réactions d'addition et des réactions

de condensation. Cependant, à l'exception de l'uréthane, ces systèmes sont peu utilisés pour la préparation des gels.

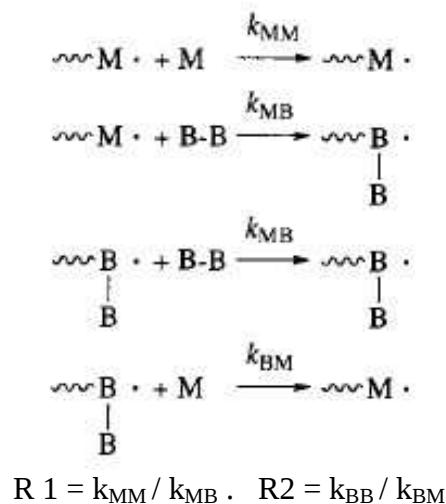
La méthode la plus utilisée pour la préparation des gels est la polymérisation radicalaire d'un monomère vinylique avec un composé divinylique qui est utilisé comme un agent de réticulation.

Les monomères vinyliques comprennent l'acide acrylique et ses esters, l'amide acrylique, le styrène et l'acétate de vinyle.

Pour l'agent de réticulation, habituellement le bisacrylamide de méthylène, le diméthacrylate d'éthylène glycol ou le divinylbenzène peuvent être utilisés.

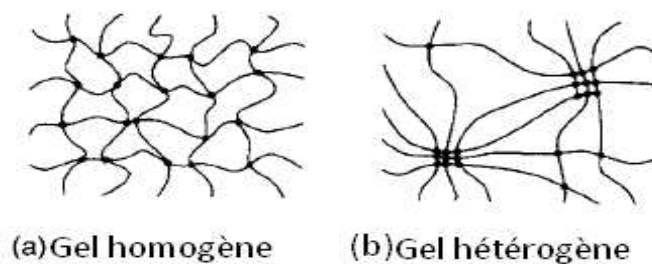
La composition et les propriétés des gels varient fortement en fonction de la combinaison de monomères et agents de réticulation.

Si nous exprimons un monomère de vinyle par M et un composé divinylique par B-B, la réaction de base du procédé de formation de liaisons réticulation suit la théorie de copolymérisation radicalaire [48]:



Où  $\sim M \cdot$  et  $\sim B \cdot$  sont respectivement les résultants terminaux (growing terminals) du monomère et de l'agent de réticulation, respectivement, et R 1 et R 2 sont respectivement les rapports de réactivités de l'agent de réticulation et d monomère.

Etant donné que la réticulation a lieu complètement d'une façon aléatoire lorsque  $R1 = R2 = 1$ , un gel homogène idéal peut être obtenu (voir figure 6).



**Figure 6 :** *Structure des réseaux de gels.*

Cependant, il est difficile de trouver la combinaison qui satisfait cette relation, et il est donc nécessaire de choisir un agent de réticulation et un monomère avec des structures chimiques et des réactivités similaires.

Pour obtenir un gel homogène, il est essentiel de choisir le solvant, la concentration en monomères, et la température de polymérisation de sorte que la solution ne soit pas trouble et ne provoque pas une précipitation. Pour la polymérisation radicalaire, il est nécessaire d'utiliser des initiateurs, tels que l'azobisisobutylnitrile. Parce que l'oxygène dans la solution agit en tant que piègeur de radicaux, il est nécessaire de désaérer la solution suffisamment ou remplacer le gaz dissous avec un gaz inerte comme l'azote.

### **2.1.2 - Polymérisation catalytique**

Parce que les peroxydes provoquent une réaction d'oxydoréduction et génèrent facilement des radicaux libres en présence d'un agent réducteur approprié, les gels peuvent être formés en dessous la température ambiante [50]. Des exemples de combinaisons d'agent oxydant / réducteur comprennent le peroxyde d'hydrogène / sel ferrique, et du peroxyde de benzoyle / diméthylaniline.

Toutefois, la prudence est nécessaire. Si une température inappropriée est utilisé, les radicaux libres générés ne seront pas utilisés efficacement dans la polymérisation et ils peuvent provoquer une explosion. Le choix du solvant est également important, car les peroxydes subissent une décomposition redox dans des solvants tels que les cétones, les éthers et les amines.

### **2.1.3 - Photopolymérisation**

Dans la photopolymérisation, la polymérisation et la réticulation sont effectués par l'intermédiaire d'une lumière qui correspond à la longueur d'onde d'absorption (de 180 à 220 nm) du groupe de monomères de vinyle et des agents de réticulation [51].

D'autre part, le procédé pour générer des radicaux libres et pour polymériser des monomères et des agents de réticulation, en ajoutant des photosensibilisants tels que des peroxydes et des composés azobis (ex: azobisisobutyronitrile), est appelé "polymérisation photosensibilisée".

Les réactions de réticulation sont contrôlées en modifiant la concentration du monomère et de l'agent de réticulation, l'intensité de la lumière, et la durée d'irradiation. Il est souhaitable d'étudier les spectres d'absorption de l'agent de réticulation et du monomère avant leur utilisation.

Comme l'énergie d'activation de la photopolymérisation est aussi petite que 3-5 kcal / mole, et la réaction se déroule à basse température, il est possible d'inclure un biocatalyseur dans le gel [52].

### **2.1.4 - Polymérisation par radiation**

Les monomères vinyliques sont polymérisés par les rayonnements Gamma et les faisceaux d'électrons dont l'énergie plus élevées que les rayonnements visibles.

Bien qu'il soit possible d'observer une polymérisation ionique, la majorité des cas sont par un mécanisme de radicaux libres. Il est possible d'obtenir des gels homogènes parce que:

- il n'est pas nécessaire d'utiliser un initiateur de radicaux libres ou un catalyseur
- la réaction se déroule à basse température
- la reproductibilité de l'irradiation est bonne.

Le taux de réticulation est contrôlé par la nature et la concentration du monomère de vinyle et l'agent réticulant, le solvant, la dose d'irradiation, le temps et la température. [53]

### **2.1.5 - Polymérisation par plasma**

Dans le plasma à basse température par l'irradiation de lumière, il existe plusieurs espèces actives, telles que des électrons, des ions, des radicaux libres, des molécules excitées, et des

photons. En particulier les électrons, parce que les électrons du plasma possèdent une haute énergie, ils peuvent être utilisés pour la polymérisation de monomères vinyliques[54]. La figure 7 montre un appareil typique pour la polymérisation par plasma.

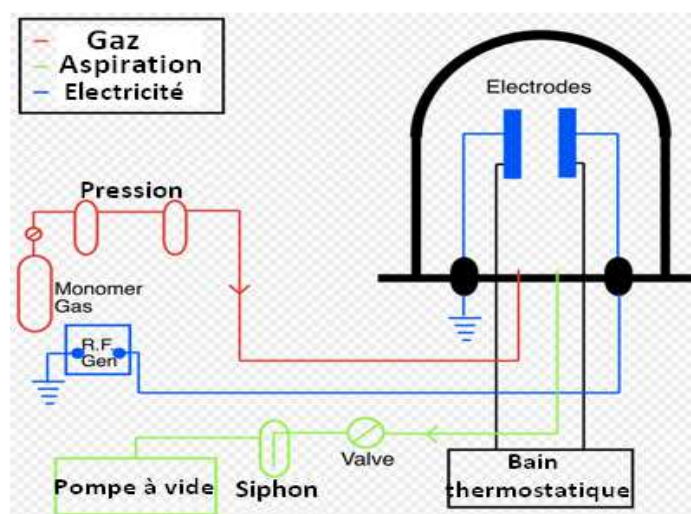


Figure 7 : Appareil de polymérisation par plasma[55]

### 2.1.6 - L'électropolymérisation

Les monomères vinyliques peuvent également être polymérisés par électrolyse. Dans l'électropolymérisation, il ya des cas dans lesquels des monomères vinyliques directement deviennent des radicaux libres, des anions ou des cations, et où les sels ajoutés sont activées. Le potentiel d'oxydoréduction du monomère vinylique et des sels ajoutés sont de bons indices pour juger la présence de ces différents mécanismes.

Comme l'électrolyse ne concerne que le début de la polymérisation, des gels similaires peuvent être formées par addition d'agents de réticulation, tels que les composés divinyliques. Cependant, il y aura des espèces actives formées à proximité de la surface de l'électrode et donc la réaction a tendance à atteindre rapidement sa fin. Par conséquent, il est généralement difficile d'obtenir des polymères de haut poids moléculaire.

Dans le procédé de la réticulation réalisée simultanément avec la polymérisation, la majorité des combinaisons sont entre un monomère vinylique et un composé divinylique. La chaleur, le catalyseur, la lumière, le rayonnement, le plasma, et les champs électriques agissent simplement comme des initiateurs pour les réactions d'initiation de polymérisation radicalaire. Cependant, ces énergies externes interagissent uniquement avec les monomères et les solvants.

Le tableau II résume les procédés de préparation de gel utilisant la polymérisation radicalaire[56]:

**Tableau II : Les procédés de préparation des gels par polymérisation radicalaire:**

|                                  | <b>Polymérisation<br/>thermique</b>                           | <b>Polymérisation<br/>catalytique</b>                         | <b>Photopolymérisation</b>                                                | <b>Polymérisation<br/>par radiation</b>                                     | <b>Polymérisation<br/>par plasma</b>                             | <b>Polymérisation<br/>électrochimique</b>    |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Monomère,<br>Agent réticulant    | divers composés<br>vinyliques                                 | divers composés<br>vinyliques                                 | lorsque le polymère est<br>instable à la lumière, elle<br>est impossible  | lorsque le polymère<br>est instable à la<br>lumière, elle est<br>impossible | Spécifique,<br>seulement avec des<br>composés limités            | divers composés<br>vinyliques                |
| Additifs                         | Initiateurs                                                   | Initiateur Redox                                              | Photosensibilisant                                                        | Pas nécessaire                                                              | Pas nécessaire                                                   | Electrolyte                                  |
| Température de<br>polymérisation | Température<br>ambiante, à 100°C                              | 10°C, à température<br>ambiante                               | Basse température                                                         | Basse température                                                           | Température<br>ambiante                                          | Température<br>ambiante                      |
| Ajustement de la<br>réaction     | Sélection des<br>initiateurs,<br>changement<br>de température | Sélection des<br>initiateurs,<br>changement<br>de température | Sélection des<br>photosensibilisants,<br>changement du flux de<br>lumière | Changement de<br>dose                                                       | Changement du<br>temps de radiation<br>et de température         | Changement<br>d'électrolyte et de<br>courant |
| Appareils et<br>opérations       | simple                                                        | simple                                                        | source spéciale de lumière                                                | source spéciale de<br>radiation                                             | source de lumière,<br>le traitement à<br>temps court             | Simple, électrode                            |
| Propriété des gels               | Hétérogènes,<br>homogènes                                     | Homogènes                                                     | Homogènes                                                                 | Homogènes                                                                   | Homogènes, haute<br>absorption d'eau,<br>absorption de<br>métaux | Hétérogènes,<br>pelliculaires                |

## **2.2 - Méthode par réticulation des chaînes de polymère déjà formées**

### **2.2.1 - Les réactions chimiques**

Les polymères synthétiques, biologiques et naturels qui possèdent des groupements hydroxyle, carboxyle et des groupements amines réactifs sur la chaîne latérale ou les extrémités de la chaîne peuvent être réticulés par un aldéhyde, un groupement hydroxyle, un acide carboxylique, N-hydroxyméthyl et des groupements époxy.

En comparaison avec le procédé de réticulation en même temps lors de la polymérisation, ce procédé permet de:

- Produire une réticulation homogène.
- Préparer des gels avec des propriétés différentes en fonction du type d'agents de réticulation.
- Être appliqué pour les films minces et les fibres.
- Être appliqué aux polymères naturels biologiques tels les polysaccharides et les protéines.

En outre, les gels stéréo-réguliers peuvent être préparés par réticulation des structures orientées qui sont formées dans une solution.

Le p-benzyl-L-glutamate (PBLG) forme une hélice dans un solvant approprié et présente un comportement semblable à celui des cristaux liquides.

Par la réticulation de ce polymère avec l'éthylène diamine ou la triéthylène tétramine, un gel de cristaux liquides peut être préparé [56].

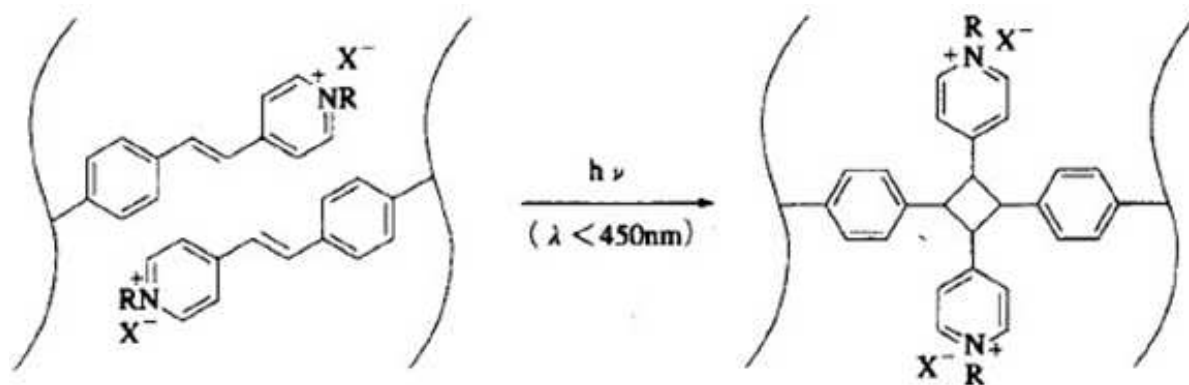
Un gel magnétique de cristal liquide qui présente une anisotropie de gonflement peut être obtenu par réticulation du PLBG orienté sous un champ magnétique.

### **2.2.2 - La photo-réticulation [57]**

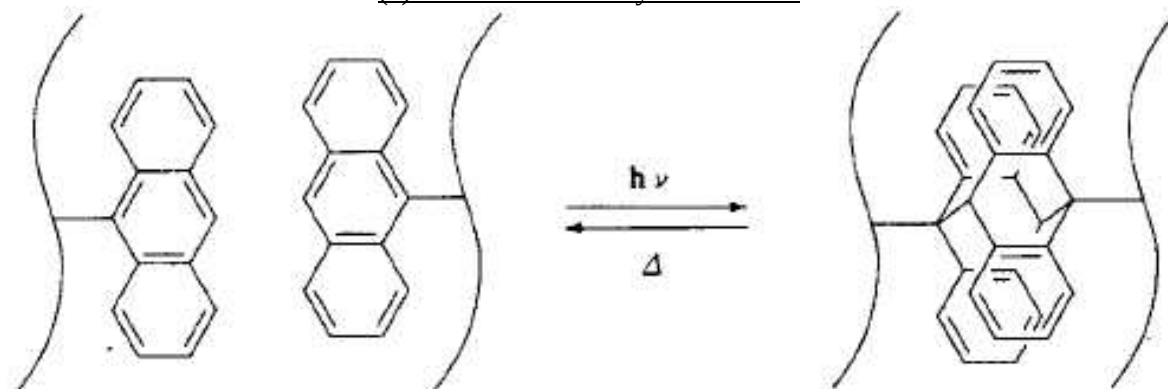
La technique qui utilise la lumière pour réticuler et insolubiliser les polymères a été appliquée sur des résines photosensibles.

Cette technique est généralement divisée en: réactions de photo-addition, et réactions de photodimérisation. Des exemples de réactions de photo-addition comprennent des sels de tétrazolium et des composés bisazides.

Lorsque la lumière est projetée sur un sel de diazonium aromatique multifonctionnel (comme le sel de tétrazonium), de l'azote gazeux est produit immédiatement et les radicaux libres sont formés, ce qui conduit à la réticulation et l'insolubilité du polymère [58].



(a) Dimérisation du styrilbenzotriazolium



(b) Dimérisation du groupement anthracyl

**Figure 8 :** Formation de la réticulation par photodimérisation.

La réticulation des polymères par photopolymérisation est réalisée par l'introduction de groupes fonctionnels qui subissent une photodimérisation, tels que le styrilbazorium [59], le sel styrilbenzotriazolium [57], l'anthracène thymine [60], sur des chaînes de polymère ( Figure 8 ).

Les caractéristiques de ce procédé sont les suivants:

- La réticulation s'effectue d'une manière homogène.
- Les enzymes et les cellules peuvent être fixées à basse température [61].
- La possibilité de modeler le gel par des résines photosensibles.

Le taux de réticulation est contrôlé par les groupements fonctionnels de la chaîne du polymère, la concentration du polymère, la longueur d'onde, l'intensité et la durée d'irradiation.

### 2.2.3 - La réticulation par radiation

Quand les gels sont préparés par cette méthode, un polymère peut être réticulé par un rayonnement à l'état solide suivi d'un gonflement avec un solvant approprié. Ou bien une solution de polymère peut être directement irradiée et gélifiée.

Les polymères qui sont réticulés par rayonnement à l'état solide sont utilisés dans les, fils électriques, câbles et le pneus.

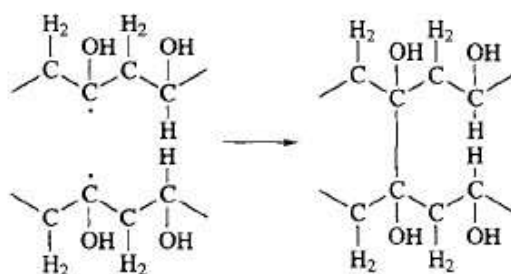
Cependant, la liaison et la scission des chaînes de polymères se font d'une manière compétitive et, par conséquent, le nombre de polymères qui peut être utilisé est limité. En général, la réactivité au rayonnement et de la structure chimique d'un polymère sont étroitement corrélés.

Par exemple, si la structure de chaîne principale est  $[\text{CH}_2\text{-CHR-}]_n$  on aura une réticulation, et si la structure est  $[\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{R}]_n$  on aura une décomposition.

Les polymères réticulant à l'état solide peuvent également être utilisés en solution. En particulier dans l'eau, l'abstraction de l'hydrogène créé par le radical réactif de POH (hydroxyde de phosphore) qui est aussi due à la décomposition de l'eau donne indirectement des radicaux de polymères.

Le taux de réticulation en solution est supérieur à ce dans les solides due à la mobilité élevée des radicaux libres du polymère produit.

La formule chimique suivante représente le processus de réticulation quand une solution aqueuse de poly-vinyle-alcool est irradiée par des rayons  $\gamma$  [62]:



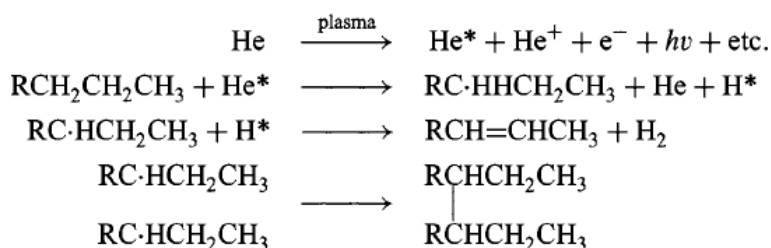
Une fibre de gel de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre peut être fabriquée par irradiation d'une solution aqueuse de poly-vinyle-méthyle-éther (PVME) par rayonnements  $\gamma$ , cette fibre est considérée comme un candidat à l'application pour les matériaux chimio mécaniques car elle est poreuse et présente une transition de phase à environ 38 ° C. [63]

## 2.2.4 - La réticulation par plasma

L'un des procédés de réticulation des polymères par plasma est la réticulation avec les espèces actives d'un gaz inerte.

Bien que des gaz inertes tels que l'hélium et l'argon ne provoquent pas de réactions chimiques dans un plasma, il leur est possible de rompre les liaisons chimiques sur les surfaces des polymères. Les radicaux libres du polymère résultant se recombinent et se lient entre eux.

Par exemple, la réticulation par plasma du polyéthylène se déroule comme suit:



Les atomes du chlore ou du fluor de la surface sont éliminés par une brève irradiation de chlorure de polyvinyle ou du polytétrafluoroéthylène, ce qui conduit à une réticulation dense.

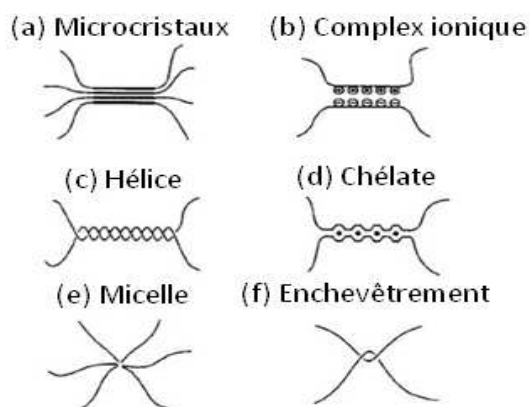
Généralement, ce procédé ne changera pas mouillabilité mais il améliore l'adhésion.

Comme réticulation s'effectue uniquement sur la surface, cette méthode est appropriée pour la préparation de gels ultraminesces.

Le taux de réticulation est contrôlé par la puissance et le temps d'irradiation du plasma, et le type et la concentration du gaz inerte. [64]

### III - Préparation des gels par des liaisons physiques intermoléculaires

La réticulation par des liaisons covalentes a été décrite précédemment. Cependant, il est possible de réaliser la réticulation par des liaisons physiques intermoléculaires, telles que: les liaisons hydrogène, les liaisons statiques, les liaisons de coordination, les liaisons hydrophobiques, et les liaisons de Van der Waals.



**Figure 9 :** La formation des liaisons de réticulation intermoléculaires

En général, ces interactions forment des zones de jonction comme des microcristaux, des hélices, des complexes d'ions, et des micelles (voir Figure 9).

#### **3.1 - Polymères Synthétiques**

##### **3.1.1 - La réticulation par des liaisons hydrogène**

Le polyvinyle alcool (PVA) ( ou alcool polyvinylique) se gélifie en microcristaux. Ces microcristaux sont formés par des liaisons hydrogène entre les points de réticulation (voir figure 9 (a)). En général, les gels de PVA ayant des propriétés mécaniques supérieures peuvent être préparés par des procédés tels que le procédé du traitement de gel [65], la méthode de séchage par congélation partielle [66], la méthode par le procédés du gel / dégel [67], et le procédé de congélation par cristallisation à basse température[68], le mécanisme de ce dernier est le suivant :

- L'eau libre dans une solution de polymère se congèle en par refroidissement et les chaînes de polymères sont exclus.
- Ensuite, la concentration locale du PVA augmente et des liaisons hydrogène entre les chaînes de polymère sont formés en conduisant à la formation de cristallites.
- Les opérations de la congélation /décongélation répétées conduisent à la formation des microcristaux et des réseaux tridimensionnelles solides.

En général, les gels obtenus sont troubles en raison de l'hétérogénéité microscopique. Cependant, il est possible de préparer des gels transparents en utilisant un solvant mixte de sulfonamide de diméthyle et de l'eau. En outre, la réticulation peut être formée par des liaisons hydrogène entre les différents polymères. Des complexes de polymères peuvent être formées entre les polymères de donneurs de protons comme le polyarylamine et le polyvinyle alcool , et les polymères d'accepteurs de protons, comme le poly éthylène glycol et de la polyvinyle pyrrolidone par des liaisons hydrogène [69], les caractéristiques des complexes des polymères sont comme suit:

- Les liaisons sont sélectives.
- L'existence de la directionnalité.
- Le ratio composition/fonctionnalité est d'environ 1:1
- Ils sont réversibles.

La préparation des gels est relativement simple. Toutefois, une concentration appropriée de polymère, une force ionique et un pH convenables doivent être sélectionnés.

### **3.1.2 - Réticulation par liaisons statiques**

Lorsque des polyélectrolytes avec des charges différentes sont mélangés dans des conditions appropriées, des congrégations moléculaires via des interactions statiques sont formées, et ceux-ci deviendront les points de liaisons pour former des gels de complexes de polyélectrolytes.

Les caractéristiques de réticulation par liaisons statiques sont les suivants:

- La force de liaison est élevée : 10 à 100 kcal / mol.
- Elle est isotrope.
- Le ratio anions/cations est d'environ 1:1

les paramètres les plus importants comprennent: la structure chimique et la concentration de la densité de charge électrique polymère, le pH, la force ionique, la composition et la constante diélectrique du solvant, et la température et la vitesse de mélange. En contrôlant d'une manière appropriée ces paramètres, les gels pour les applications désirées peuvent être préparés.[70]

### **3.1.3 Réticulation par des liaisons de coordination**

Les polymères synthétiques avec des chaînes latérales pouvant former des complexes de coordination, tels que les acides poly carboxyliques, les polyols et les polyamines, vont former des réticulations par addition d'ions métalliques polyvalents [71], Par exemple, lorsque  $\text{NH}_2$  est ajouté à une solution de sulfate de cuivre de polyvinyle alcool, le polymère devient insoluble[72], Quand un ion métallique est ajouté à un polyoxazoline de concentration élevée avec des groupes bipyridil, un gel se forme en quelques secondes, la stabilité des gels obtenus selon les ions :  $\text{Ru}^{3+}$   $\text{Fe}^{3+}$   $\text{Co}^{3+}$   $\text{Ni}^{2+}$  et aucun gel n'est obtenu pour  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Ag}^+$ . Ces gels présentent un caractère thermoréversible. Ils deviennent sol à haute température et retrouvent l'état de gel à nouveau à basse température. [73]

### **3.1.4 Réticulation par les liaisons de Van der Waals**

Le copolymère de l'acide acrylique et de l'acide acrylique stéarique est un exemple de formation de réticulation via forces de van der Waals. Le groupe stéarique de la chaîne latérale présente une transition cristalline-amorphe à environ 50 ° C.

Le polymère amorphe se mélange avec l'eau ou le diméthylsulfoxyde, et les chaînes latérales stéaryliques forment des agrégats et cristallisent par refroidissement, ce qui conduit à un polymère réticulé, Ces gels sont généralement troubles et hétérogènes, mais les propriétés du gel change d'une manière significative avec la composition des monomères, la température et la composition de solvant.

La résistance mécanique augmente par copolymérisation avec des monomères divinyliques. [74]

## **3.2 Polymères naturels et biologiques.**

### **3.2.1 Réticulation par liaisons hydrogènes**

Les polysaccharides qui sont réticulés par des liaisons hydrogène comprennent l'amidon, l'agar, carraghénane et, ils sont largement utilisés dans l'industrie photographique, la nourriture, les médicaments, et les substrats de culture [75]. Les principales composantes de gélose sont l'agarose et l'agaropectine.

Cette solution aqueuse augmente en viscosité lorsqu'elle est chauffée au-dessus de 90 ° C est refroidi et se gélifie à environ 30 ° C [76].

C'est parce que les groupements hydroxyles des polysaccharides forment des liaisons hydrogène puis une double hélice, ce qui est considéré comme former une réticulation par formation de complexe. D'autre part, contrairement à l'agar, le carraghénane contient une forte concentration de groupes sulfate, et peut être divisée en k-,  $\kappa$ -, et  $\iota$ - selon leur concentration. Le type K- présente la plus forte capacité à former des gels.

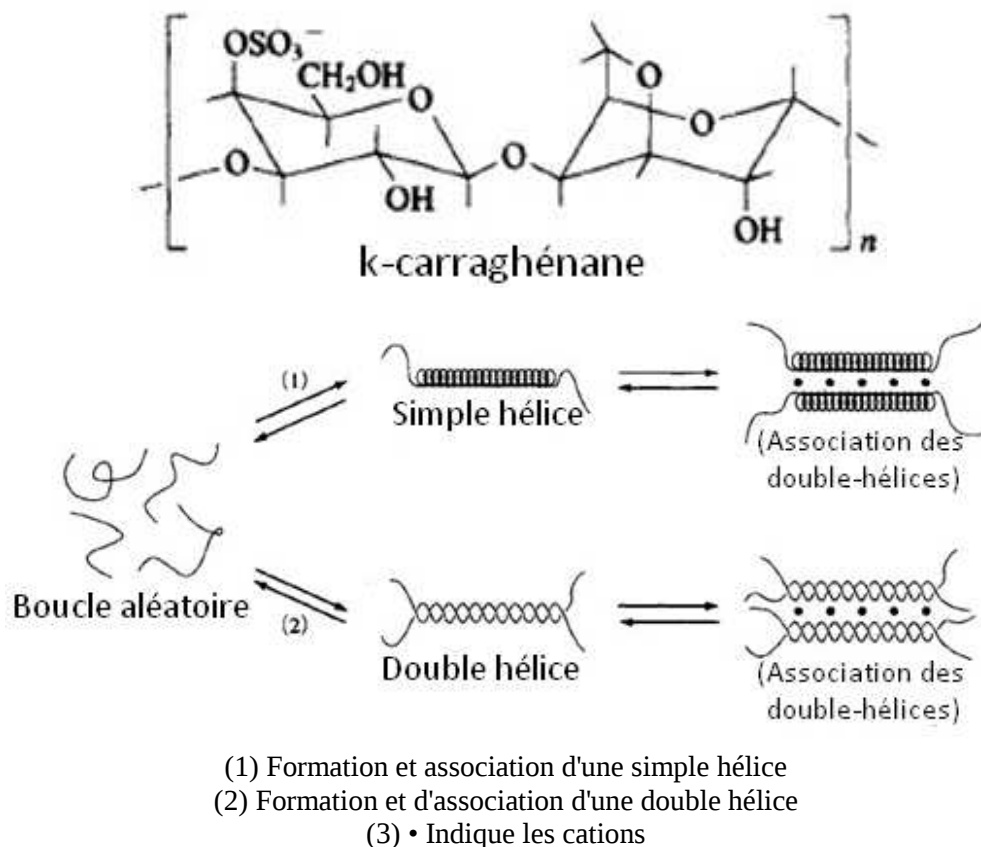
Un autre mécanisme proposé est la double hélice, qui consiste à la formation d'un gel à partir d'une seule hélice de la chaîne. (voir figure 10).

En outre, le module du gel augmente significativement par les ions potassium ou césium. Ceci est dû à la diminution de la répulsion statique du groupe sulfate par les ions qui pénètrent dans les molécules de carraghénane [77].

L'amidon, fabriqué à partir de l'amylose et l'amylopectine, se dissout pour former un liquide visqueux à 60-70 ° C, et gèle à température ambiante.

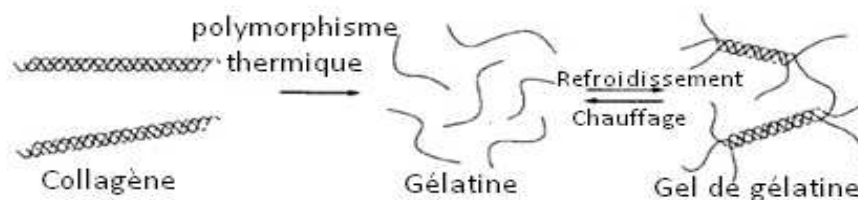
Le collagène et la gélatine sont des protéines réticulées par des liaisons hydrogène.

Le collagène existe dans les os, le cartilage, les tendons, la peau et des écailles de poisson, c'est une protéine fibreuse qui forme des hélices en trois polypeptides. Elle a une excellente biocompatibilité et utilisée dans les produits cosmétiques, comme matériel médical, dans les substrats de culture, et dans l'emballage alimentaire, La gélatine est un collagène faite de molécules séparées de façon



**Figure 10 :** La structure chimique et le mécanisme de formation de réticulation de carraghénane de type K-

irréversible et elle a un poids moléculaire de 100 000. [78] Quand une solution de gélatine/eau est refroidie, elle se gélifie à environ 25 ° C. Par le fait que les groupes NH et CO dans la liaison hydrogène de polypeptides, reproduisent partiellement du tropocollagène, et forment une structure de réticulation (voir figure 11). Cependant, le gel obtenu présente aisément une transition sol-gel avec des changements de température et de solvant, et il est mécaniquement faible. [79]



**Figure 11 :** *Polymorphisme thermique du collagène et formation de la gélatine.*

### **3.2.2 Réticulation par des liaisons de coordination**

Les hydrocolloïdes tels que le sel de l'acide alginique [80], la pectine [81], et le mannane Konyak [82] deviennent des gels avec l'addition d'ions métalliques divalents. Par exemple, en ajoutant goutte à goutte une solution d'acide alginique de sodium dans une solution de sel de calcium, un gel se forme facilement. Cela est due à la formation de réticulations prenant la forme d'une "boîte à œufs" par le groupe carboxylique de l'acide alginique incorporant l'ion calcium, en éliminant les ions calcium avec un agent chélateur comme l'éthylène diamine tétra-acétate, le gel retourne à l'état sol. Ce processus se déroule de façon réversible.[83]

### **3.2.3 Réticulation par des liaisons hydrophobes**

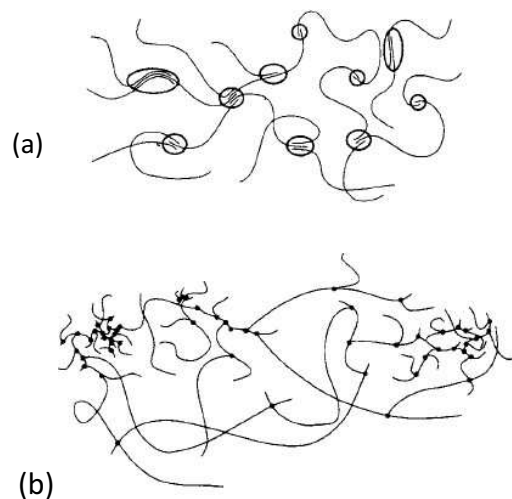
Une solution aqueuse de méthyle cellulose et hydroxypropyl cellulose se gélifie par chauffage. La viscosité de la solution atteint un maximum, avec l'introduction de plusieurs chaînes latérales alkyle ayant 6, 12 et 16 atomes de carbone sur l'hydroxyéthylcellulose. La concentration optimale de la chaîne latérale de l'alkyle diminue avec l'augmentation de la longueur[85]. Ceci est dû à la réticulation par formation de micelles en raison de l'agrégation des chaînes latérales hydrophobes, ici le moteur de liaison hydrophobe est le changement positif d'entropie accompagnant la libération de molécules d'eau qui sont limitées par les chaînes latérales hydrophobes de l'alkyle. Donc il s'agit d'une structure de réticulation unique pour les hydrogels. [84]

## **CHAPITRE II : STRUCTURE DES GELS**

Il n'est pas aisé de définir précisément la structure des gels. Ainsi, la description des agrégats formés lors de l'étape d'agrégation n'est pas un simple problème car les géométries qui apparaissent sont des structures irrégulières difficiles à caractériser quantitativement. Une description opérationnelle en terme de géométrie euclidienne n'est de plus pas possible. C'est pourquoi le concept de fractalité peut être utilisé dans ce cas. Cependant il est nécessaire de faire face au différents modèles définissant la structure des gels.

## I - Le modèle classique de la structure du gel

Premièrement, la théorie a été élaborée par le modèle de Flory et Stockmayer et elle a concerné le gel formé par liaisons covalentes [86]. Dans ce modèle, des unités structurales multifonctionnelles (les monomères) réagissent de façon consécutive et poussent comme des branches d'arbres. Lorsque les branches remplissent tout l'espace, une gélification est obtenue [86]:



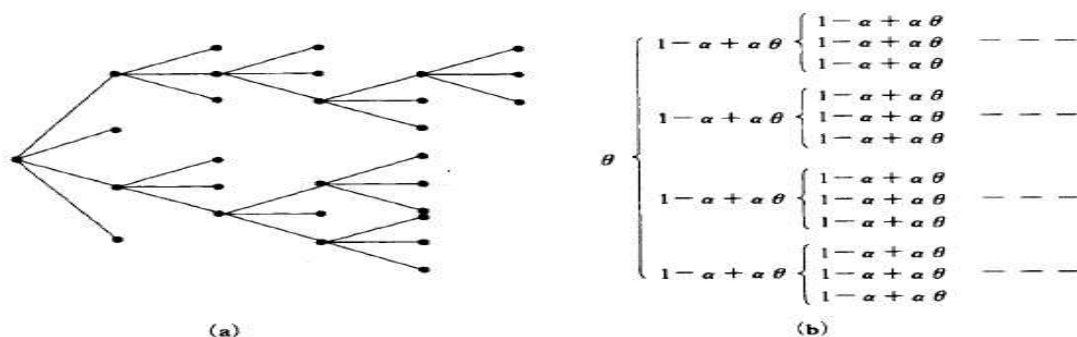
Dans le gel physique (a), la partie qui présente des liaisons physiques forme des clusters (grappes) de taille finie

Dans le gel chimique (b), les points de réticulation comportent des parties considérées comme rares et denses

**Figure 12 :** Schéma de deux différentes structures de gels[87]

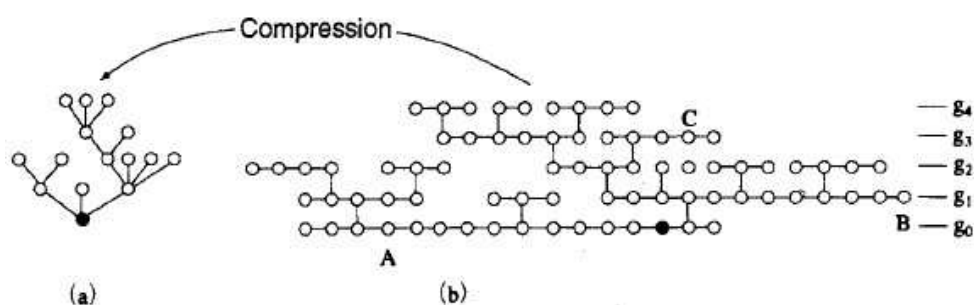
Gordon [88] a proposé à l'aide de la théorie de la cascade de Good [89], une formulation telle que représentée sur la figure 12 qui consiste en des monomères connectés de façon aléatoire par polymérisation par condensation. L'arbre qui exprime la gélification et les équations sont donnés en une variable muette  $\theta$ .

Dans la figure 13, le point de ramification de l'arbre ( $\bullet$ ) correspond à la variable muette  $\theta$  et la probabilité de croissance de l'arbre,  $\alpha$ , est la probabilité de se ramifier davantage. Ceci est la probabilité de réaction du groupe fonctionnel restant du monomère ayant déjà réagi. Cette formulation indique que le système de polymérisation aléatoire par polycondensation forme des gels homogènes qui ne disposent pas d'une structure cyclique intramoléculaire. L'équation de droite de la figure 13 est appelée : des probabilités de liaison, d'un système de polymérisation aléatoire par polycondensation.



**Figure 13 :** Un modèle d'arbre et son processus de probabilité correspondant.

La théorie de la cascade peut aussi être facilement étendue à des systèmes réticulés. La formation de gels réticulés commence d'abord par réticulation d'un polymère linéaire (polymère primaire) par des liaisons covalentes intermoléculaires et ensuite la formation d'un polymère en étoile à quatre branches. Quand la réticulation intermoléculaire par liaison covalente procède, la quantité de ramification augmente, et la gélification a lieu lorsque l'ensemble de l'espace est occupé par une molécule (voir figure 13).



**Figure 14 :** Compression d'un modèle de branche en un modèle d'arbre

Le modèle qui ne contient pas de groupes cycliques dans une molécule est appelé le modèle classique, et même si il a été critiqué comme étant trop simpliste pour décrire le processus de gélification, il peut définir le point de gel précisément. En outre, si les valeurs statistiques du système avant et après le point de gel (fraction de gel, le degré de polymérisation moyen, rayon moyen de giration, etc.) sont normalisées par la distance entre le point de gel, les systèmes réels peuvent être expliqués de façon satisfaisante. Aussi, le point de gel est déterminé par le point où le poids moléculaire moyen devient infinie, et correspond au point où la fraction de gel commence à augmenter à partir de 0. Après que le point de gel soit déterminé, la réaction procède et la fraction de gel augmente (fraction de sol diminue).

Dans le modèle classique de Flory-Stockmayer (modèle FS), la structure cyclique n'est pas prise en compte. Cependant, dans les systèmes de réactions réels, les réticulations intramoléculaire et intermoléculaire se produisent compétitivement. Dans un cas extrême, la gélification ne se produira pas lorsque la réticulation intramoléculaire domine. Parce que la réticulation intramoléculaire ne contribue pas à la gélification.

La réticulation intramoléculaire est plus prononcée dans une solution diluée. La substitution provoque également un décalage du point de gel. Il est aussi possible que si l'un des groupes multifonctionnels réagit, les réactivités des autres groupes changent.

Comme la réactivité augmente (diminue), le point de gel augmente aussi (diminue). Toutefois, dans la mesure où le modèle de FS est concerné, seul le point de gel change, et même si les effets de la réticulation intramoléculaire et de la substitution sont pris en compte, la structure de gels ne changera pas fondamentalement.

## II - La géométrie fractale

La notion de fractale a été définie par Mandelbrot[90] dans les années 1970 pour rendre compte de formes rencontrées dans la nature et qui ne peuvent être décrites par la géométrie euclidienne.

Les structures décrites par les fractales sont avant tout caractérisées par leur autosimilarité : chacune de leurs parties, quelles que soient leurs dimensions, est semblable au tout. Les objets fractals se ressemblent à toutes les échelles. On parle alors d'invariance par changement d'échelle ou de similitude interne. Une autre propriété est la suivante :

Si l'on évalue la masse contenue dans une sphère de rayon  $R$  centrée sur un point de l'objet, alors cette masse varie comme  $R^D$  :  $M(R) \propto R^D$ , où  $D$  est la dimension fractale en volume qui dans le cas général est comprise entre 1 et 3.

La dimension fractale donne des informations sur la répartition moyenne de la masse d'un objet dans l'espace mais elle ne donne aucune information sur ses différentes interconnexions. Certaines fractales peuvent avoir la même dimension alors que la distribution de matière ne se fait pas de la même façon. Pour des agrégats, le comportement fractal n'existera que dans certaines limites de longueur, grandes devant la taille des particules élémentaires mais petites devant l'agrégat lui-même.

## III - Les modèles d'agrégation

De nombreux modèles mathématiques ont été élaborés pour représenter la croissance de particules polymériques. Ils peuvent être scindés en deux groupes : agrégation de type particule-amas ou de type amas-amas.

### 3.1 - Agrégation particule-amas

Witten et Sander[91] ont proposé en 1981 le premier modèle d'agrégation particule-amas dont l'étape limitante est la diffusion des particules élémentaires : modèle DLA (Diffusion Limited Aggregation). Dans ce modèle, à partir d'une collection de particules élémentaires réparties aléatoirement, on choisit une particule que l'on nomme germe. Les autres particules sont animées d'un mouvement aléatoire et se collent de manière irréversible au germe

lorsqu'elles le rencontrent. Sous ces hypothèses et dans le cas d'un système tridimensionnel, on assiste à la formation d'un agrégat fractal dont la dimension fractale est de 2.5.

Une variante de ce modèle, le mécanisme d'agrégation particule-amas limité par la réactivité (RLPCA : Reaction Limited Particles Clusters Aggregation), ajoute au modèle DLA une probabilité de collage  $p$  (avec  $1 > p > 0$ ) entre la particule élémentaire venant au contact et le germe en croissance. L'objet obtenu est un agrégat dense en trois dimensions mais dont la surface est une fractale auto-affine.

### **3.2 - Agrégation amas-amas**

Le modèle de Witten et Sander fut l'un des premiers modèles numériques à être capable de rendre compte de façon simple des phénomènes aléatoires irréversibles. A ce titre il a connu beaucoup de succès. Cependant, ce modèle admet tout de même de nombreuses limites. En particulier dans le modèle DLA il est fait abstraction du fait que les particules peuvent non seulement se coller à l'agrégat en croissance mais aussi se coller entre elles et ainsi former de nouveaux agrégats. Les amas (ou agrégats) diffusent alors dans l'espace et se collent entre eux. Dans ce modèle dit amas-amas, tous les agrégats sont en mouvement et se collent lors de leur rencontre.

Dans le modèle DLCA (Diffusion Limited Cluster Aggregation) ou agrégation amas-amas est limitée par la diffusion, les particules sont initialement dispersées au hasard dans l'espace. L'agrégation se fait alors par collage de particules pour former des agrégats à deux particules. Ces derniers vont ensuite se coller à d'autres amas ou particules pour former des amas plus gros. Sous ces hypothèses et dans le cas d'un système tridimensionnel, on assiste à la formation d'un agrégat fractal dont la dimension fractale est de 1.8.

De même que pour le modèle DLA, une variante du modèle DLCA limite la probabilité de collage des particules et des amas. On obtient alors le régime d'agrégation limité par la réaction, RLCA (Reaction Limited Clusters Aggregation). Ce modèle conduit également à la formation d'agrégats fractals dont la dimension fractale est de 2.05 en trois dimensions. La structure fractale des agrégats produits par ces mécanismes d'agrégation permet de comprendre comment le gel final, dont le squelette solide n'occupe qu'une fraction assez

modeste du volume total, est rigide et peut emprisonner le solvant. La gélification intervient au moment où les amas qui occupent un volume de plus en plus grand, mais aussi de plus en plus lacunaire, viennent s'interpénétrer et se lier ensemble par un mécanisme de type percolation. On observe alors une modification spectaculaire des propriétés rhéologiques : le système, qui se présentait alors comme un liquide, cesse de couler quand on le renverse. C'est la transition sol-gel.[92]

## **IV - structure des gels obtenus par le procédé sol-gel [93]**

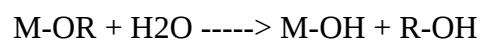
### **4.1 - Aspects chimiques de la polymérisation sol-gel par voie métallo-organique**

L'élaboration de réseaux d'oxydes (oxo- ou hydroxo-polymères), par procédé sol-gel, se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir de précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques :  $M(OR)_n$  où M est un métal de degré d'oxydation n (par exemple : Si, Ti, Zr, Al, Sn<) et OR un groupement alcoxyde correspondant à un alcool déprotonné.

Cette polymérisation se déroule en deux étapes : l'hydrolyse et la condensation. L'hydrolyse et la condensation d'alcoxydes métalliques sont équivalentes à une substitution nucléophile des ligands alcoxy par des espèces hydroxylées XOH.



#### **(1) Réaction d'hydrolyse (cas où X=H)**

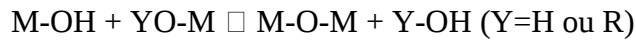


Elle a pour but d'engendrer des fonctions réactives M-OH, il s'agit de la conversion de fonctions alcoxy en fonctions hydroxy. La solution ainsi obtenue est appelée sol.

#### **(2) Réaction de condensation (cas où X=M)**

Elle consiste en la conversion des fonctions hydroxy (ou plus rarement alcoxy) en espèces M-O-M. Cela correspond à la formation du réseau macromoléculaire minéral qui peut alors se

faire via des réactions de polycondensation (formation de ponts oxo par réactions d'oxolation) avec élimination d'eau ou d'alcool :



Il s'agit d'une oxolation. La liaison entre atomes est assurée par un pont oxo (-O-).

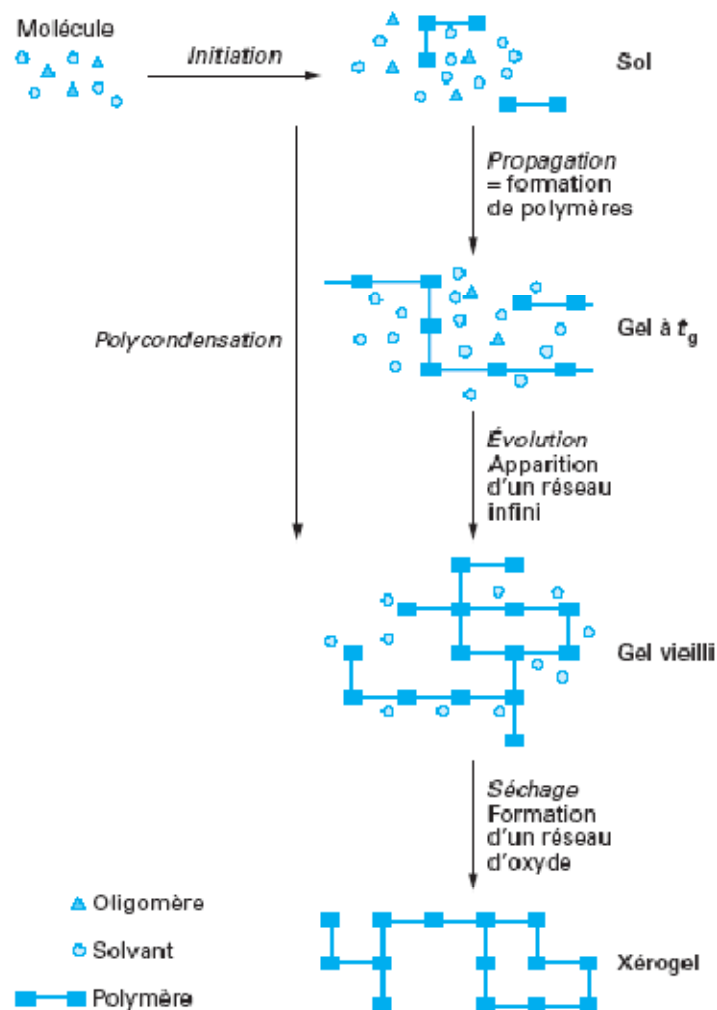
### (3) Cas des alcoxydes de silicium

Les alcoxydes de silicium réagissent très lentement avec l'eau, et sont d'ailleurs indéfiniment stables en l'absence d'eau. C'est pourquoi, la synthèse de gels de silice requiert une étape d'hydrolyse. Les précurseurs commerciaux les plus répandus sont les tétraméthoxy- et tétraéthoxysilanes (en abrégé TMOS et TEOS respectivement). Les alcoxydes de silicium étant non miscibles à l'eau, on utilise un co-solvant (généralement l'alcool parent) pour effectuer la réaction. L'étape d'hydrolyse étant très lente avec l'eau pure, on ajoute toujours un catalyseur, qui peut être un acide ou une base. Ces deux types de catalyseurs conduisent à deux types de gels très différents.

Dans le cas, par exemple, de la synthèse d'un verre de silice, on utilise un alcoxyde de silicium  $Si-(OR)_4$ .

- Hydrolyse :  $Si-OR + H_2O \Rightarrow Si-OH + ROH$  (par ex.  $Si(OC_2H_5)_4 + 4 H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4 C_2H_5OH$ )

- Condensation :  $Si-OH + RO-Si \Rightarrow Si-O-Si + ROH$  ou  $Si-OH + HO-Si \Rightarrow Si-O-Si + H_2O$



**Figure15 :** Description schématique du processus de polymérisation sol-gel

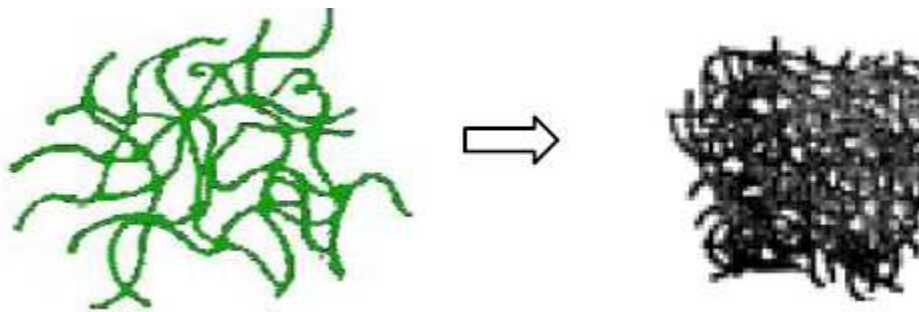
## **4.2 - Gélification et structure des gels obtenus**

Ces réactions conduisent à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-O-M (ou M-OH-M) et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui n'ont pas réagi. La phase « gel » dans le procédé sol-gel est définie et caractérisée par un « squelette » solide en 3D inclus dans une phase liquide. La phase solide est typiquement un sol polymérique condensé où les particules se sont enchevêtrées pour former un réseau tridimensionnel. Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante. Les paramètres influençant les réactions

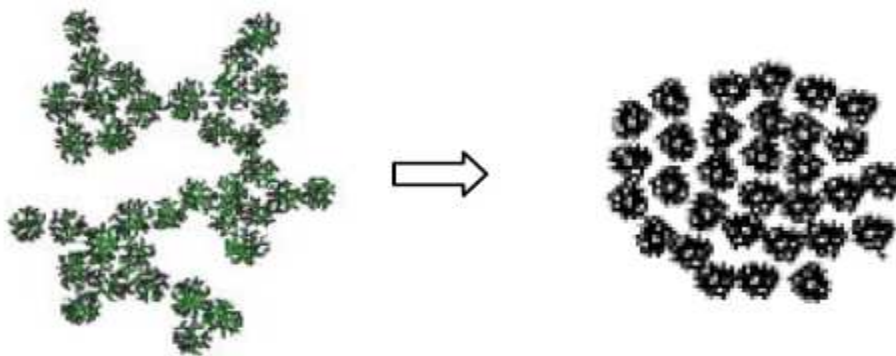
sont la température, le pH, la nature du précurseur et du solvant et les concentrations des réactifs. Cependant, les plus significatifs sont le pH et le rapport  $[H_2O]/[M]$ .

### **4.3 - Influence du pH**

Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte.



Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters).



Par exemple, l'hydrolyse de la silice, selon qu'elle a lieu en milieu acide ou basique, donne des produits totalement différents. En milieu acide, on obtient une structure polymérique en chaîne qui conduit à des films denses, tandis qu'en milieu basique on forme des particules colloïdales qui donnent des films poreux.

#### **4.4 - Vieillissement des gels**

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. 3 processus peuvent se produire :

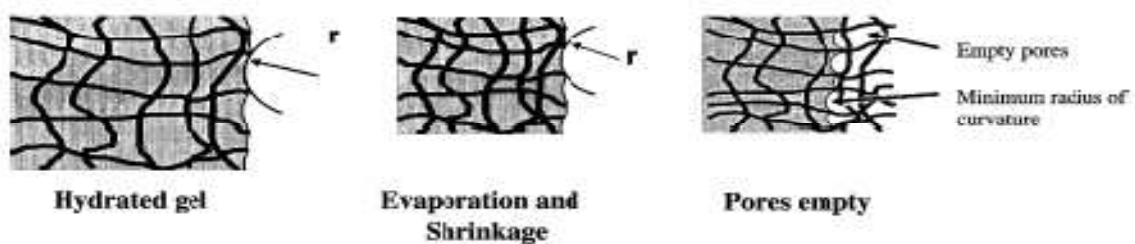
- la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons)
- le mûrissement (processus de dissolution et de reprécipitation)
- la transformation de phase ou synérèse

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus ou moins dense sans solvant.

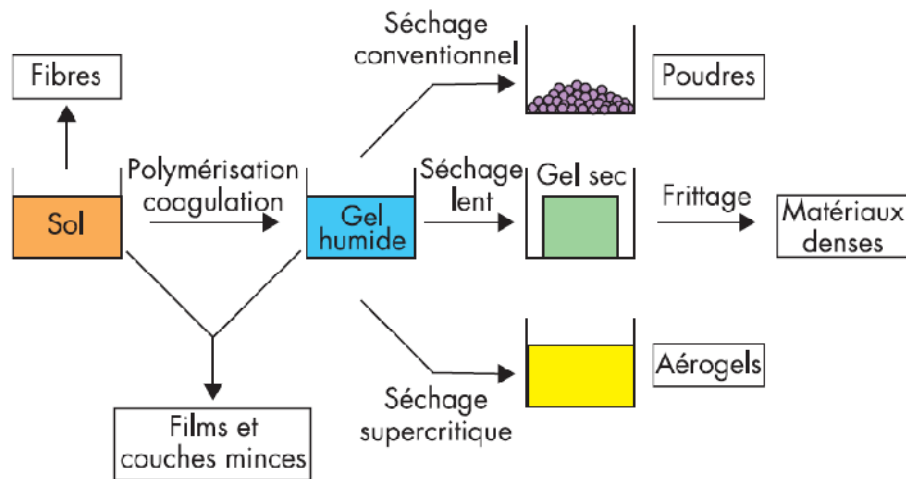
#### **4.5 - Séchage des gels**

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.



Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :



**Figure 16 : Types de séchage**

-xérogel : séchage classique (évaporation normale) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10% .

L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue une étape délicate. Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel. La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

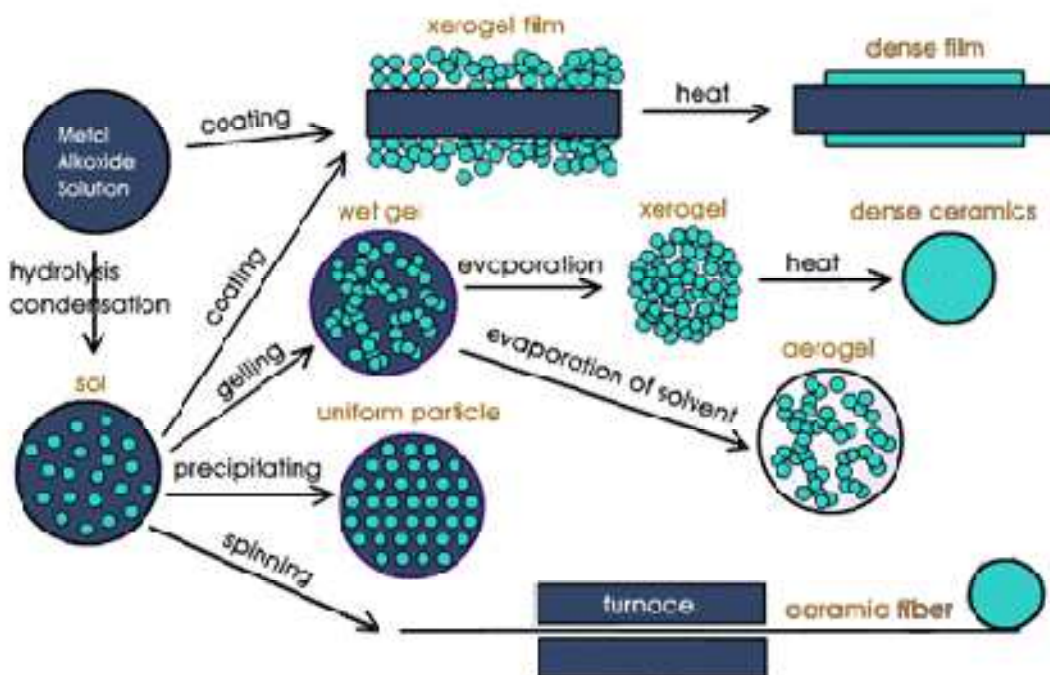
-aérogel : séchage en conditions critiques (dans une autoclave sous pression élevée) n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume. L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification. On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage du " sol " au " gel ", dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation.



**Figure 17 :** *Structure d'un aérogel*

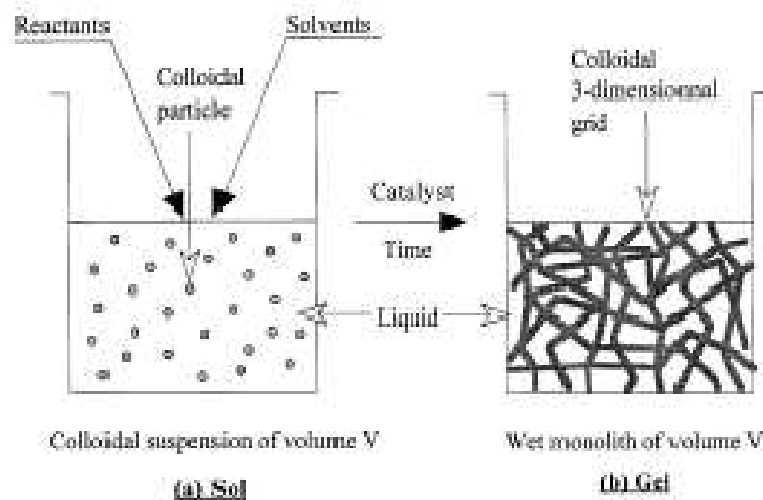
Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels.

Si le sol-gel permet d'obtenir des matériaux de grandes pureté et homogénéité à compositions variées, voire exotiques, la voie liquide d'élaboration autorise également une mise en forme très diversifiée. À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces :



#### **4.6 - Aspect chimiques de la polymérisation sol-gel par voie inorganique**

Lors de la synthèse par voie inorganique, des particules colloïdales de solides indépendantes sont souvent formées dans la 1ère étape du procédé. Cela mène alors à un sol. Chaque particule colloïdale possède une structure interne d'enchevêtrements plus ou moins denses. Dans la 2ème étape, ces particules vont se lier entre elles afin de former un réseau tridimensionnel de structure ouverte. Cela mène alors au gel. Selon le mode de séchage, ce procédé peut amener à la formation de matériaux très denses que sont les céramiques.



**Figure 18 : Le passage sol-gel**

## **CHAPITRE III : LES FONCTIONS DES GELS**

## I - Absorption d'eau[94]

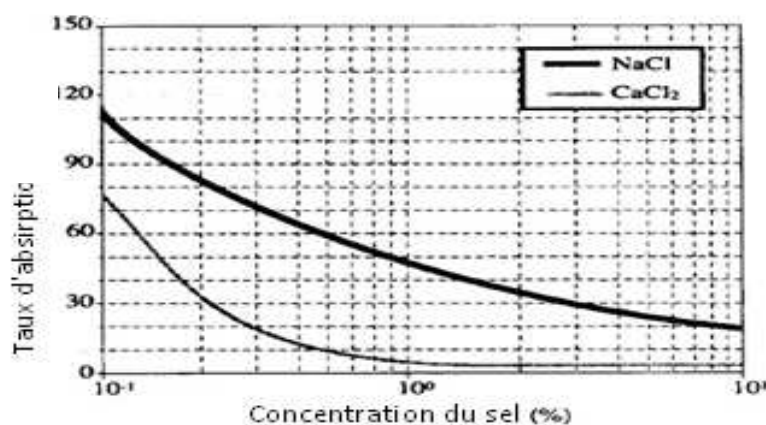
### 1.1 - La superabsorbance

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

Ils se présentent sous la forme d'une poudre blanche dont chaque particule est un enchevêtrement de chaînes macromoléculaires qui sont reliées entre elles par des ponts. Chaque maillon de la chaîne est fortement hydrophile. Replié sur lui-même à l'état sec, le réseau se déploie en présence d'eau ou de solution aqueuse, le grain gonfle et forme un gel translucide, plusieurs dizaines ou plusieurs centaines de fois plus volumineux que le grain sec d'origine.

L'absorption d'eau des polymères superabsorbants de type acide polyacrylique diffère généralement en fonction des propriétés chimiques du produit absorbant, c'est à dire le type et la concentration d'ions dans le produit absorbant, et la présence d'un solvant organique hydrophile dans la solution aqueuse.

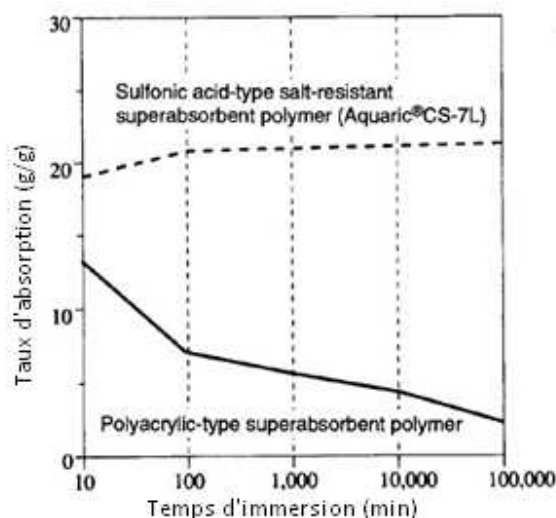
La figure 19 montre le changement du taux d'absorption dans les solutions aqueuses d'ions métalliques mono et polyvalents en utilisant la méthode du sachet de thé. La relation entre l'ion monovalent et le taux d'absorption est simple.



**Figure 19 :** Le taux d'absorption de la solution aqueuse d'électrolytes (méthode du sachet de thé, 30 min d'immersion).

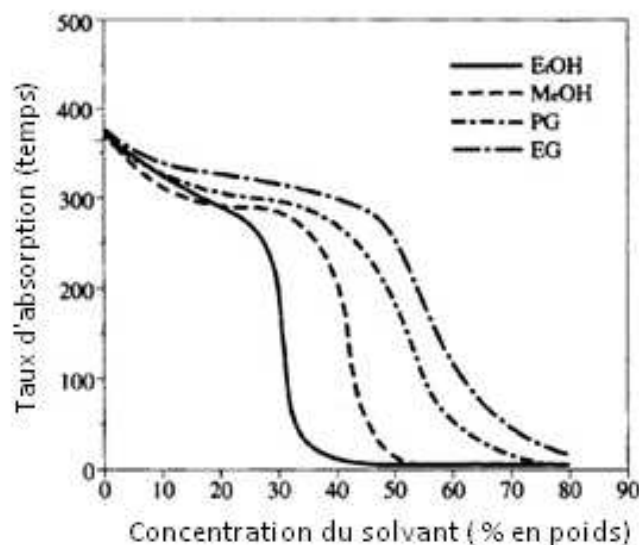
Cependant, quand une petite quantité d'ions métalliques multivalents est présente, le polymère absorbe premièrement le liquide jusqu'à saturation et gonflement, ensuite il se rétrécit progressivement. Cela est dû à la formation progressive de réticulations ioniques qui relient les groupes carboxyliques par des ions métalliques multivalents après l'absorption de la solution. Cela conduit à une augmentation globale de la densité de réticulation.

La figure 20 montre l'évolution en fonction du temps du taux d'absorption.



**Figure 20 :** Le changement en fonction du temps du taux d'absorption (dans l'eau de mer simulée).

La figure 21 indique le changement du taux d'absorption en fonction de la composition du mélange du solvant organique hydrophile et de l'eau.



**Figure 21 :** *Le taux d'absorption dans un mélange de solvant organique hydrophile et d'eau.*

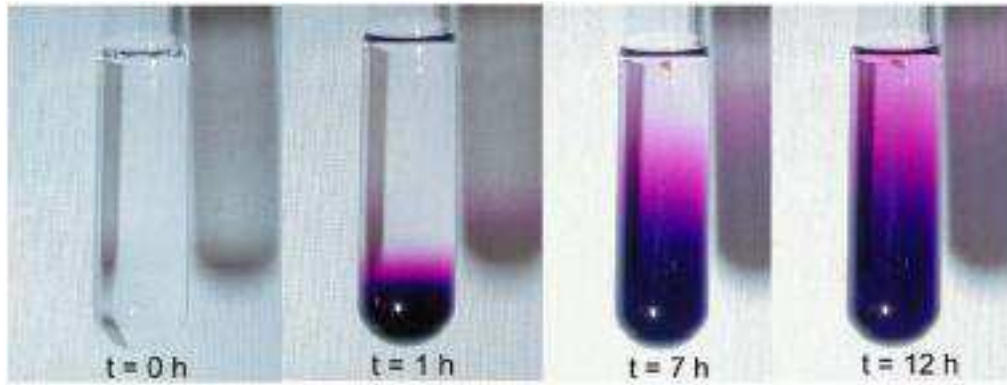
Comme on le voit sur la figure, en présence d'un alcool, un brusque changement du taux d'absorption et une transition de phase sont observés à une certaine concentration du mélange. L'absorption de l'eau est remarquablement différente en raison des différences des propriétés des produits absorbés, cette approche est utilisée pour modifier l'absorption d'eau, en fonction de l'application et les conditions d'utilisation.

Ainsi donc, il existe des cas pour lesquels le type de polymère primaire est plus important que la densité de réticulation.

## **II - DIFFUSION[95]**

### **2.1 - Phénomène de diffusion : généralités**

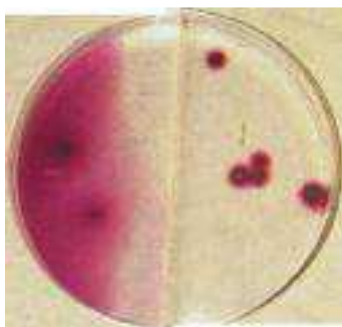
Un exemple expérimental bien connu consiste à verser des cristaux de permanganate de potassium dans un récipient rempli d'eau. Le permanganate se dissout, dans un premier temps en formant, à la proximité du cristal, une solution violet sombre. Puis, il est possible de suivre la diffusion du permanganate dans l'eau par la progression de la zone violette en solution (Figure 22).



**Figure 22 :** Visualisation du phénomène de diffusion du permanganate de potassium dans l'eau[96]

Considérons le cas général d'une solution de molécules. Si, à un certain instant, par suite d'une perturbation extérieure ou d'une fluctuation quelconque, la proportion de soluté n'est pas parfaitement uniforme dans l'espace de la solution, un flux de molécules non nul apparaît qui tend à rétablir l'uniformité des concentrations. Il s'agit d'une observation macroscopique du phénomène de diffusion.

La rapidité à laquelle le système rétablit l'homogénéité des concentrations est fonction de plusieurs paramètres parmi lesquels le type de milieu dans lequel le soluté va diffuser. Une illustration de cette dépendance au milieu est donnée par la figure 23 où du permanganate de potassium a été déposé au même instant dans deux milieux différents : de l'eau sur la partie gauche et un gel d'agar sur la droite. Il apparaît que la diffusion a été retardée dans le cas du gel.



**Figure 23 :** Comparatif de diffusion du  $\text{KMnO}_4$  à gauche dans de l'eau, à droite dans un gel d'Agar[97].

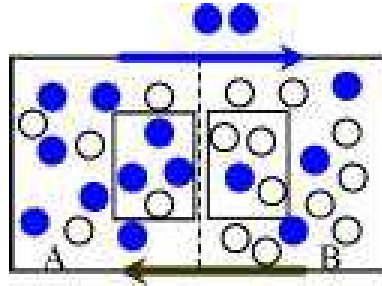
Enfin, le type de soluté influence lui aussi la vitesse de diffusion. Le Tableau III donne les ordres de grandeur des vitesses de diffusion dans divers milieux.

**Tableau III :** Valeur de progression du front de diffusion dans différents milieux [98].

| Temps   | $\text{H}_2\text{O}/\text{Air}$ | $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ | $\text{H}_2/\text{Fer}$ |
|---------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| seconde | 300 $\mu\text{m}$               | 4 $\mu\text{m}$                  | 1 $\mu\text{m}$         |
| minute  | 4 cm                            | 30 $\mu\text{m}$                 | 6 $\mu\text{m}$         |
| heure   | 30 cm                           | 300 $\mu\text{m}$                | 50 $\mu\text{m}$        |

Intéressons-nous, après ces observations macroscopiques, à leur origine moléculaire. Le phénomène de diffusion est, en effet, dû aux mouvements moléculaires des espèces. Or, les mouvements au hasard de molécules supposent que celles-ci n'ont pas de direction préférentielle de déplacement et on a vu que le phénomène diffusif était lié à l'établissement d'un flux dans le sens opposé au gradient de concentration. Ces deux phénomènes a priori antagonistes peuvent être réconciliés si on considère une section séparant deux fines zones A et B de volume identique (voir figure 24). Bien qu'on ne puisse pas dire quelle molécule va bouger et dans quelle direction pendant un intervalle de temps donné, on peut

affirmer, qu'en moyenne, une fraction des molécules de A va traverser cette frontière artificielle et qu'une même fraction de molécules de B va, elle aussi traverser en sens inverse, dans le même intervalle. Par conséquent, si un des éléments (A, par exemple) est plus riche en soluté que l'autre, il y aura un flux net de celui-ci de la zone la plus concentrée vers la zone la plus pauvre en soluté, résultant des mouvements moléculaires aléatoires.



**Figure 24 :** Représentation schématisée du mouvement brownien lors d'un processus de diffusion.

Les flèches caractérisent le flux global de chacune des espèces lorsqu'on considère que 4 molécules sont échangées entre les deux compartiments.

Dans cette partie, le traitement des phénomènes de diffusion par la loi de Fick sera présenté.

## **2.2 - Approche de la diffusion par Fick**

Les travaux les plus anciens dans le domaine de la diffusion remontent aux années 1830 où Thomas Graham démontra expérimentalement que le flux de matière causé par la diffusion était proportionnel au gradient de concentration dans le milieu.

Quelques années plus tard, Fick a permis une seconde grande avancée dans le domaine en découvrant l'analogie entre diffusion et conduction thermique. En d'autres termes, il s'est proposé de traiter la diffusion sur les mêmes bases mathématiques que les lois de Fourier.

L'hypothèse sur laquelle reposent les lois mathématiques relatives à la diffusion dans des milieux isotropes est une proportionnalité entre flux du soluté par unité de surface et gradient de concentration normal à la section définissant les deux régions considérées. L'expression du flux molaire  $N_A$  dans le cas d'un mélange binaire de A et B est :

$$N_A = -D \frac{\partial C_A}{\partial x} + x_a (N_A + N_B)$$

Où:

$N_A$  est le flux (mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>) de A vers B :  $N_A = C_A u$

$x_a$  est la fraction molaire de A

$C_A$  est la concentration en soluté (mol.m<sup>-3</sup>)

$u$  est la vitesse de déplacement globale dans le référentiel (m.s<sup>-1</sup>)

Le premier terme du membre de droite que nous noterons  $F$  par la suite est le flux de soluté attribuable à la diffusion moléculaire (de Fick) tandis que le second est lié au mouvement d'ensemble de convection.

Dans le cas de la diffusion de Fick, on suppose que  $F = N_A$  d'où:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Ceci est vérifié à la condition que la contre diffusion soit équimolaire :

$$N_A = N_B$$

$F$  est le flux de soluté par unité de surface (mol.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>),

$C$  la concentration en soluté (mol.m<sup>-3</sup>),

$D$  est le coefficient de diffusion (m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) de l'espèce diffusante,

$x$  la coordonnée d'espace normale à la section (m) ou longueur de diffusion.

Lorsque le composé B est immobile, seul un flux net de A est observé.

Pour:

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Le signe négatif est lié au fait que le flux de matière s'établit dans le sens opposé au gradient de concentration. Cette relation est valable en l'absence de convection, dans un milieu isotrope homogène pour lequel la structure et les propriétés diffusionnelles sont constantes

dans l'environnement proche et dans des conditions isothermes et isobares. Dans les cas favorables (par exemple, milieu fortement dilué), le coefficient de diffusion peut être considéré comme indépendant de la concentration.

Comme Fourier pour la conduction, Fick a également défini une équation de conservation que l'on peut retrouver à partir de l'expression du flux. Soit, en coordonnées sphériques :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left( D r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( D \sin \theta \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{D}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 C}{\partial \phi^2} \right\}$$

Si la diffusion est purement radiale, on retrouve l'équation en une dimension en régime transitoire souvent appelée deuxième loi de Fick [99;100;101] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

Il est important de souligner que le coefficient de diffusion du soluté à dilution infinie, noté  $D_0$ , dépend fortement de la température dans le milieu. A ce titre, l'équation de Stokes Einstein est souvent utilisée pour quantifier la variation du celui-ci avec la température :

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\mu_0 r_H} ;$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann ( $1,3807 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ),

$T$  température absolue (K),

$\mu_0$  viscosité du solvant (Pa.s),

$r_H$  rayon hydrodynamique du soluté (m).

Dans le cas où le soluté diffuse dans un gel et non plus en milieu aqueux, l'équation de Fick peut être adaptée par la définition d'un nouveau coefficient de diffusion, noté  $D$  et caractéristique du couple soluté/gel :

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial r}.$$

Dans ce cas, la concentration en soluté et le flux de matière sont ramenés au volume ou à la

masse de gel.

Ce coefficient traduit l'accroissement du trajet diffusionnel effectif dans le réseau de gel.

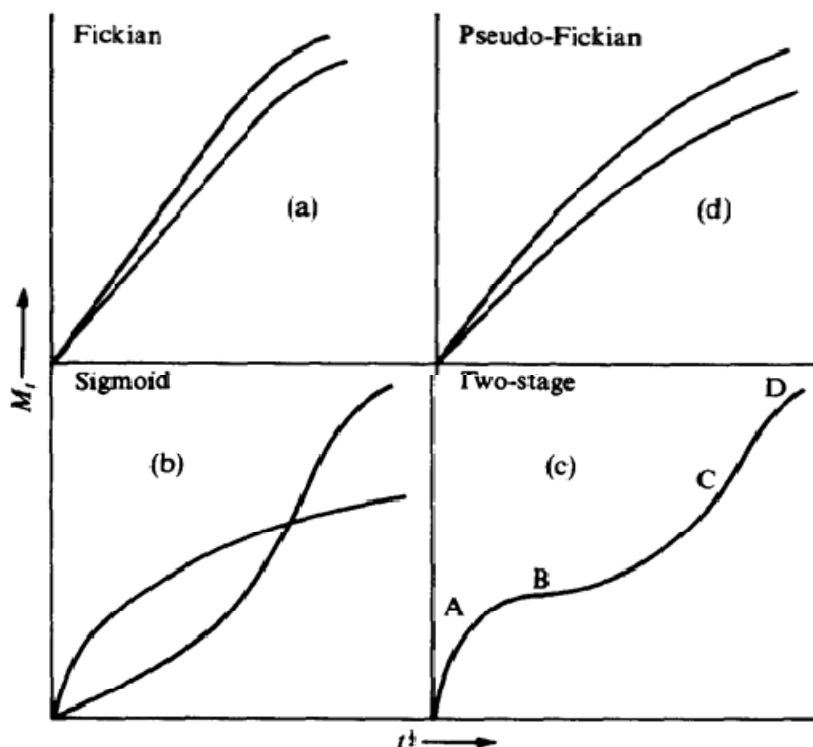
Nombre de modèles se proposent, à cet effet, de prédire les valeurs de ce rapport à partir de données structurales concernant le soluté et la matrice gel. Les paramètres requis dans ce type d'approche sont la taille du soluté (rayon ou diamètre) et concernant le gel, sa porosité (si le gel est assimilé à un milieu poreux) ou une taille de maille, un rayon de fibre (s'il est considéré comme fibreux).

### **2.3 - Diffusion non Fickienne**

Il a été souligné que le domaine d'application de la diffusion de Fick se restreint au cas des gaz et des liquides fortement dilués. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de ces situations, la complexité des phénomènes s'accroît et d'autres approches sont requises pour la modélisation des mécanismes diffusionnels mis en jeu. C'est notamment le cas pour les polymères vitreux lorsque l'espèce diffusante génère un gonflement important de la matrice, se traduisant par des modifications structurales importantes. Finalement, la comparaison des vitesses relatives de diffusion et de relaxation du polymère s'avère utile pour classifier les types de mécanismes de diffusion :

- Cas 1 ou diffusion fickienne quand la vitesse de diffusion est beaucoup plus faible que les mécanismes de relaxation
- Cas 2, c'est l'autre extrême pour laquelle la diffusion est beaucoup plus rapide que la relaxation du système
- Cas 3 ou diffusion anormale ou non-fickienne qui se produit pour des vitesses de diffusion et de relaxation comparables.

De nombreux exemples expérimentaux sont rencontrés dans la littérature. De façon schématique, on peut regrouper les différents types de comportements par la figure 25.



**Figure 25 :** Courbes de sorption désorption non-fickiennes comparées à des courbes vérifiant la loi de Fick [102].

Divers modèles mathématiques ont été développés dans le but de décrire ces situations diffusionnelles. Toutefois, aucun ne permet de décrire avec succès la diversité des observations expérimentales.

### III - Adsorption et séparation

#### 3.1 - Généralités

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions énergétiques

ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbante, il y a absorption.[59]

Une classe particulière de système adsorbant concerne les adsorbants dit microporeux. Ceux-ci possèdent une porosité interne, en quelque sorte repliée, qui peut atteindre de  $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  à  $3000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Ces adsorbants peuvent être assez bien décrits comme un mélange de phase solide et de vide à l'échelle du nanomètre ; ils sont constitués de cavités d'une taille de l'ordre du nanomètre réparties dans une phase solide de telle sorte que l'épaisseur de matière séparant deux cavités est de l'ordre de la taille de celles-ci. La taille nanométrique des cavités est un avantage en ce que les forces d'adsorption sont exaltées par le phénomène de confinement qui permet aux surfaces en regard l'une de l'autre d'exercer conjointement une attraction sur les espèces présentes. Par contre, il est nécessaire de satisfaire une condition de compatibilité de taille entre la molécule à adsorber et le volume accessible. Certains adsorbants ont la surface des pores qui est en plus fonctionnalisée par des groupements hydroxyles permettant la formation de liaisons hydrogène, tandis que d'autres adsorbants possèdent une structure ionique qui conduit à la présence de champ électrique intense dans les pores. [104]

### **3.2 - Les grands types d'adsorbants « physiques » [105]**

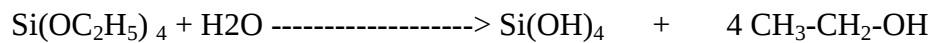
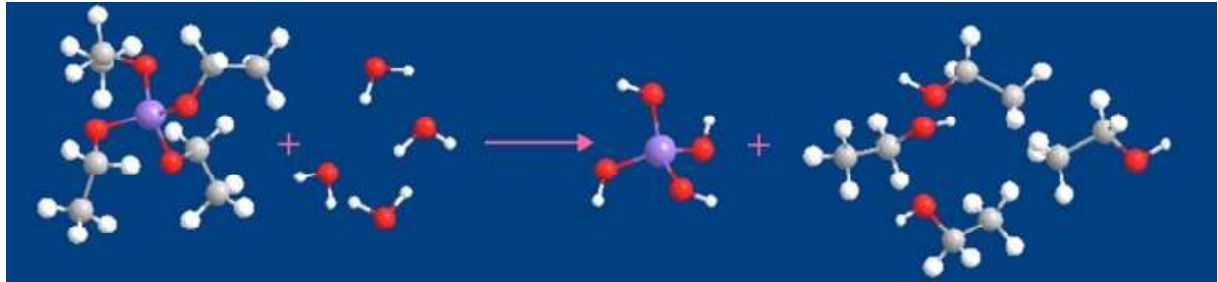
On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les argiles activées, et les gels. Dans notre cas, on s'intéressera surtout à l'utilisation des propriétés de ces derniers dans le phénomène d'adsorption.

Les gels les plus utilisés dans le domaine d'adsorption et de séparation sont les dérivés du carboxyméthyl cellulose comme: le gel d'agarose, le gel de polyacrylamide, le gel de silice. par addition au gel d'amidon. Et on s'intéressera plus spécifiquement au gel de silice par raison de son utilisation très fréquente dans le domaine de séparation.

### 3.3 - Exemple du gel de silice

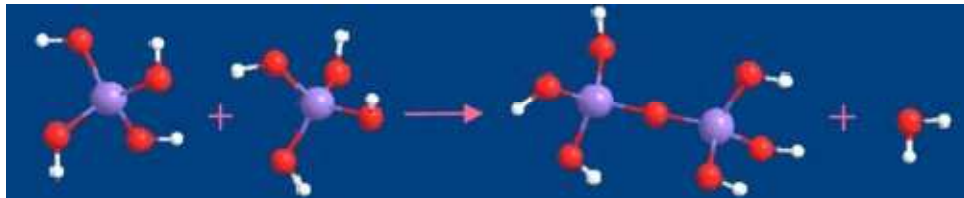
Le gel de silice un polymère inorganique de formule  $\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  avec  $n$  proche de 0, la silice naturelle cristalline étant de formule:  $\text{SiO}_2$ .. La structure est de type tétraédrique avec groupements silanol:  $\text{SiOH}$ . il est très polaire .

La synthèse du gel de silice:

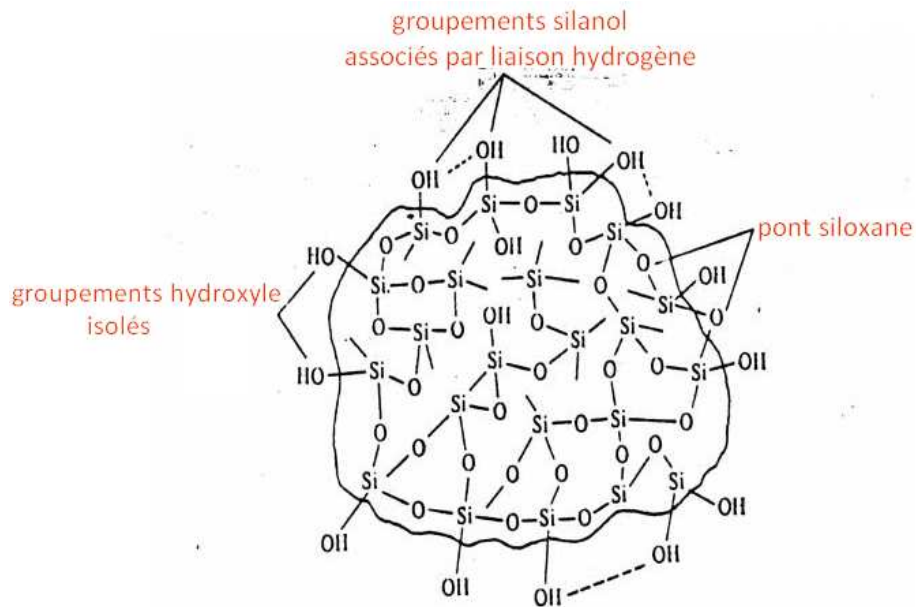


TMOS( tetramethoxysilane)

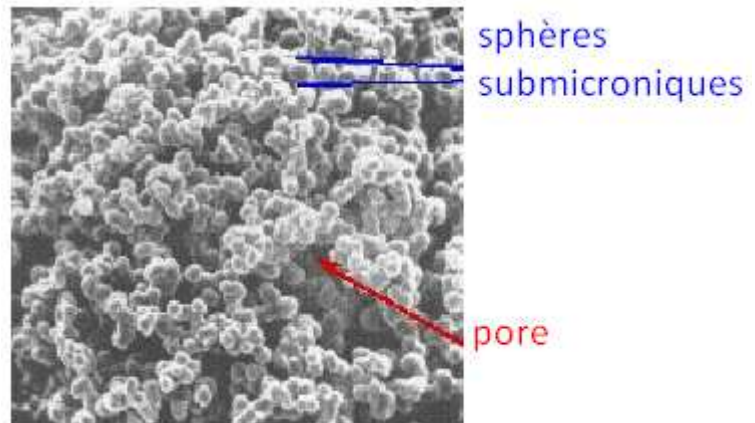
par condensation, il y a formation d'une liaison siloxane:



et par polycondensation, d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Un tétraèdre est lié à d'autres. Il existe donc une formule chimique "moyenne"  $\text{SiO}_2$  . C'est une structure tétraédrique de type  $\text{SiO}_4$  mais avec fonctions silanol. Par séchage, la taille des particules diminue. Il y a formation de microsphères poreuses.

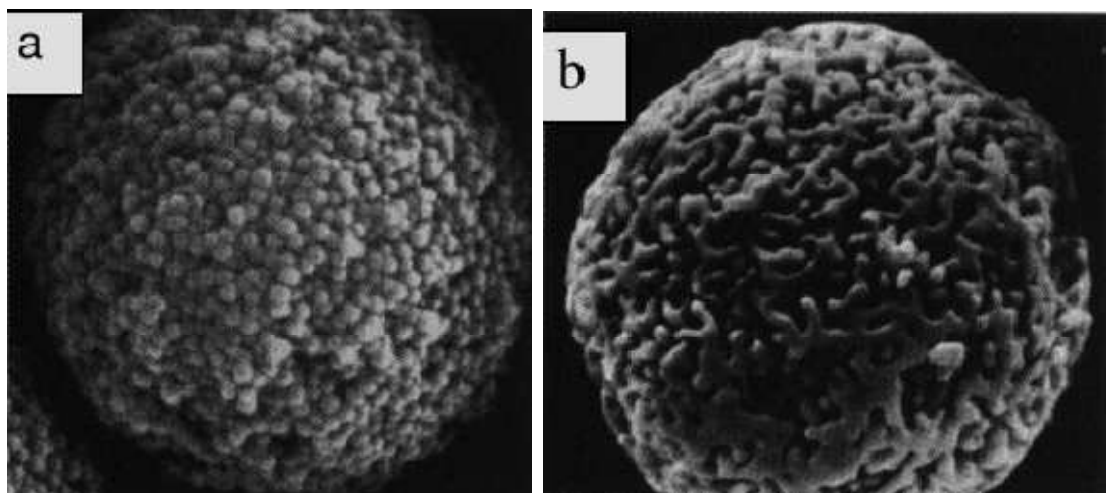


**Figure 26 :** Particule de gel de silice.



**Figure 27 :** Microsphère poreuse

Le gel de silice comporte des pores de différentes dimensions.



**Figure 28 :** Photographies de gels de silice obtenues par microscopie électronique à balayage.

a) Les particules sont homogènes; la porosité est de 50% et le diamètre des pores est de 10nm; la surface de contact (surface spécifique) est de 150 m<sup>2</sup>/g. (porosité=Volume vide/ V<sub>total</sub>)

b) Le xérogel a une porosité de 70%; sa surface de contact est de 300 m<sup>2</sup>/g et ses pores ont un diamètre de 10nm.

Le gel de silice est hydrophile. Ses caractéristiques évoluent dans le temps, ce qui conduit à un manque de reproductibilité. Pour diminuer sa polarité, il est souvent rendu hydrophobe par fixation par liaison chimique de molécules organiques sur les fonctions silanol.

La séparation dans ce cas met alors en jeu des coefficients de partage et non des coefficients d'adsorption. Ces phases greffées dont la polarité est ajustable, sont utilisées surtout dans la chromatographie liquide-phase greffée .

## **IV - Libération contrôlée**

### **4.1 - Changement de gonflement et ses effets sur la libération des médicaments**

La libération contrôlée qui utilise les gels est fortement influencée par le degré de gonflement des gels. Par conséquent, lorsque le taux de délivrance de médicament est discuté, il est important de préciser la relation entre le degré de gonflement et la diffusion de la drogue. À cet égard, Yasuda et al. ont proposé la théorie du volume libre [106]. Ils ont

appliqué le concept de diffusion de dissolution, qui a été établi pour le phénomène de diffusion de systèmes polymère-gaz en combinaison avec le concept du volume libre [107] à des membranes de gel gonflé.

Quand un soluté passe à travers une membrane, ils ont estimé que la probabilité de trouver un espace (volume libre) est plus grande que le volume de soluté et ils ont corrélié le phénomène de diffusion et le volume libre à l'intérieur de la membrane de gel.

La diffusion du soluté à l'intérieur de la membrane est expliqué comme suit:

- (1) les chaînes de polymères et les solvants sont mélangés au hasard et il y aura des vides avec une taille et un emplacement non précisés.
- (2) l'interaction des chaînes de polymère avec le solvant ou le soluté peut être ignorée.
- (3) le soluté peut diffuser à travers le film uniquement quand il ya un vide plus grande que la molécule de soluté.
- (4) la taille du volume libre à travers laquelle peut diffuser le soluté est équivalente à la taille du volume libre du solvant dans le film.

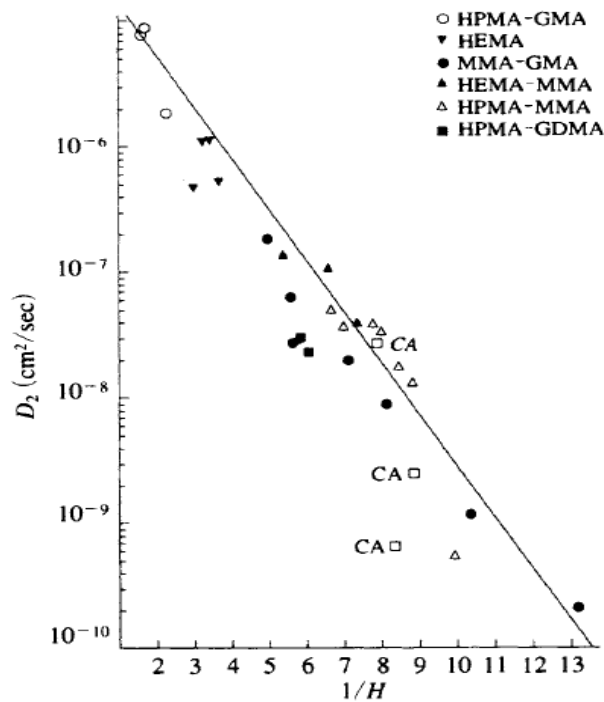
Compte tenu de ces hypothèses, la relation entre le coefficient de diffusion et la teneur en eau du film peut être exprimée par l'équation suivante [106]:

$$\frac{D_m}{D_w} = \Psi(q) \exp\left(-B\left(\frac{q}{V_w}\right)\left(\frac{1}{H} - 1\right)\right)$$

Où q est la surface en coupe transversale du soluté,  $\Psi(q)$  est la probabilité de trouver les vides plus grand que q, B est une constante de proportionnalité, et  $V_w$  est le volume libre de l'eau.

Comme on peut le voir à partir de cette équation, le rapport entre le coefficient de diffusion du soluté dans le film du gel gonflé  $D_m$  et dans l'eau  $D_w$  est proportionnelle à la teneur en eau du film H. Ainsi, plus la teneur en eau du gel est importante (le degré de gonflement est important), plus la perméabilité du matériau est élevée.

Et pour s'assurer de son hypothèse Yasuda a rapporté le coefficient de diffusion du chlorure de sodium dans des films de divers hydrogels, cellulose, acétate, et avec des teneurs en eau de 10 à 70%. Comme le montre la figure 29, la perméation du chlorure de sodium dans un film gonflé a suivi la théorie du volume libre [108].



Une ligne droite peut être obtenue, quand le logarithme du coefficient de diffusion est portée en ordonnée et l'inverse de la teneur en eau est portée en abscisses.

**Figure 29 :** Coefficient de diffusion de chlorure de sodium dans des films avec différents teneurs en eau[108].

## **4.2 - Libération contrôlée par gonflement**

Quand un gel subit des changements structuraux, gonflement ou rétrécissement la diffusion des substances médicamenteuses change comme cela a été expliqué précédemment dans la théorie du volume libre.

Cette propriété est utilisée pour concevoir un système à libération prolongée plus précis. En particulier, quand un gel absorbe l'eau en tant que le médicament est administré, le débit est une fonction à la fois de l'absorption d'eau et du taux de diffusion de la substance.

Si le taux d'absorption d'eau est rapide et la diffusion de la drogue devient l'étape limitante, le comportement de libération du médicament peut être expliqué en utilisant l'équations suivante.

$$\frac{dM_t}{dt} = \frac{ADKC}{l}$$

Où  $M_t$  est le médicament cumulée jusqu'à l'instant  $t$ ,  $A$  est l'aire de la surface du dispositif,  $K$  est le coefficient de diffusion,  $C$  est la concentration du médicament en solution, et  $D$  est le coefficient de diffusion de la molécule du médicament dans le polymère,  $L$  est l'épaisseur du filme.

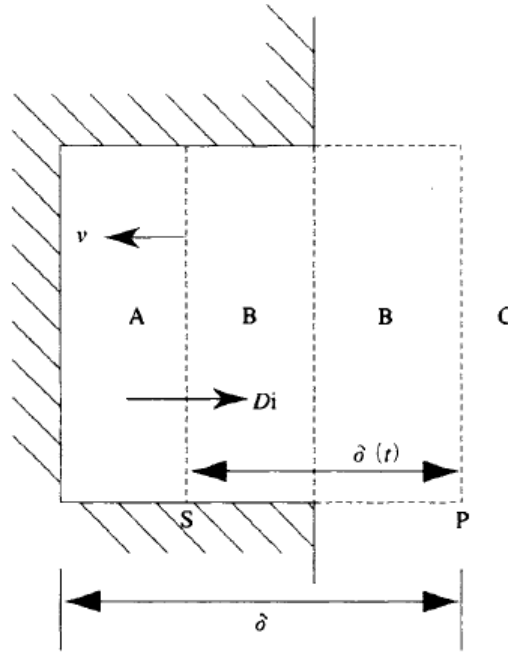
D'autre part, lorsque le taux de gonflement est très inférieure à la vitesse de diffusion, la libération de médicaments suit le comportement de gonflement.

Un paramètre utile pour juger si la libération d'un médicament est contrôlée par la diffusion ou le gonflement, est le nombre d'interface de gonflement proposé par Korsmeyer et Peppas ( $S_w$ ) comme suit [109]:

$$S_w = \frac{v\delta(t)}{D_i}$$

Comme le montre la figure.30:

- $v$  est la vitesse de propagation de l'interface entre l'état caoutchouteux et état vitreux en supposant qu'ils sont clairement séparés
- $\delta(t)$  est l'épaisseur de la région gonflée à l'instant  $t$
- $D_i$  est le coefficient de diffusion dans la région gonflée.



A: région vitreuse; B: région caoutchouteuse; C: solvant;

S: interphase; P: interface polymère-solvant.

Le S avance dans la partie interne du gel à une vitesse constante  $v$ .

**Figure 30 :** Libération d'un médicament à partir d'un gel contrôlé par gonflement [109].

Segot-Chicq et Peppas et Korsmyer et Peppas ont étudié la relation entre l'absorption du solvant et la libération de médicament de divers polymères gonflants tels que des copolymères de 2-hydroxyéthyle méthacrylate et la N-vinyle-2-pyrrolidone [110] et les copolymères d'éthylène et d'alcool vinylique [111]. Ils ont quantifié le comportement de l'administration de médicaments avec l'équation empirique suivante:

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

Où  $k$  est une constante. Comme le montre le tableau IV, le comportement de libération de médicament à partir du gel a été classé par le nombre de Deborah (DEB), qui est le paramètre utilisé pour évaluer le comportement au gonflement de gels et SW le nombre d'interface de gonflement. Lorsque les changements structurels dans le gel sont petites ( $DEB \ll 1$  ou  $\gg 1$ )

et la vitesse d'avancement de l'interface est beaucoup plus rapide que la vitesse de diffusion du médicament ( $Sw \gg 1$ ), une libération Fickienne en résulte.

**Tableau IV : Classification des comportements de libération de médicaments**

|                          | $M_t / M_\infty = kt^n$ | DEB                | $Sw$        |
|--------------------------|-------------------------|--------------------|-------------|
| Diffusion Fickienne      | $n = 0.5$               | $\ll 1$ ou $\gg 1$ | $\gg 1$     |
| Diffusion non Fickienne  | $n > 0.5$               | $\approx 1$        | $\approx 1$ |
| Transport par relaxation | $N = 1$                 | $\approx 1$        | $\ll 1$     |

En revanche, si la chaîne de polymère se détend (se relâche) (DEB est  $\approx 1$ ) et la vitesse de diffusion du médicament dans la région gonflée est plus rapide que la vitesse d'avancement de l'interface ( $Sw \ll 1$ ), une libération avec  $n = 1$  en résulte (taux de distribution de médicament constant). A ce moment, si  $Sw \approx 1$ , un comportement non-Fickien avec  $n > 0,5$  sera observé. Donc on constate que DEB et  $Sw$  sont des paramètres importants pour l'évaluation du comportement de libération de médicament.

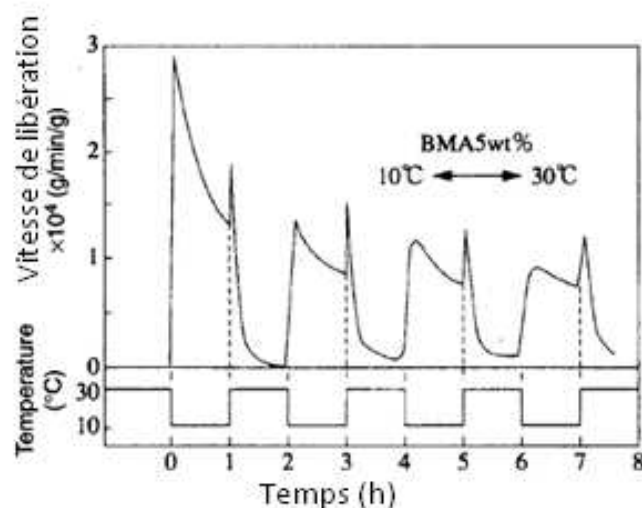
### **4.3 - Contrôle de libération en utilisant les changements structuraux internes des gels**

#### **4.3.1- Contrôle de la fonctionnalité "marche-arrêt" de la libération par des gels thermosensibles**

Les auteurs ont étudié la fonctionnalité de marche-arrêt de la libération en utilisant des gels thermosensibles du N-isopropylacrylamide (NIPAAm).

Il est possible d'inhiber la libération de médicament à partir d'un dispositif monolithique en utilisant l'indométacine hydrophobe dispersée dans un gel. Ce système ne présentait pas l'exclusion du médicament lors de la contraction du gel [112]. Par ailleurs il offre une libération parfaite de type marche-arrêt ou on-off, donc il y aura un arrêt de libération lorsque la peau est formée et une reprise de libération lorsque le gel gonfle [113].

La figure 31 montre la vitesse de libération de l'indométacine dans du PBS(Polybutylene succinate) (pH 7,4) lors de variations répétées de température entre 10° et 30° C à l'aide d'un film de 0,5 mm d'épaisseur de copolymère NIPAAm-BMA.

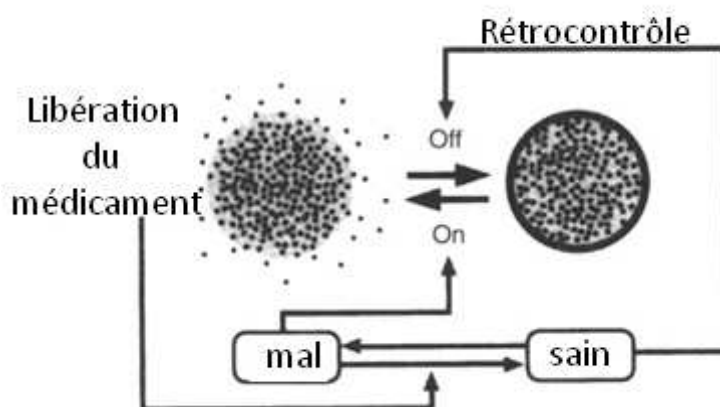


**Figure 31 :** Les variations de vitesse de libération du médicament par le gel de NIPAAm-BMA avec des variations répétées de température entre 10° et 30° C

Le gel gonfle à basse température et la diffusité du médicament augmente. Par conséquent, le médicament est libéré comme le gonflement a lieu. De l'état marche (on) à l'état arrêt (off) à une température élevée, un effet de compression est observée en raison de la forte réduction du volume de gel. À ce point, un pic aigu de libération est observé suivi par une inhibition quand une couche de peau non perméable est atteinte. L'utilisation d'une couche superficielle rétractible, nous offre un contrôle extrêmement rapide de la libération de médicament. Étant donné que l'intérieur du gel est toujours gonflé même s'il est dans son état d'arrêt (off), le médicament peut se diffuser à proximité de la surface après une période prolongée. Donc les auteurs ont montré qu'il est devenu possible de contrôler le comportement des gels dans les systèmes de libération contrôlée des médicaments à l'aide de la régulation de la température, de la composition et du volume du gel.

Comme on a pris ici l'exemple d'un système de libération contrôlée qui se base sur la température, il y a plusieurs types de système plus ou moins développés qui se basent sur le

contrôle de libération par des stimulus externes qui comprennent , les champs électriques [114], les champs magnétiques [115] le pH [116],etc. Il existe aussi des médicaments intelligents, ces derniers [117] détectent le signal généré par une maladie, juge la quantité de médicament qui doit être libérée sur la base du degré de la maladie, et livre le médicament au besoin (Figure 32).



Le médicament détecte un signal généré par la maladie et se libère. Après rétablissement le médicament détecte ce changement et stoppe la libération.

**Figure 32 :** *Le concept d'un médicament intelligent.*

En se basant sur ce dernier type des avancées majeures dans la technologie de libération prolongée seront achevés dans un avenir proche.

## V - Propriétés optiques ( coloration)

Jusqu'à nos jours les gels ont été utilisés dans plusieurs domaines, et cela grâce à leurs divers propriétés et fonctionnalités, tels que citées précédemment comme l'absorption d'eau, l'adsorption et séparation, la libération contrôlée, etc. Mais les fonctionnalités des gels ne sont pas limitées à ceux-là, puisque un type de leurs propriétés connaît ces dernières années divers progrès, c'est le domaine des propriétés optiques des gels, en se basant sur ce côté là, plusieurs études ont été faites pour essayer de tirer profit de plusieurs de ces propriétés, tels que la propriété de transparence , de transmission de lumière, ces deux dernières ont beau été

étudiées pour développer des matériaux capables de remplacer des structures biologiques, ainsi des gels ont été utilisés comme matériaux de bases de remplacement du corps vitré de l'œil, mais les progrès dans ce côté reste limité, car à ce jour, aucun matériau idéal n'a été trouvé. Cependant la propriété optique connue la plus utilisée reste celle de la coloration.

## **5.1 - Coloration**

La lumière colorée est visuellement détectable dans des longueurs d'onde allant de 780nm à 380nm. Toute longueur d'onde inférieure à 380 nm est un rayonnement ultraviolet et toute longueur d'onde supérieure à 780nm est considérée comme un rayonnement infrarouge.

La reconnaissance des couleurs se produit lorsque la lumière non absorbée par un matériau ou une substance est perçue visuellement, soit directement, soit indirectement par transmission par réflexion. Par conséquent, si la couleur bleue est absorbée, le matériau va apparaître rouge et vice versa. L'histoire des colorants n'est pas récente. Il existe aujourd'hui de nombreux colorants synthétiques, leur nombre est d'environ 7000 types. En général, ces composés possèdent un système d'électrons  $\pi$  qui absorbe le rayonnement visible. Il est maintenant possible d'analyser la relation entre la couleur du colorant et de sa structure avec la méthode PPP-MO (méthode d'orbite moléculaire) [118]. Il est possible aujourd'hui aussi de faire la synthèse moléculaire des colorants. Les colorants qui attirent plus d'attention aujourd'hui sont ceux qui présente la capacité de subir des changements en réponse à des stimuli externes. Ces derniers ne sont pas des colorants simples mais plutôt fonctionnels.

### **5.1.1 - La notion du chromisme**

Le chromisme comme phénomène est un changement de couleur en réponse à un stimulus externe. Le nom peut varier selon le type de stimulus externe. Si le changement de couleur est résultat de polarité d'un solvant, il est appelé solvatochromisme. Il y a aussi le photochromisme qui est causé par la lumière et l'électrochromisme qui est causé par des champs électriques.

D'autres stimuli comme la chaleur, la pression, ou le magnétisme impliquent respectivement les noms de: thermochromisme, piezochromisme, et magnétochromisme.

Des polysaccharides (tels que l'agarose et la dextrine) sont utilisés en chromatographie. L'introduction de colorants permet à certains matériaux de se séparer sélectivement.

Si le bleu de Cibacron [119] ou le rouge de Prusse sont liés à un gel de support, les protéines ou les enzymes qui interagissent avec la nicotinamide adénine dinucléotide (NAD) peuvent être adsorbées sélectivement et séparées parce que la structure de ces colorants est similaire à celle de la nicotinamide adénine dinucléotide [120].

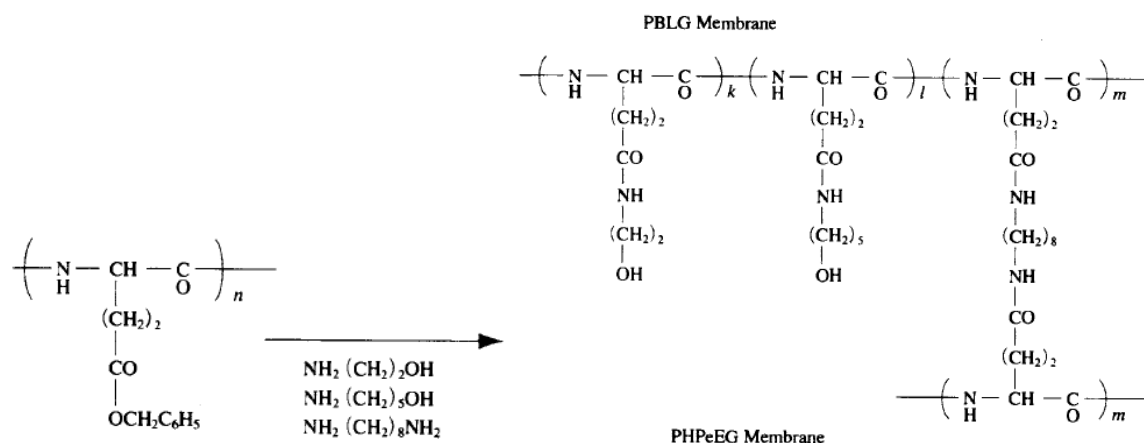
Il existe également des exemples de séparation sélective en utilisant un colorant qui présente du photochromisme par changement de polarité de la molécule. Si la spiropyranne est introduite dans un gel, la polarité augmente lors de l'irradiation par les UV et le cytochrome C peut être adsorbé sélectivement [121].

En outre, en mettant fin à l'irradiation, les molécules adsorbées sont désorbées et cela peut être utilisé pour séparer les molécules. Aussi, puisque l'azobenzène augmente son caractère hydrophile lors d'une irradiation UV, la séparation des protéines hydrophobes a été réalisée en utilisant ce système [122].

### **5.1.2 gels peptidiques**

Parce que les hydrogels sont caractérisés par leur douceur et leur innocuité à l'organisme, et leur diffusion facile des substances, de nombreux matériaux considérés comme biocompatibles ont été proposés. Les polypeptides prennent des conformations en fonction des types de résidus et d'environnement dans lesquels ils sont utilisés, ce qui signifie que leurs caractéristiques sont variables. Les auteurs ont étudié les gels polypeptidiques de poly (N-hydroxyalkyl-L-glutamine) avec des longueurs différentes du groupement alkyle .

La figure 33 montre le procédé de préparation du gel. Il a été trouvé que les gels peptidiques ont été trouvés supérieures à d'autres gels en termes de biocompatibilité, biodégradabilité, diffusion de la matière, propriétés mécaniques. Il a également été constaté que les propriétés du gel peuvent être ajustées librement en contrôlant la conformation.

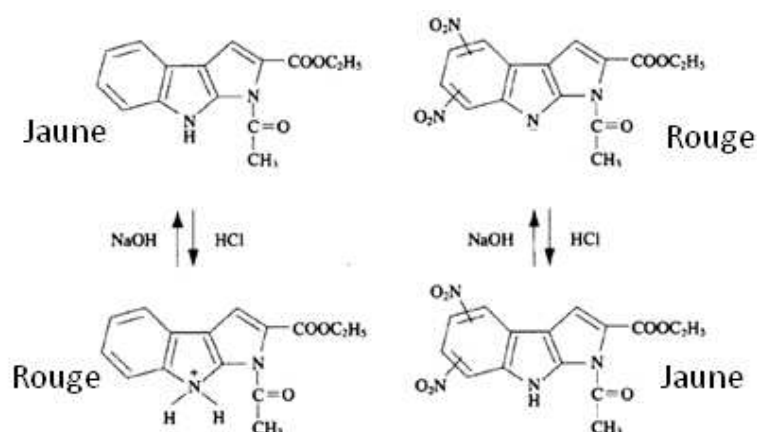


**Figure 33 :** Méthode de préparation du gel de PHPeEG

Parmi tous les acides aminés naturels, le tryptophane (Trp) a la plus forte hydrophobie et est le seul composé contenant un noyau indole. Le noyau indole de Trp possède  $n$  électrons en excès et une forte densité d'électrons.

Par conséquent, il peut être facilement oxydé dans des conditions acides pour former diverses structures [123]. En outre, la Trp donne une coloration lorsqu'elle réagit avec un aldéhyde dans des conditions acides. En effet, la position  $\alpha$  du noyau indole subit diverses réactions de condensation dans des conditions acides, ce qui entraîne souvent des coloration brillantes.

Donc, les peptides qui contiennent la Trp sont qualitativement et quantitativement déterminées en utilisant cette coloration. Si un dérivé de Trp est dissous dans un acide fort comme l'acide trifluoroacétique (ATFA) ou d'acide nitrique et des irradiations d'UV sont appliqués à la solution, la solution se colore. Il a été trouvé que la solution présente un changement de couleur réversible en fonction du pH [124]. En plus de ça, la couleur dépend de la nature de l'acide et de la région du pH. Un dérivé de Trp traité par ATFA présente une coloration rouge à  $\text{pH} < \text{pH } 4.0$  et jaune à  $\text{pH} > \text{pH } 5.5$ . Trp traitée par l'acide nitrique présente une coloration jaune à  $\text{pH} < \text{pH } 10.5$  et rouge à  $\text{pH} > \text{pH } 12.5$ . Comme le montre la figure 34, les dérivés de Trp se basent sur une structure à trois anneaux lors d'un traitement par des acides forts. Le dérivé Trp montre la couleur jaune parce que la longueur de conjugaison augmente par de traitement avec ATFA et les groupes nitro sont introduits dans le noyau indole.



**Figure 34 :** Isomérisation des dérivés de tryptophane (Trp) par traitement par un acide fort

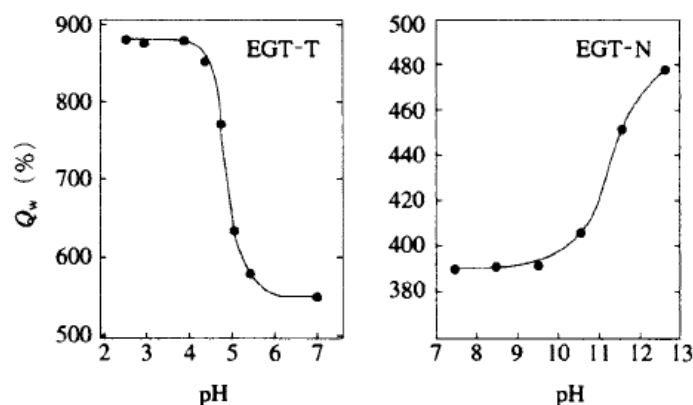
Avec un traitement par ATFA, le composé possède une charge positive à un pH bas et la structure électronique des noyaux aromatiques change.

Avec le traitement par l'acide nitrique, la longueur de conjugaison augmente du fait de la charge négative à pH élevé. Le résultat est un changement de couleur.

Le TRP traité avec des acides forts possède des charges et la coloration se fait par dissociation.

En se basant sur les connaissances obtenues à partir de ces monomères, un gel polypeptidique (EGT) a été préparé à partir de N-hydroxyéthyl-L-glutamine (L-Trp). La réactivité au pH, est évaluée après traitement par acide fort.

L'hydrogel (EGT-T) traité par ATFA a montré des colorations allant du rouge au jaune dans la gamme de pH entre 4,0 et 5,5 , et celui traité par l'acide nitrique (EGT-N) montre des colorations allant du jaune au rouge dans la gamme de pH de 10.05 à 12.05. Comme le montre la figure 35, la teneur en eau des gels colorés ont changé de manière significative dans ces gammes de pH. La teneur en eau des gels a augmenté dans la plage de pH faible lorsqu'ils ont été traités par du ATFA , et aussi dans la plage du pH élevé lorsqu'ils ont été traités avec l'acide nitrique.



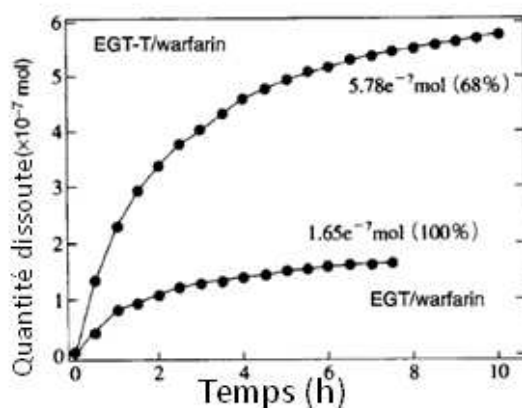
**Figure 35 :** La teneur en eau des gels EGT-T and EGT-N.

Donc on a réussi à préparer des matériaux qui présentent des changements de couleurs et de propriétés en même temps. Pour utiliser cette fonction, des microsphères ont été préparées. Certains peptides présentent une interaction spécifique avec certaines molécules.

Ici, en utilisant un EGT traité à l'acide fort, une microsphère de peptide avec un diamètre de particule de 0,1 à 150  $\mu\text{m}$  est préparée. Les interactions entre EGT-T et la warfarine, qui a un caractère ionique, et entre EGT-N et les ions métalliques ont été étudiés.

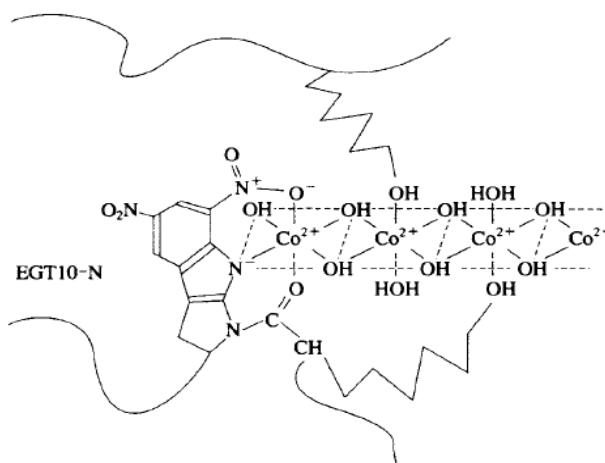
Le résidu de Trp existe seulement dans l'albumine du sérum humain. Il présente une grande compatibilité avec les molécules hétérocycliques ayant une charge négative, et il met une terme à leur fluorescence [125,126]. L'EGT-T présente une absorption à 500 nm environ et une coloration rouge à pH 4.0, qui est le point de dissociation du résidu de Trp. En ajoutant la warfarine à l'EGT-T, l'intensité de cette absorption diminuée, il en résulte une coloration jaune.

La fluorescence de l'EGT-T diminue par addition de la warfarine. La figure 36 montre le comportement de dissolution de la warfarine en utilisant des microsphères traités par ATFA. Par rapport à l'échantillon non traité, l'échantillon traité par le ATFA a augmenté le temps du maintien de la warfarine et, donc il est possible d'utiliser ce potentiel également pour les systèmes à libération contrôlée également.



**Figure 36 :** Comportement de dissolution de la warfarine à partir des microsphères peptidiques.

Les composés aromatiques nitrés ont été utilisés comme des indices qualitatifs et quantitatifs pour les ions métalliques. Il est connu que 1 -nitro -2- naphthol forme un complexe stable avec les ions Co par l'effet coopératif des groupes nitro et hydroxyle. l'interaction entre EGT-N et les ions métalliques a été évaluée à un pH de 10,5, où le Trp traité par l'acide nitrique commence à se dissocier, en utilisant l'intensité d'absorption du spectre UV. Il n'y a pas de modifications spectrales lorsque les ions métalliques sont ajoutés à l'EGT non lié . Au contraire, lorsque les ions de Co sont ajoutés à l' EGT-N, l'intensité d'absorption diminue, et on obtient un précipité vert.



**Figure 37 :** A Schéma du complexe EGT-N/Co 2+ .

Par le fait que les changements d'intensité ne se produisent uniquement que lorsque les ions Co sont ajoutés, on peut juger que résidu de TRP traité par l'acide nitrique interagit sélectivement avec les ions Co.

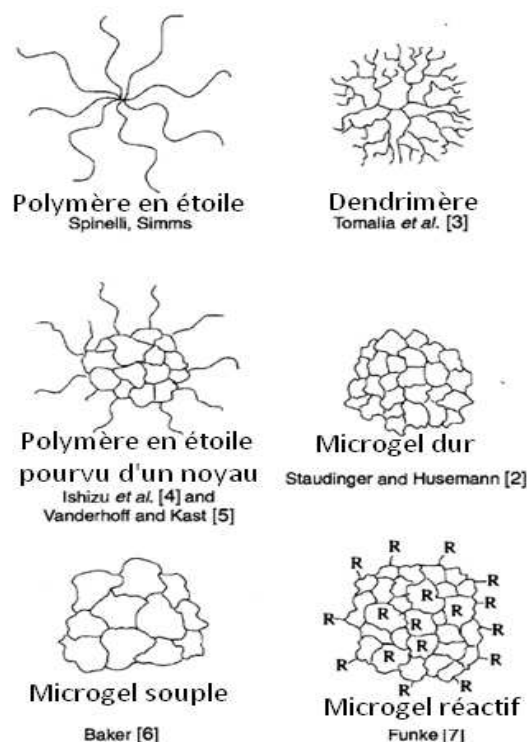
En analysant le précipité, il a été confirmé que le résidu de Trp chargé négativement et les ions Co ont interagi d'une manière sélective comme le montre la figure 37 pour former un complexe, ce qui entraîne la précipitation [127]. Apparemment, on a réussi à préparer un gel qui nous permet de suivre une molécule de Trp par les changements de coloration qu'il subit.

## **VI - Amélioration de la viscosité et de l'écoulement(microgels)**

### **6.1 - Les microgels**

Les microgels sont des microparticules de polymère réticulées de l'intérieur et, dans un sens étroit du terme, elles sont définies comme des particules ultrafines avec un diamètre <100 nm. Dans les microgels, les caractéristiques structurelles des gels, tels que la structure réticulée 3D, etc., sont maintenues. Néanmoins, ils se dissolvent ou se dispersent.

Ces propriétés sont les mêmes que celles observées dans les polymères ramifiés. elles sont parfois appelées 'des macromolécules intramoléculairement réticulées' (voir figure 38) [128].



**Figure 38 :** Des Polymères avec des structures tridimensionnelles.

Les microgels sont connus depuis longtemps comme des composés intermédiaires produits lors de la synthèse des gels de polymères. Malheureusement, la gélification macroscopique lors de la polymérisation est inévitable et donc il a été difficile d'obtenir des microgels.

Ainsi, le développement des méthodes de synthèse des microgels était indispensable pour la caractérisation de leurs propriétés.

Staudinger a polymérisé le divinylbenzène dans des conditions ultra diluées et a prédit la formation des polymères de microparticules [129]. La solution obtenue avait une viscosité extrêmement faible.

Bobalek et al. [130] et Salomon et Hopwood [131] ont arrêté la réaction qui précède immédiatement la gélification macroscopique pour synthétiser les microgels. Quand ils ont synthétisé une résine alkyde avec une composition qui a finalement conduit à la gélification, ils ont constaté que des microgels de 0,2 -1  $\mu\text{m}$  de diamètre ont été formés juste avant la gélification. Lors de l'étude de la viscosité à l'état fondu de la résine alkyde qui contient ces microgels, ils ont constaté que la viscosité était plus faible que les valeurs théoriques prédites à partir de la masse moléculaire.

Funke a synthétisé un microgel réactif, qui contient des doubles liaisons par polymérisation en émulsion [132]. Les microgels obtenus sont des particules ultrafines avec un diamètre <100 nm, et en dispersion colloïdale dans un solvant. Cette solution de microgel dur non gonflé a une viscosité extrêmement faible à des concentrations de plus de 40%. Il a également une viscosité extrêmement faible par rapport aux solutions de polystyrène (voir tableau V) [129].

**Tableau V :** Comparaison entre la viscosité du polystyrène et un microgel synthétisés à partir du divinylbenzène

| Polymère    | Poids moléculaire | Solvant | Température de mesure | $[\eta](\text{ml/g})$ |
|-------------|-------------------|---------|-----------------------|-----------------------|
| Microgel    | 100,000           | Benzène | 25°C                  | 10                    |
| Polystyrène | 100,000           | Benzène | 25°C                  | 50                    |

Désormais les microgels sont disponibles dans une forme stable et reproductible. Des études ont été réalisées en particulier dans le domaine du revêtement. Le groupe ICI a commercialisé un microgel de 200-300nm de diamètre par polymérisation à dispersion non aqueuse (NAD) en utilisant l'acide 1,2-hydrostearique, qui a une double liaison réactive terminale, en tant que stabilisant de dispersion [133].

Aujourd'hui, ces matériaux sont largement utilisés dans les agents de régulation de viscosité, les agents d'amélioration des propriétés mécaniques [134], les membranes perméables à la vapeur d'eau [135], et les additifs à faible retrait (LPA : Low Profile Additive).

Il a été trouvé que ces matériaux manifestent des comportements de fluides non newtoniens, plastiques, pseudo plastiques, ou thixotropes. Ces propriétés sont utilisées dans les agents de contrôle de viscosité dans des peintures liquides, des encres et des adhésifs.

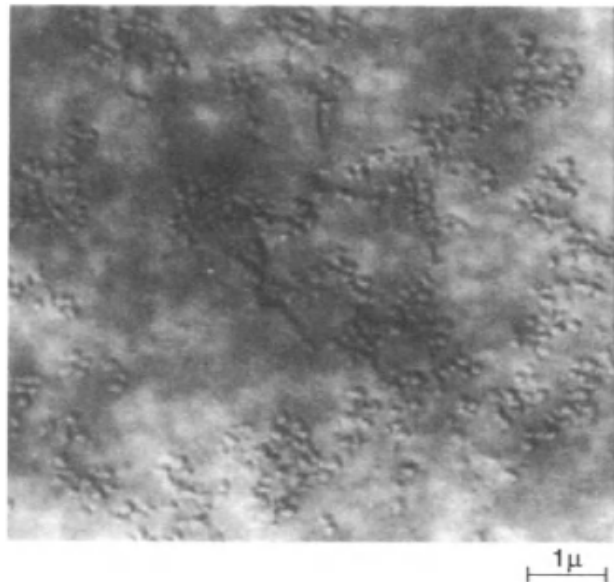
## **6.2 - Exemples d'utilisation**

La fluidité de certains composés liquides comme les peintures, les encres, les adhésifs influencent la maniabilité lors de la fabrication et de l'utilisation, l'émulsification et la stabilité de forme du produit, la viscosité et l'aspect et les propriétés du produit final. Les microgels sont largement utilisés comme agents de contrôle de viscosité.

Pour les microgels la forme des particules est stable dans les solvants à haute température, et donc la fonction du contrôle de viscosité peut être maintenue en utilisant les propriétés de l'interface; et pour les polymères synthétiques, la solubilité, la réactivité et la charge peuvent être contrôlés en fonction des besoins.

### 6.2.1 - Modification des propriétés d'écoulement:

Quand une peinture liquide est appliquée à un objet vertical, on remarque souvent la formation des gouttes qui se déplacent vers le bas sous l'effet de la gravité, c'est le phénomène d'égouttage, il est causé par la diminution de l'épaisseur du revêtement. Afin d'éviter ce phénomène d'égouttage, il est nécessaire d'appliquer une couche mince de revêtement à plusieurs reprises, et cela entraîne une baisse de productivité.



**Figure 39 :** Des agrégats de microgels dans une peinture (microphotographie électronique d'une réplique congelée d'une peinture).[136]

Si un microgel est mélangé à la peinture, on obtient un fluide pseudoplastique ayant une limite d'élasticité, et l'épaisseur réduite de la couche de revêtement qui provoque l'égouttage augmente de façon significative (voir figure 39) [136].

### **6.2.3 - Contrôle de l'orientation des peintures réfléchissant la lumière**

Une peinture métallisée utilise l'aluminium en sous forme de flocons ou une poudre de mica pour ajouter de l'éclat. Une telle poudre lorsqu'elle est alignée parallèlement à un substrat, ça présente une belle réflexion. L'orientation de ces poudres est influencée par la viscosité de la peinture.

Une peinture avec un microgel peut être pulvérisée à une faible viscosité et une faible uniformité. Après revêtement, la viscosité augmente et l'orientation de la poudre s'améliore.

Le revêtement possède une réflexion importante et présente une propriété appelée flip-flop, ( propriété du changement de la luminosité avec le changement de l'angle d'observation ) .

### **6.2.4 - Revêtement de bord :**

Cette technique est utilisée souvent pour les sous-couches dans le domaine de l'automobile, elle aide à la protection contre la corrosion. On utilise une peinture hydrosoluble chargée, Un objet de revêtement métallique, qui est immergé dans la solution de peinture, est utilisé comme une électrode. En passant un courant électrique continu, la peinture est absorbée par le substrat métallique.

Cette méthode présente l'avantage de réaliser un revêtement uniforme sur un objet complexe. Cependant, l'épaisseur du revêtement de bord est plus mince en raison de la tension superficielle de la peinture. Cette épaisseur de revêtement insuffisante peut entraîner la corrosion du substrat. En ajoutant un microgel à la peinture, l'épaisseur du revêtement au niveau du bord est amélioré en raison de l'augmentation de la viscosité de la peinture au cours du processus de cuisson [137].

### **6.2.5 - Prévention de la sédimentation des pigments:**

Si un microgel est ajouté à une peinture qui contient un pigment de haute densité (tel que le dioxyde de titane ou l'oxyde de fer), la sédimentation du pigment peut être inhibée et la durée de conservation de la peinture s'allonge remarquablement . En plus de l'effet de contrôle

de la viscosité, le microgel s'adsorbe sur la surface du pigment en ajoutant des charges et permettant ainsi d'améliorer la stabilité de la dispersion dans une peinture à l'eau [138].

#### **6.2.6 - La maintenance de la forme des matériaux d'impression photosensibles:**

Un matériau d'impression flexible, et capable d'être développée par un développeur ( la partie d'imprimante qui entraîne du toner) à base d'eau, a été commercialisé.

Les matériaux d'impression flexibles sont faits d'un gel qui contient un monomère ou un oligomère photopolymérisable. Après photopolymérisation, la partie non réticulée est enlevée par un solvant et une plaque d'impression est préparée. D'un point de vue environnemental, et de sécurité, la tendance est d'utiliser un développeur à base d'eau. Pour améliorer la capacité de développement, un microgel avec une surface hydrophile est utilisé [139]. La solidité, la transportabilité et la manipulation sont améliorées grâce à l'addition du microgel.

### **VII - Biocompatibilité (des hydrogels)**

#### **7.1 - Le corps humain et les gels**

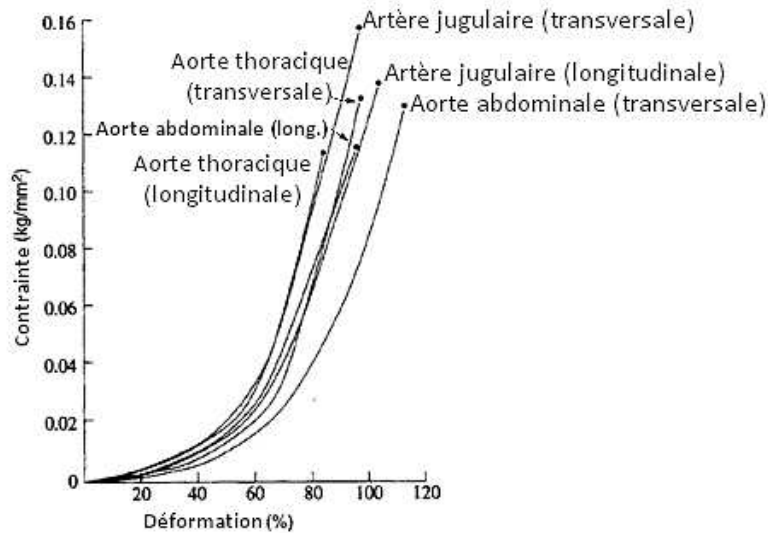
Le corps humain possède des systèmes durs qui se composent d'hydroxyapatite et de collagène et des systèmes souples à base de collagène et des glycosaminoglycanes (un mucopolysaccharide). Les systèmes souples sont des hydrogels typiques parce que leur teneur en eau est de 60-80%.

Si les systèmes mous du corps humain sont des hydrogels, les matériaux biocompatibles artificiels doivent-ils également être des hydrogels?

A ce temps là, la réponse à cette question est négative. Bien qu'il soit difficile de l'expliquer, il est clair que les hydrogels physiques diffèrent considérablement de celles artificielles.

Il est donc difficile d'utiliser des hydrogels artificiels pour remplacer les hydrogels naturels. Car les propriétés mécaniques des hydrogels naturels surpassent celles des hydrogels synthétiques.

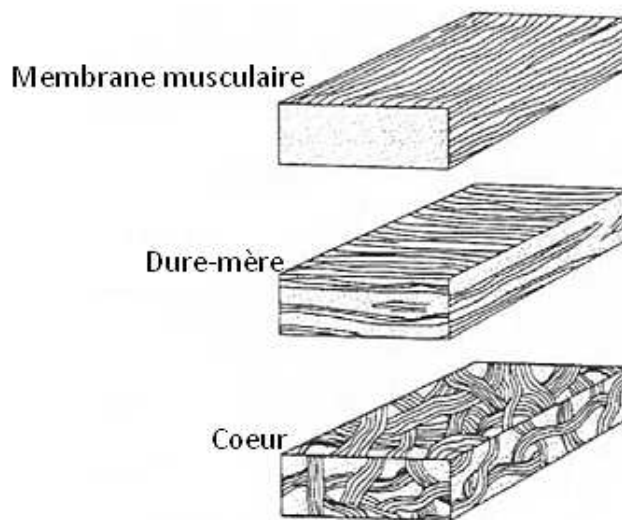
La figure 40 montre les courbes de contrainte/déformation (CD) de divers vaisseaux sanguins.



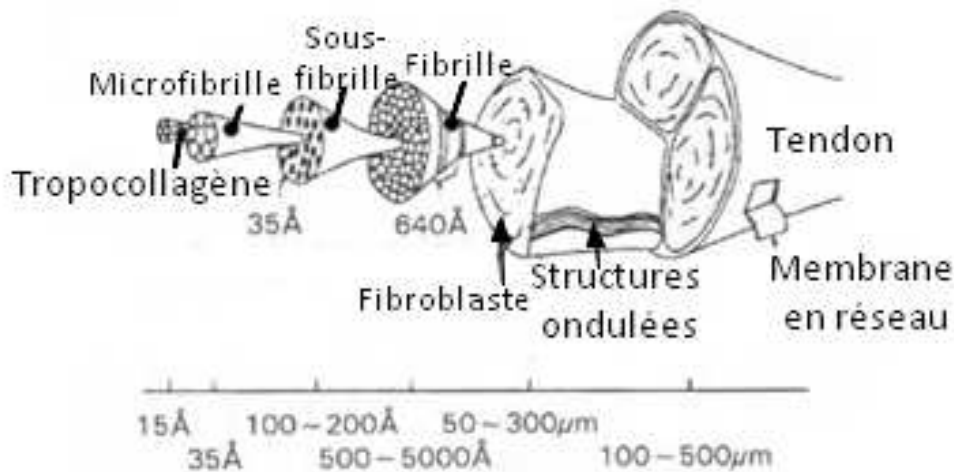
**Figure 40 :** *Courbes de contrainte/déformation des vaisseaux sanguin humains 20-29 ans [140].*

Les matériaux artificiels disponibles aujourd'hui ne présente ni un module d'élasticité réduit, ni une résistance assez élevée contre la casse. Les propriétés mécaniques supérieures des biomatériaux sont expliquées par leurs structures d'ordre supérieur comme le montre la figure 41. Aucun hydrogel artificiel avec une structure d'ordre supérieur n'existe actuellement.

Si on veut avoir une courbe CD comme le montre la Figure 40, le matériau doit être conçu à partir de fibres. Les biomatériaux sont aussi caractérisés par le fait que les constituants de leurs polymères sont digérés par des enzymes qui sont ensuite absorbés par des organes vivants, et aussi les graisses et les ions ne peuvent pas pénétrer librement dans ces hydrogels naturels.



(a) Orientation des fibres de collagène dans les biomembranes[141]



(b) Orientation des fibres de collagène dans un tendon

**Figure 41 :** Structures d'ordre supérieur des matériaux souples des organes [142].

## **7.2 - C'est quoi la biocompatibilité?**

La biocompatibilité se définit donc comme étant : « La propriété d'un biomatériau qui est de déclencher chez l'hôte une réaction appropriée pour une application spécifique ».

Deux facteurs principaux déterminent la biocompatibilité d'un matériau : les réactions de l'organisme induites par le matériau et la dégradation du matériel dans le milieu biologique.

Les exigences pour un biomatériau sont: la non toxicité, la capacité à être stérilisé, et la

biocompatibilité. Les biomatériaux sont aussi des matériaux et donc ils possèdent leurs propres et uniques fonctions. Afin de maintenir la bonne fonction, la durabilité est également nécessaire.[143]

Il est important de faire la distinction entre la non-toxicité et la biocompatibilité, la non-toxicité signifie la sécurité biologique, c'est à dire que l'inflammation aigue ou chronique, les manifestations hémorragiques, les maladies comme le cancer, les interactions allergiques, ne doivent pas être causés ou déclenchés par un biomatériau.

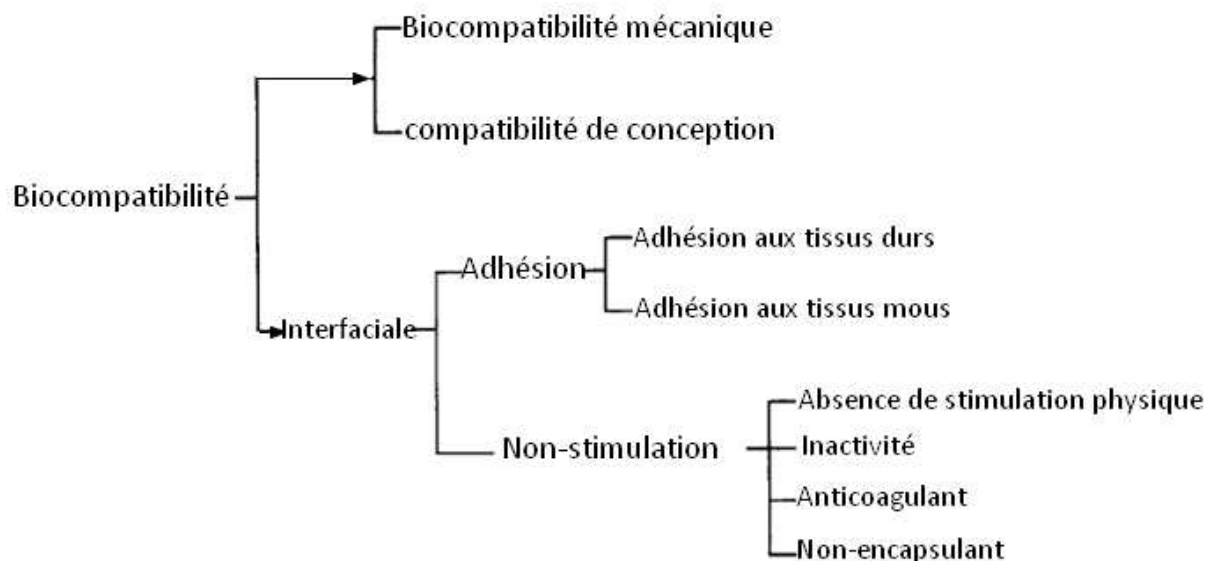
Cette propriété est une condition minimale pour tout biomatériau. Sans satisfaire à cette exigence, ainsi que celle de la stérilisabilité, aucun biomatériau ne doit être autorisé à l'utilisation.

La toxicité d'un matériau est principalement due à des composés solubles présents dans le matériau ou des microbes adsorbés sur la surface du matériau.

Tant que le produit ne contient pas de cellules vivantes ou des protéines facilement dénaturées, il ne causera pas de sérieux problèmes. Le problème restant est celui de biocompatibilité. Un matériau peut être non toxique mais ça n'implique pas qu'il est biocompatible.

De bons exemples sont l'alumine et le poly (tétrafluoro éthylène) (PTFE), qui ne sont pas toxiques mais présentent souvent une mauvaise biocompatibilité. L'alumine ne peut pas se lier fortement avec les structures osseuses et PTFE forme des caillots sanguins. donc, ni l'un ni l'autre est biocompatible, malgré leur non toxicité.

La biocompatibilité, comme le montre la figure. 42, peut être divisée en général en deux types: le type la biocompatibilité mécanique, dans lequel les propriétés mécaniques des matériaux sont importants, et la biocompatibilité interfaciale, dans lequel la surface des matériaux joue un rôle primordial.



**Figure 42 :** *Classification de la biocompatibilité*

### **7.3 - La biocompatibilité mécanique[144]**

La biocompatibilité mécanique, est considérée comme étant la capacité d'un matériau à produire un stimulus physiologique mécanique pour les systèmes qui l'entourent. Cette compatibilité n'est pas régie par la force mais par l'élasticité du matériau.

Par exemple, quand un vaisseau sanguin artificiel est relié à un vaisseau sanguin naturel, le matériau artificiel inflige des contraintes mécaniques excessives sur le vaisseau sanguin lorsque le premier est plus dure que le deuxième . Par conséquent, elle conduit à un amincissement du vaisseau sanguin. Ceci est un exemple typique de mauvaise biocompatibilité mécanique.

Pour un matériau qui nécessite une bonne biocompatibilité mécanique, il est souhaitable d'utiliser un matériau qui possède les mêmes propriétés mécaniques que les organes. Malheureusement, comme il est décrit précédemment, les hydrogels artificiels qui présentent des courbes CD semblables à celles des systèmes vivants n'ont pas été synthétisés à ce jour. Si le module est réduit au niveau des organes vivants, il en résulte une faiblesse pour le matériau. Si la résistance est appropriée à la tâche, le module initial d'élasticité est trop élevé.

Parce que la résistance est plus importante que le module, des matériaux hydrophobes à haute résistance sont utilisés comme vaisseaux sanguins artificiels plutôt que les hydrogels. Des

fibres de Poly (téréphtalate d'éthylène) sont principalement utilisés en tant que tissu de confection de fortes vaisseaux sanguins artificiels souples.

Si le diamètre est  $< 6$  mm, le PTFE peut également être utilisé, mais il est loin d'avoir les propriétés des gels. Pour les veines de plus petit diamètre, des élastomères tels que le polyuréthane ont été étudiés. Bien que les hydrogels ont des propriétés d'élastomères, à la différence des hydrogels le polyuréthane est hydrophobe et sa teneur en eau est proche de zéro.

Les Implants artificiels des seins nécessite un matériau plutôt flexible que solide, et donc l'utilisation des hydrogels synthétiques semble approprié. Cependant, le matériau utilisé est en fait n'est pas un hydrogel, mais un élastomère de silicone avec une teneur en eau de zéro. En utilisant ce matériau hydrophobe, un sac rempli de gel de silicone ou d'une solution saline est fabriqué . D'un point de vue mécanique, un hydrogel peut être utilisé comme un implant mammaire.

Cependant, il n'a pas été utilisé en raison de la possibilité de calcination par diffusion de  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$ . Ceci ne constitue pas un problème avec les gels hydrophobes, par conséquent, les hydrogels ne sont pas utilisés quand il ya un besoin à long terme. Quand un matériau souple est nécessaire, le silicone est utilisé.

## **7.4 - Biocompatibilité interfaciale**

Il ya de nombreux aspects de biocompatibilité interfaciale comme cités dans la figure 42.

On va s'intéresser surtout à la compatibilité sanguine, et à la connectivité aux tissus.

### **7.4.1 Compatibilité sanguine:**

La compatibilité la plus étudiée à ce jour est la compatibilité sanguine. Cependant, les matériaux qui se sont avérés compatibles au sang, n'ont pas été tous commercialisés.

Ceci est probablement dû à la grande complexité des changements biologiques qui se produisent lorsque la surface du matériau entre en contact avec le sang .

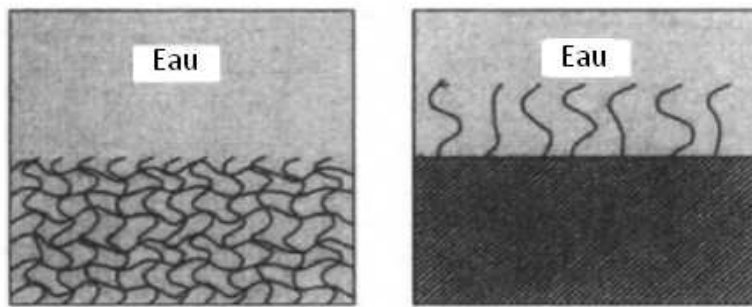
Un anticoagulant très efficace, l'héparine, est largement utilisé cliniquement. Si la durée de contact entre le sang et un matériau biocompatible est inférieure à un jour ou deux, l'héparine permettra d'éviter la formation de caillots de à la surface du matériau. Toutefois, lorsque le contact est prolongé à plus d'une semaine, l'administration d'héparine est dangereuse car elle pourrait causer des hémorragies internes. C'est pour cela que la compatibilité sanguine du matériau doit être considérée.

Le tableau VI résume la compatibilité sanguine des matériaux actuellement en usage clinique. En général, l'utilisation de libération prolongée du médicament est limitée par la période de contact, ça d'une part. D'autre part, l'amélioration des propriétés de ces matériaux est trop coûteuse. Pour la méthode de formation quasi-intime, utilisée pour les vaisseaux sanguins artificiels actuels, la formation de caillots de sang sur la surface du matériau est plutôt nécessaire, et donc un traitement de spécial de surface est indispensable. Cependant, si la période d'implantation est longue, l'épaisseur la membrane interne augmente. Par conséquent, cette approche ne peut pas être utilisé pour des vaisseaux sanguins artificiels avec des diamètres  $<4$  mm. Cependant, cette méthode de compatibilité par formation quasi-intime peut-être efficace lorsque la distance entre les surfaces est grande (par exemple une pompe à sang dans un cœur artificiel) [145].

#### **7.4.1.1 - La compatibilité sanguine des hydrogels**

En général, si la teneur en eau est de 80%, la surface d'un hydrogel homogène en contact avec l'eau est considérée possédant une structure telle que représentée à la figure 43 (a).

La structure de cette surface est comme celle d'une matière sur laquelle sont greffées de chaînes de polymères hydrophiles figure 43(b).



(a) Interface entre l'hydrogel et l'eau      (b) Interface entre surface greffée et l'eau

**Figure 43 :** Schéma de l'interface entre un hydrogel ou une surface greffée et l'eau.

**Tableau VI : Méthodes utilisant la biocompatibilité sanguine pour l'usage cliniques.**

| <b>Temps de contact avec le sang</b> | <b>Méthodes</b>                                                  | <b>Applications</b>                |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| De plusieurs heures à un jour        | Administration de l'héparine                                     | Toute la circulation externe       |
| De plusieurs heures à un jour        | Fixation d'un polymère hydrophobe                                | Membrane des reins artificiels     |
| Plusieurs jours                      | Fixation de l'héparine                                           | Membranes des poumons artificiels  |
| De plusieurs jours à un mois         | Libération prolongée de l'héparine                               | Valves pour les opérations         |
| De plusieurs jours à un mois         | Fixation de l'urokinase                                          | Cathéters intraveineux             |
| De plusieurs jours à un mois         | Décalcination                                                    | Stockage du sang                   |
| Plus d'un mois                       | Formation quasi-intime                                           | Vaisseaux sanguins artificiels     |
| Plus d'un mois                       | Utilisation des biosystèmes                                      | Vaisseaux sanguins de remplacement |
| Plus d'un mois                       | Administration d'anticoagulants et d'antiagrégants plaquettaires | Biovalve                           |

Le grand nombre des expériences qui ont été réalisées in vitro, ex vivo et in vivo, montrent que ces surfaces ou hydrogels greffés présentent d'excellentes propriétés antiagrégants plaquettaires.

La figure 44 montre que l'adsorption des plaquettes d'un hydrogel de PVA préparée avec de la glycérine se présente comme étant dépendante de la teneur en eau .

Même à la même teneur en eau, l'adsorption est différente en fonction des conditions de préparation du gel. Ceci est probablement dû aux différences des tailles et des densité des régions amorphes de la surface, qui varient en fonction des méthodes de préparation de gel comme le montre la figure 43.

La figure 46 illustre la relation entre le nombre de plaquettes dans divers hydrogels et la teneur en eau dans une solution tampon de phosphore. Le nombre de plaquettes adsorbées est à son minimum pour une teneur en eau de 90% dans tous les cas, ce qui est intéressant.

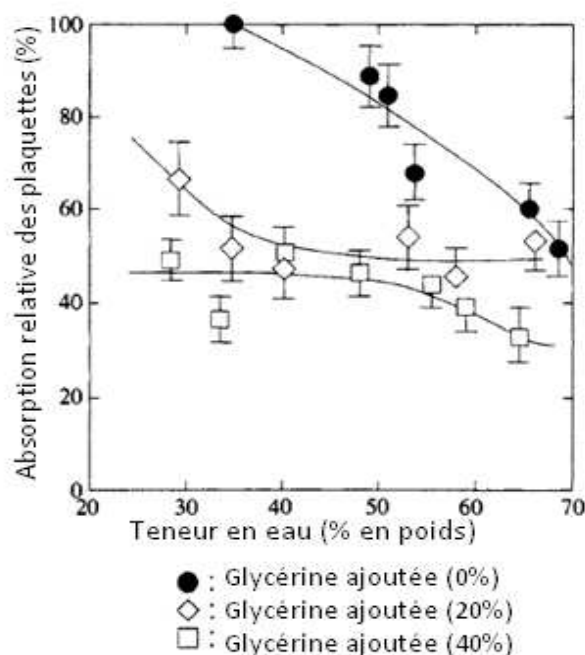
Comme la teneur en eau augmente, le nombre de plaquettes adsorbées à nouveau augmente.

La figure 47 illustre l'adsorption des plaquettes sur ces hydrogels en présence d'une protéine.

Les résultats obtenus sont les mêmes que ceux de la Fig 46. Ces résultats sont dus à la pénétration des plaquettes à l'intérieur du gel lorsque la teneur en eau augmente de manière significative comme schématisé sur la figure 48.

Quand un polymère hydrophile est greffé sur une surface de polymère hydrophobe, la teneur en eau de la couche greffée ne peut pas être déterminée avec précision. Cependant, cette couche greffée affecte significativement l'adsorption des protéines et des plaquettes.

Un exemple est représenté sur la figure 49. Comme le contenu de greffe augmente, l'adsorption de la protéine augmente considérablement. Cela est probablement dû à la pénétration de la protéine par le même mécanisme que celui représenté sur la figure 48.



**Figure 44 :** L'adhésion des plaquettes sur un hydrogel de PVA contenant de la glycérine (la glycérine dans le gel a été complètement enlevé avant la mesure de l'adsorption) [146]

Les résultats *in vivo* indiquent également une meilleure activité antiplaquettaire lors du greffage d'un polymère hydrophile sur une surface du matériau [147]. Même dans un polymère hydrophile, si la densité de surface est élevée, une propriété de lubrification est montrée [148]. Si le polymère possède des groupes anioniques ou cationiques, il y aura une interaction ionique avec des protéines ou des cellules, ce qui nécessite prudence [149]. L'adsorption des protéines ou des cellules est difficile sur un hydrogel non ionique. Cela a déjà été démontrée par électrophorèse en utilisant un gel de polyacrylamide, et par filtration par gel de cefadex, et par culture cellulaire sur un gel d'agar.

#### **7.4.2 - Adhésion aux tissus conjonctifs**

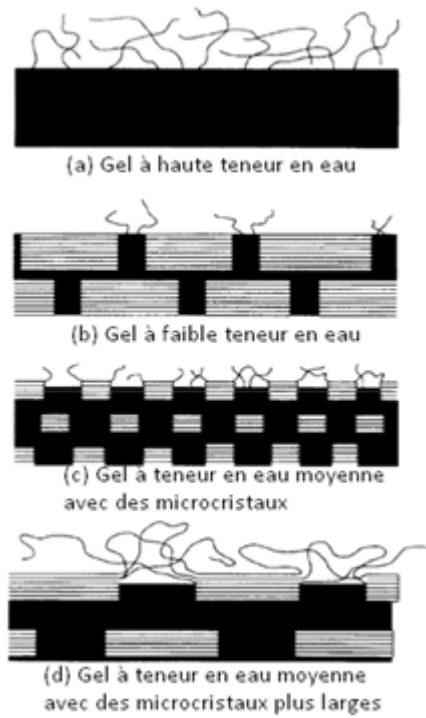
Les tendons et les ligaments adhèrent fortement aux os. Les dents sont également fortement fixés à la mâchoire. Les membranes intestinales adhèrent fortement à l'intestin et les membranes basales adhère fortement avec les cellules. Cette forte adhérence est parfois nécessaire entre un matériau artificiel et son biosystème.

Une cornée artificielle et le système cornéen, un système transdermique et la peau, et les valves artificielles et les vaisseaux sanguins sont tous des exemples. Dans ces applications, des traitements de surface sont nécessaires. Il a été démontré que le tissu mou peut adhérer à la surface d'un matériau, en fixant un film mince d'un hydrogel de collagène[150]. Ceci est probablement lié au fait que le composant principal du tissu mou est du collagène et ce dernier est une protéine qui adhère aux cellules.

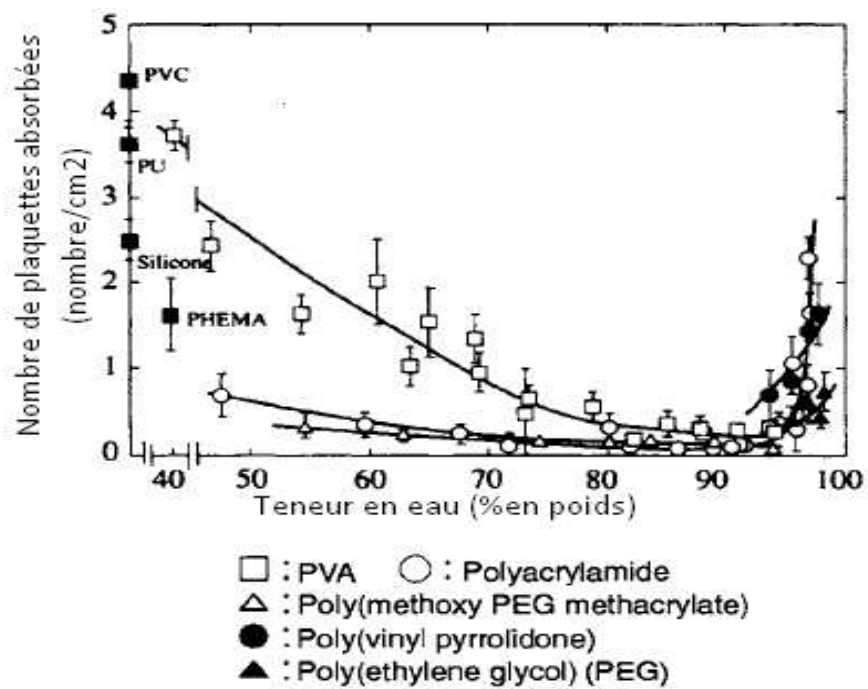
D'autre part, les polymères qui ont une bonne adhésion aux systèmes osseux sont également connus. L'un d'eux est un polymère contenant de l'eau, rapportée par Radder et al. [151].

Comme déjà décrit, quand un polymère contenant de l'eau est implanté,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  précipitent dans la couche contenant de l'eau et du phosphate de calcium est formé. Ce cristal inorganique est très adhésif à l'os.

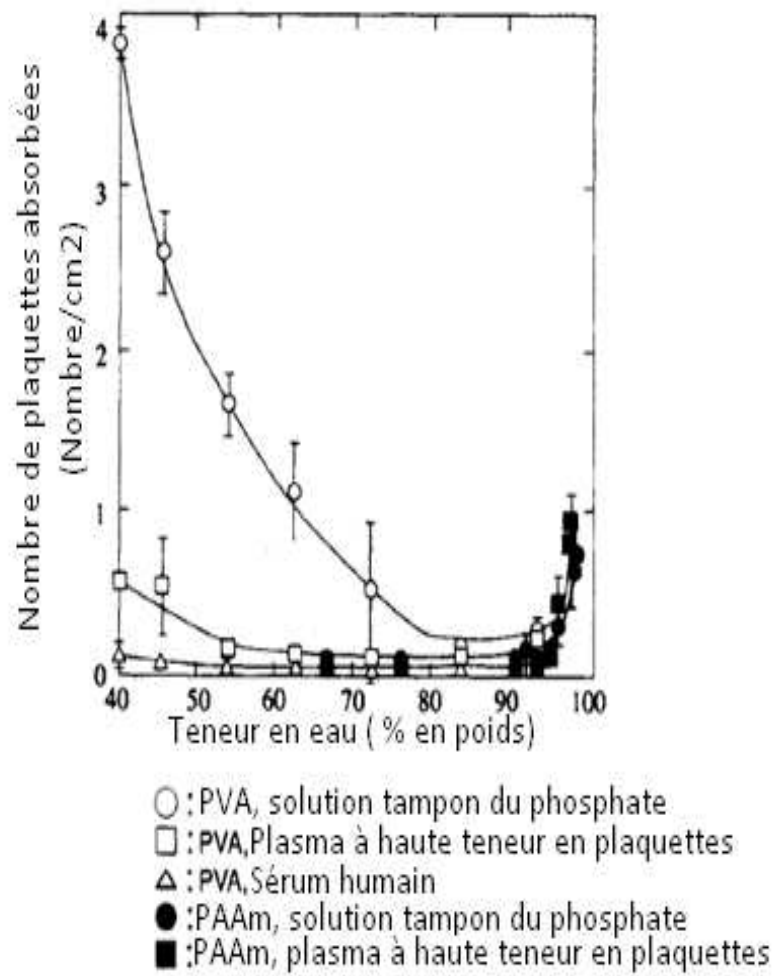
Il a été démontré aussi que, si un hydrogel constitué d'un polymère ayant un groupe phosphate est fixé sur la surface d'un matériau, ce matériau devient adhérent [152].



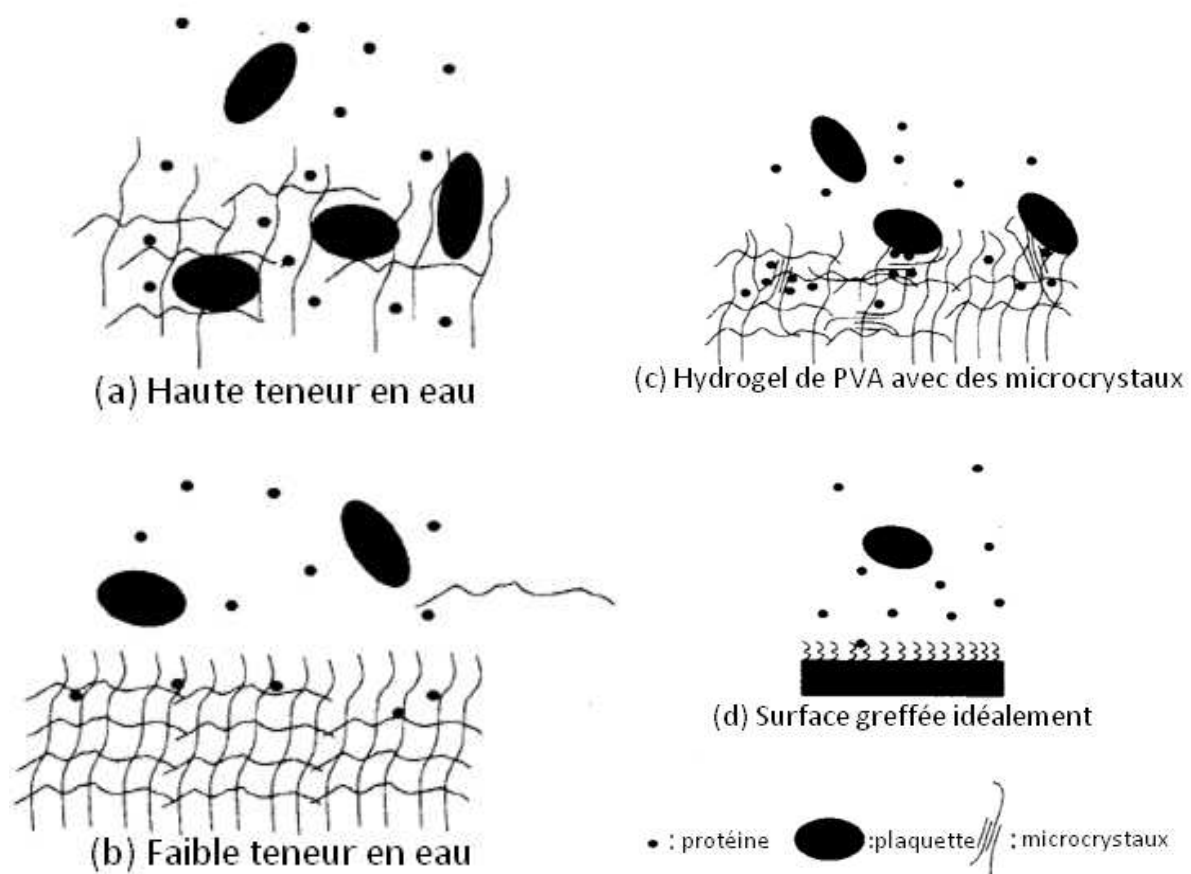
**Figure 45 :** Schémas des interfaces entre des hydrogels de PVA avec des structures internes variées et l'eau [146].



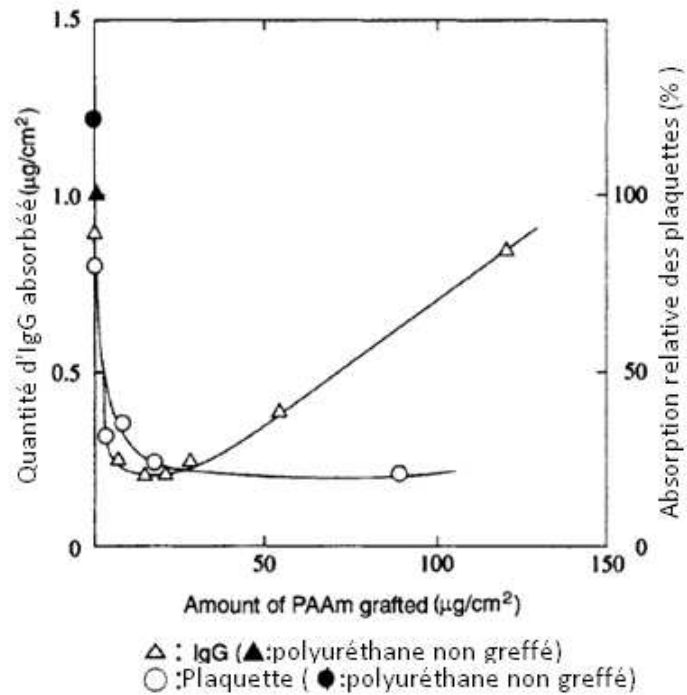
**Figure 46 :** Adsorption des plaquettes sur différents hydrogels dans une solution tampon de phosphate [143].



**Figure 47 :** Adsorption des plaquettes sur des hydrogels de PVA et de polyacrylamide (PAAm) dans différents substrats [153].



**Figure 48 :** Schéma d'adsorption des plaquettes et d'une protéine dans un hydrogel non ionique ayant des teneurs en eau variées[153].



**Figure 49 :** Adsorption de la  $\gamma$ -globuline (IgG) et des plaquettes à partir d'une solution concentrée de plaquettes humaines sur une surface de polyuréthane à laquelle le polyacrylamide (PAAm) est greffé [154].

## 7.5 - Conclusion

En dépit du fait que les tissus mous sont faites d'hydrogels classiques, à savoir les gels à haute teneur en eau, les hydrogels synthétiques sont très peu utilisés en tant biomatériaux. Mais aujourd'hui, les études dans ce sens connaissent une véritable hausse, afin d'aider à améliorer les caractéristiques de biocompatibilité des hydrogels.

## **CHAPITRE IV: APPLICATIONS**

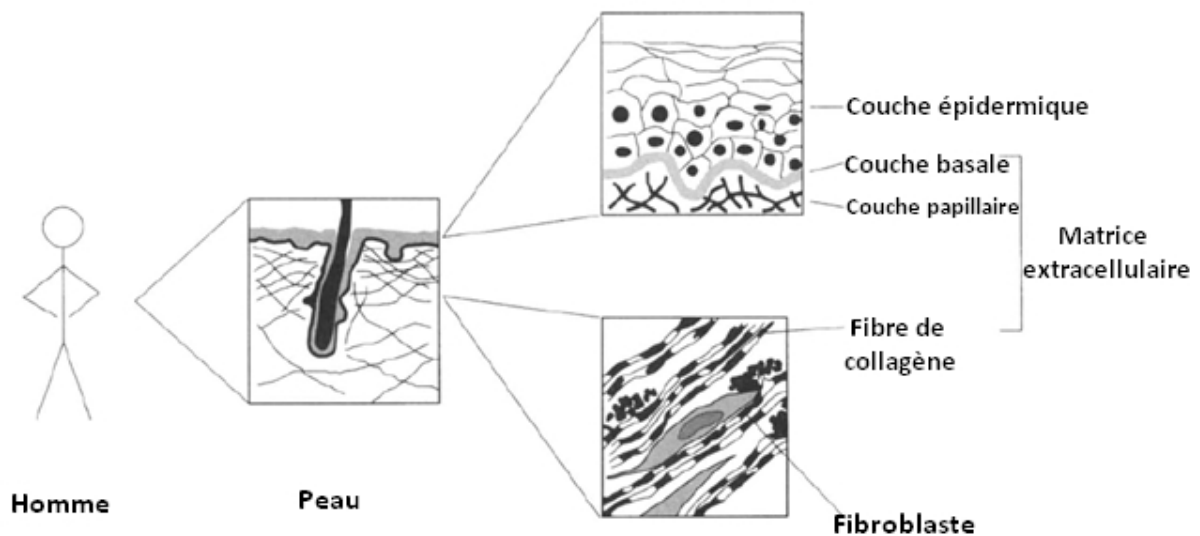
# I - Médecine

## 1.1 - Gels pour la culture cellulaire

### 1.1.1 - Introduction

Les gels présentent des formes physiquement stables, et une capacité de tenir un solvant tout en permettant la diffusion et la pénétration des solutés. Ces deux propriétés des gels sont utilisés pour la mise en culture des cellules, la première propriété permet au gel d'être la matrice de la croissance cellulaire, alors que la seconde permet la diffusion des facteurs de croissance. Les gels sont alors en mesure de fournir à la fois une base pour l'adhésion cellulaire, un milieu de croissance, ainsi que les nutriments nécessaires pour les cellules.

Les animaux multicellulaires ont des cellules qui sont entourées par une matrice extracellulaire ( MEC ) tridimensionnelle, composée de protéines comme le collagène, la fibronectine ou l'élastine et des protéoglycanes, avec des chaînes latérales de glycosaminoglycanes. ( voir la figure 50) [155].



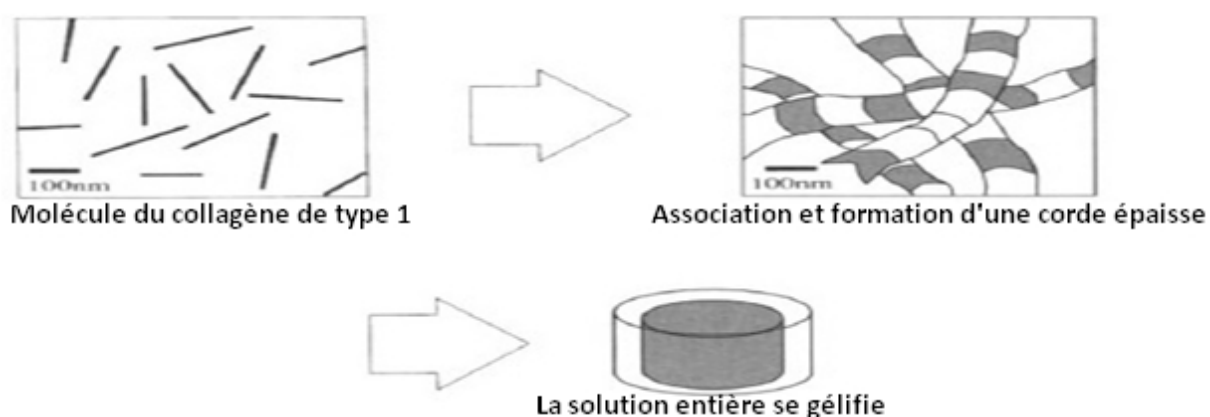
**Figure 50 :** Cellules et matrice extracellulaire existante autour des cellules.

La matrice extracellulaire est dans un état gélatineux avec une haute teneur en eau. Historiquement, le travail de culture cellulaire a été réalisé dans une boîte de Pétri. Cependant, l'étude fonctionnelle de la cellule a également été achevée en utilisant un gel

comme base de culture cellulaire et de plantation de cellules, dans, ou sur un gel, tel que, le gel de collagène, le gel d'agarose et de matrigel.

### 1.1.2 - Collagène de type 1

Le collagène est une protéine avec une structure en triple hélice composée de trois chaînes polypeptidiques. Pour la formation de tropocollagène, chaque chaîne polypeptidique doit avoir gly-x-y (gly = glycine, x et y sont deux autres acides aminés). Le collagène a été identifié dans 19 espèces moléculaires et 33 gènes. Les protéines collagéniques sont considérées comme une superfamille [156]. Quelques collagènes s'auto-associent en ajustant la température de la solution, le pH et la force ionique en réponse à des conditions physiologiques. A titre d'exemple de ce phénomène, la protéine la plus courante, le collagène de type I, forme un gel par association moléculaire si la concentration de la protéine est augmentée (voir figure 51).



**Figure 51 :** Réassociation du collagène de type1 et sa gélification

Le collagène de type I peut être préparé facilement et en grande quantité, et il est également disponible dans le commerce. En effet, les cultures de cellules avec ce collagène sont communes, cette culture de gel est largement utilisée pour étudier la transférabilité des cellules cancéreuses. La culture est réalisée en préparant d'abord un gel qui contient une base de culture et la cellule est plantée au sommet du gel. Si les cellules sont mises en suspension

dans une solution de collagène et la solution est gélifiée, un gel contenant les cellules peut être alors préparé [157].

Cette culture peut être utilisée pour étudier les cellules qui adhèrent d'une manière tridimensionnelle avec du collagène fibreux dans le corps, en reproduisant ainsi les conditions typiques de l'organisme.

Plusieurs études *in vivo*, notamment l'étude des cellules musculaires lisses [158] montrent une forte influence de l'utilisation de types collagène de substrat pour l'apparition des fonctions cellulaires.

Le gel de collagène tridimensionnelle de type 1 pour la culture des fibroblastes et des cellules des muscles lisses, gonfle lorsque la culture s'accroît, et la densité de fibres de collagène se rapproche de celle de la peau réelle, par ailleurs, le gel de collagène a été largement utilisé comme un modèle pour la vraie peau, avant la mise au point d'une peau artificielle cultivée à partir de cellules de la peau, comme on a développé des veines sanguines artificielles à partir de cultures de cellules endothéliales.

### **1.1.3 - Gels d'agarose**

L'agarose est un polysaccharide, et il est le composant principal de la gélose.

L'agarose ne se dissout pas facilement dans l'eau à température ambiante, mais il le fait à 60°C, et lorsque la solution est refroidie à température ambiante, la viscosité augmente progressivement et la solution se gélifie.

Si des cellules sont ajoutées au cours de ce temps de refroidissement, un gel avec des cellules à l'intérieur peut être préparé. On ne pense pas qu'il existe un récepteur spécifique pour l'agarose sur les surfaces cellulaires des animaux multicellulaires, mais on pense que les cellules sont piégées dans le réseau d'agarose, ou bien adhèrent indirectement à l'agarose par l'intermédiaire de la matrice extracellulaire (MEC) que la cellule synthétise.

Les cellules qui sont mises en culture par les gels d'agarose incluent les chondrocytes (cellules cartilagineuses) et les cellules flottantes (cellules sanguines, des cellules de cancer, etc ).

### **1.1.4 - Matrigel[159]**

Le Matrigel est une membrane basale soluble extraite de la tumeur EHS (Engelbreth-Holm-Swarm) qui en se solidifiant forme une structure équivalente à une membrane basale de part sa composition, sa structure et ses propriétés physiques. Les composants les plus importants du Matrigel sont la laminine, le collagène IV, l'entactine et l'héparane sulfate protéoglycane.

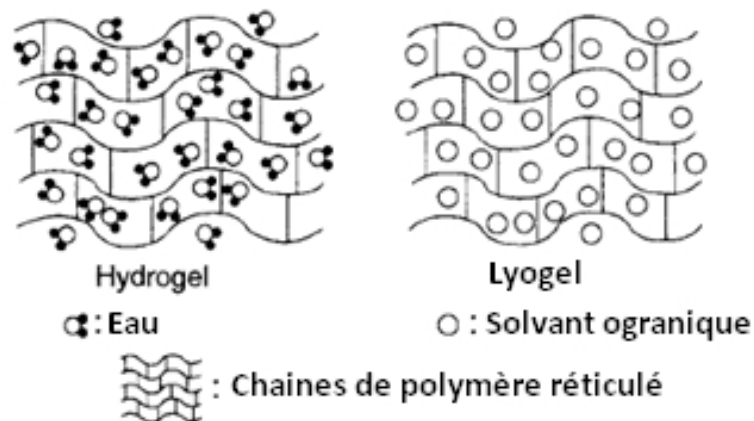
Le Matrigel est fortement conseillé pour la culture de cellules épithéliales. Il entraîne la différenciation de nombreux types cellulaires tels que les hépatocytes, les cellules épithéliales mammaires, et induit la formation et l'organisation des cellules endothéliales en tubules capillaires.

Dans une enquête de métastases cancéreuses, des cellules cancéreuses ont été plantées sur la surface de matrigels. La distance de migration des cellules et le nombre de cellules infiltrées sont pris en tant qu'indice de métastase des cellules cancéreuses. La réponse des cellules n'est pas nécessairement la même, lorsque les composants séparés du Matrigel ont été utilisés en tant que composants de revêtement d'une boîte de culture, en comparaison avec la réponse lorsque le matrigel lui-même a été utilisé. Ceci implique que seulement le vrai gel influence la cellule. L'utilisation des gels pour l'étude des cultures multicellulaires joue un rôle très important dans la compréhension et le développement fonctionnel des systèmes multicellulaires.

## **1.2-Chirurgie esthétique**

### **1.2.1 - Hydrogels et lyogels**

Les gels peuvent être divisés généralement en hydrogels, où l'eau est le solvant, et des lyogels, qui contiennent un solvant organique. Les hydrogels sont des matériaux viscoélastiques, ils sont des polymères hydrophiles réticulés gonflés par l'eau (voir figure 52).



**Figure 52 : Hydrogels et lyogels**

Ils présentent plusieurs utilisations médicales, pansements d'hydrogel, lentilles de contact, et cristallin artificiel. Les gels hydrophiles réticulés suivants ont été développés:

- poly N-vinyl pyrrolidone réticulé destiné à être utilisé comme pansement d'hydrogel.
- polyméthacrylate d'hydroxyéthyle pour les lentilles de contact souples.
- acide hyaluronique réticulé pour lentilles artificielles.
- Un gel pour les implants mammaires, de poly pyrrolidone N-vinyl (Bio-oncotique Gel <sup>TM</sup>) a également été évalué.

Les lyogels sont des matériaux viscoélastiques, ils sont des polymères hydrophiles réticulés gonflés par un solvant organique (voir figure 52). Comme exemples représentatifs, on trouve des gels de polyuréthane et de silicone [160].

Parce que les lyogels utilisent des solvants organiques, ils ne sont généralement pas utilisés pour la nourriture et les applications médicales. Actuellement, les gels de silicone sont utilisées uniquement pour le traitement externe. Toutefois, dans le passé, les gels de silicone ont été utilisés comme matériau de choix d'implant mammaire. Les problèmes des gels de silicone lors des implants seront abordés en premier ici.

### **1.2.2 - Gel de silicone pour prothèse mammaire**

Les gels de silicone sont des matériaux viscoélastiques faites d'une éponge de silicone qui est gonflée par un oligomère de silicone [160]. Ils ont été initialement développés comme isolants pour l'industrie électronique [161]. Le gel de silicone utilisé comme prothèse mammaire est un lyogel [162].

Mais l'utilisation du silicone dans les prothèses mammaire a présenté plusieurs complications. Ces complications ont tendance à être multi-symptomatiques, comme des symptômes associés à des maladies auto-immunes, des affections du tissu conjonctif, des « maladies provoquées par l'intervention humaine » ou des troubles ressemblant au syndrome de fatigue chronique / à la fibromyalgie.

Les maladies du système immunitaire et des tissus conjonctifs classiques associées aux implants de silicone sont la sclérodermie, le lupus érythémateux systémique, la connectivité mixte, l'arthrite rhumatoïde et le syndrome de Sjögren-Larsson.

Maintenant les implants mammaires disponibles à grand échelle sont ceux composés d'un sac en silicone rempli par une solution saline, même si ils n'ont même pas fait l'objet de recherches sérieuses.

### **1.2.3 - Hydrogels pour prothèse mammaire**

Parce que les hydrogels utilisent l'eau comme solvant, des implants plus sûrs que ceux à base de silicone peuvent être préparés si un polymère hydrophile biocompatible est utilisé. Pour les gels d'implants mammaires, le polyN-vinyl pyrrolidone (Bio-Gel oncotique <sup>TM</sup>) [163] et l'acide hyaluronique réticulé [164] ont été évalués.

Le gel de silicone a une mauvaise transmission de rayons X, mais Bio-Oncotic Gel <sup>TM</sup> a une bonne transmission de rayons X et donc ne va pas interférer avec le diagnostic du cancer du sein. Les gels d'acide hyaluronique ont une bonne transmission des rayons X. En outre, la formation de la membrane autour de l'implant est mince et le rétrécissement de la membrane ne va pas avoir lieu.

L'acide hyaluronique est déjà utilisé comme un pansement. Même si l'enveloppe qui contient le gel peut se rompre, l'acide hyaluronique ne causera pas de problèmes car il est

biodégradable. L'acide hyaluronique est le matériau espéré pour révolutionner les futur implants. L'acide hyaluronique réticulé (gel Hylan<sup>TM</sup>) est également en cours d'évaluation pour une utilisation en tant que corps vitré artificiel [65].

#### **1.2.4 - Matériaux de remplacement pour la peau**

Tout le monde sait que les fonctions de la peau sont très complexes, donc la peau artificielle peut fournir seulement une fraction de ses fonctions. En général, les substituts de peau servent à réduire la douleur, prévenir l'infection, accélérer la formation des cellules épithéliales, empêcher le fluide corporel de fuir, et protéger les plaies. Ainsi, la non stimulation, l'absence de problème d'accumulation d'eau, et de bonnes caractéristiques d'adhérence sont les critères les plus importants pour la conception.

Comme matériaux de remplacement pour la peau, Il existe des substituts temporaires comme les pansements, des substituts cutanés pour la réorganisation des tissus, et des substituts cutanés permanents utilisés dans la peau mise en culture [166].

#### **1.2.5 - Pansements**

Les pansements peuvent être classés en pansements biologiques et synthétiques. Les pansements biologiques comprennent le peau de porc lyophilisé et des biomatériaux reconstitués tels que le collagène et les membranes chitineux. Les pansements synthétiques comprennent un tissu de nylon revêtu de collagène (Biobrane<sup>TM</sup>), qui est un hydrocolloïde qui favorise la croissance de l'épiderme [167], les hydrogels de pansement [168], et une éponge de poly L-lysine hydrophobe qui est bonne pour la rétention des médicaments.

Un pansement qui maintient un environnement humide et accélère la guérison est appelé un pansement occlusif. Il ya aussi des pansements films et des pansements absorbants. Le premier type est un pansement cumulant pour les liquides biologiques et le dernier est un pansement absorbant les liquides biologiques. Le pansement film est constitué d'un film de polyuréthane adhésif. Un film à perméabilité à l'humidité qui est convenablement contrôlée est collée à la plaie. Cela crée un environnement humide en accumulant le fluide corporel qui échappe à la plaie, ce qui ensuite accélère la cicatrisation des plaies.

Les pansements absorbants sont des matériaux d'hydrocolloïdes hydrophiles, ou des pansements de type hydrogel. En absorbant le fluide corporel sur la surface de la plaie un environnement humide est maintenue et la guérison est accélérée.

### **1.2.6 - Feuilles de gel de silicone**

Les feuilles de gel de silicone sont utilisées pour aider à prévenir le décapage permanent de plaies hyperplasiques. Les blessures qui atteignent le derme forment souvent un tissu cicatriciel si la plaie couvre une grande surface. Ce type de blessure est souvent accompagné par une rougeur et des démangeaisons.

D'autre part, la formation des cicatrices chéloïdiennes ( ou chéloïdes) envahit le tissu normal de la peau. L'hyperplasie chéloïdienne est souvent accompagnée de démangeaisons sévères. La radiothérapie et la chimiothérapie et le traitement par pression ont été utilisés dans une tentative de prévenir à la fois l'hyperplasie et la formation de chéloïdes. Au cours des dernières années, les feuilles de gel de silicone ont été utilisé et elles ont attiré l'attention en tant que nouvelle méthode de traitement des cicatrices hyperplasique.

La cicatrice est recouverte d'une feuille de gel de silicone, avec le but de l'amélioration de la cicatrisation hyperplasique. Cependant, le mécanisme d'amélioration n'est pas encore bien compris. Certains rapports affirment que le simple maintien de l'humidité par l'utilisation d'un pansement occlusif donnera un résultat similaire.

Cependant, les avantages de la feuille de gel de silicone comprend sa flexibilité et sa capacité à adhérer, ce qui permet une application plus facile sur la peau. Si la feuille de gel de silicone est utilisée tous les jours aussi longtemps que possible, une meilleure amélioration s'observe après 6 mois pour 93 à 100% des cas. Le degré d'amélioration a été évalué en fonction de l'augmentation de la capacité d'étirement du tissu hyperplasique ( car le tissu hyperplasique ne présente pas les mêmes propriétés d'étirement que le tissu normal), la diminution de la couleur, et la réduction des cicatrices. Cette approche a également été efficace dans d'autres blessures qui étaient résistantes à la méthode de traitement par pression et il n'y avait pas d'effets secondaires [169].

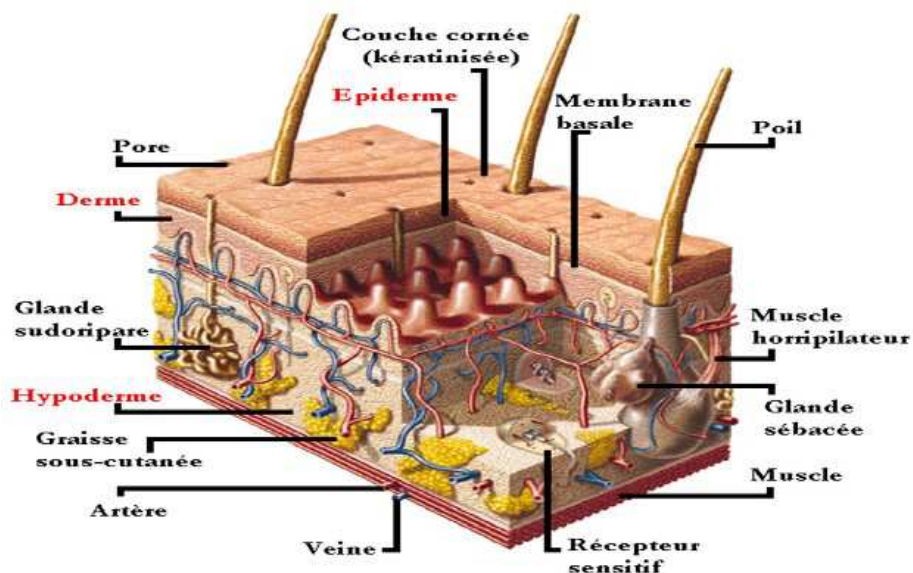
### **1.3 - Gels médicamenteux**

Dans le domaine pharmaceutique les gels peuvent se présenter en plusieurs types:

Les gels transdermiques, les gels dentaires, les gels nasaux, les gels ophtalmiques, et les gels vaginaux.

#### **1.3.1 - Les gels transdermiques:**

Ils appartiennent aux préparations semi-solides tout comme les pommades, les pâtes, et les crèmes. Mais les gels sont entrain de gagner de plus en plus de popularité grâce à leur facilité d'application et leur absorption percutanée.[171]



**Figure 53 : Schéma de la structure de la peau.**

En général le niveau d'application d'un gel transdermique dépend de l'effet attendu. De ce fait:

- Si un gel est destiné pour la protection de la peau, ou destiné à l'utilisation en tant qu'antiseptique ou antisolaire, son application va être juste à la surface, où le degré de pénétration est quasiment nul, quant aux émollients et exfoliants, seront appliqués sur la couche cornée à faible degré de pénétration.

- S'il contient un antibiotique, un anti-inflammatoire, un antihistaminique, ou un anesthésique, son application va être au niveau de l'épiderme, où le degré de pénétration est moyen.
- L'application sur le derme est réservée pour des effets hormonaux ou cardiovasculaires, du fait du degré élevé de pénétration à ce niveau.

Les gels transdermiques sont généralement deux types:

- Oléogels: gels hydrophobes:

Excipients: paraffine liquide + PE, huiles grasses gélifiées par de la silice colloïdale ou savons d'aluminium ou de zinc.

- Hydrogels: gels hydrophiles:

Ils sont les plus fréquents, lavables. Leurs principaux composants:

- solvant(s) hydrophile(s): eau, glycérol, propylène glycol
- agents épaississant et/ou gélifiants:
  - Gomme adragante
  - Alginates
  - Dérivés cellulosiques, polymères carboxyvinyliques.[172]

Exemple:

ESTROGEL<sup>MD</sup> (estradiol 17  $\beta$ ) est utilisé dans le cadre d'une hormonothérapie substitutive visant à suppléer à une carence œstrogénique d'origine naturelle ou chirurgicale associée à des symptômes ménopausiques et postménopausiques, comme les bouffées de chaleur, les troubles du sommeil et la vaginite atrophique.

En général, les conditions requises pour les médicaments administrés par voie cutanée sont comme suit:

- Le mélange de médicaments doit être stable.
- Doivent être moins irritants pour la peau.
- Ne doivent créer aucun changement dans l'apparence de la peau.
- Ne doivent présenter aucune gêne pour le patient.

Les gels peuvent être utilisés comme matrices pour ces médicaments, donc ils doivent présenter les caractéristiques suivantes:

- Les principes actifs doivent se dissoudre et le produit de dissolution doit être transparent.
- Les gels doivent être flexibles, non collants, et confortables.
- Ils doivent être utilisés sans problème sur les zones pileuses.[170]

Par ailleurs les gels transdermiques présentent plus d'avantages que les patchs transdermiques:

Les patchs présentent certes des avantages notamment en termes de précision de la dose délivrée mais aussi un certain nombre d'inconvénients aujourd'hui identifiés : irritation cutanée, le coût de revient industriel élevé, possibilité limitée d'incorporer de grandes quantités de solvants et d'agents de pénétration, notamment dans les patchs matriciels.

A l'opposé, les gels présentent de réels avantages en regard de leur tolérance cutanée, leur aspect cosmétique, leur facilité de préparation, leur faible coût de revient industriel et par le fait qu'ils offrent des possibilités de teneur en principe actif, en solvant et en agent de pénétration plus étendues[172a]

### **1.3.2 - Les gels dentaires:**

Ils doivent :

- Présenter un comportement thixotrope
- Avoir une bonne viscosité pour pouvoir remplir les fissures
- Ils doivent être:

- Adhérents, pour se lier à l'émail
- Clairs
- Hydrosolubles
- Digestibles au niveau oral.[171]



**Figure 54 :** *Un gel dentaire*

Exemple:

Le gel dentaire SENSIGEL<sup>MD</sup> favorise la réduction et la prévention de l'hypersensibilité dentinaire.

Ce gel dentaire pour dents sensibles contient deux principes actifs :

- Le Fluorhydrate de Nicométhanol, qui se fixe rapidement et intensément sur l'émail, produisant ainsi une couche protectrice fluorée.
- Le Potassium, élément naturel qui se fixe au niveau des terminaisons nerveuses présentes dans la dentine et s'oppose à la transmission des agressions extérieures.

Il contient les ingrédients suivants : sorbitol, eau, silice, nitrate de potassium (5%), arôme, nicométhanol hydrofluoride (1.02% soit 1500 ppm ion F-), lauryl sulfate de sodium, gomme

de cellulose, sodium saccharin, sodium méthylparaben, sodium propylparaben, Cl 47005, Cl 42051. Contient un dérivé fluoré.

### **1.3.3 - Les gels nasaux:**

Ils doivent être:

- Adhérents
- Inodores
- Non irritants
- Hydrosolubles[171]

#### Exemple:

RhinarisMD est un gel nasal qui aide à hydrater et à lubrifier les nez secs et congestionnés. Il est formulé pour offrir soulager les voies nasales asséchées par les environnements secs.

Il contient le Ingrédients suivants : Un mélange de 15 % de polyéthylèneglycol et de 20 % de propylèneglycol dans un gel ajusté au pH de 5,5. Eau purifiée, Carbopol 934P, carboxyméthylcellulose sodique, hydroxyde de sodium, chlorure de sodium, chlorure de potassium, chlorure de benzalkonium.

### **1.3.4 - Les gels ophtalmiques:**

Ils doivent être:

- Clairs
- Stériles
- Mucomimétiques

- Non sensibilisants
- Hydrosolubles, miscibles. [171]

Exemple:

GEL-LARMES<sup>MD</sup>, est un gel de suppléance lacrymale : il compense une insuffisance de sécrétion naturelle de larmes. Il est utilisé dans le traitement de la sécheresse oculaire due à une insuffisance lacrymale.

Il contient le carbomère 974 P comme principe actif, et les excipients suivants:

Eau purifiée, Sodium hydroxyde, Sorbitol, benzalkonium chlorure.

### **1.3.5 - Les gels vaginaux:**

Doivent être:

- Stables en milieu acides
- Adhérents
- Non irritants
- Sans graisse
- Non Collants
- Lubrifiants

Ils doivent avoir:

- Une dissolution lente
- Une résistance à la température corporelle[171]

Exemple:

Hyalofemme<sup>MD</sup>, est un gel vaginal à base d'acide hyluronique, il régénère l'épithélium de la paroi vaginale. Il active l'équilibre hygrométrique et améliore la guérison des fissures, il est:

- Neutre, incolore et inodore

- Bonne tolérance, exempt d'effets secondaires
- Revitalise les parois vaginales
- Améliore l'humidité du vagin
- Favorise la guérison des fissures de la paroi vaginale
- Effet immédiat

#### **1.4 - Les lentilles de contact**

Les lentilles de contact souples, ont été initialement utilisés pour l'administration de différents médicaments au niveau oculaire. Les lentilles de contact à base d'hydrogels ont l'avantage de pouvoir contenir une grande quantité d'eau, et de posséder de larges pores, comme ils absorbent les substances hydrosolubles dépendamment de leurs poids moléculaire, et ils permettent la libération des médicaments à un bon débit. D'autre part l'utilisation des hydrogels dans les lentilles de contact destinés à la délivrance médicamenteuse permettent de diminuer la dose minimale efficace, des médicaments tout en retardant la libération.

Les hydrogels utilisés sont à base du copolymère du 2-hydroxyéthyle méthacrylate, et de l'éthylène diméthacrylate.[173]

Intéressons nous maintenant aux lentilles de contact permettant de corriger les dysfonctionnements de l'œil:

Le métabolisme oculaire demande un apport en oxygène et aussi une capacité à éliminer le dioxyde de carbone. Sans lentille, cet échange se fait naturellement. L'œil doit donc respirer même lorsqu'on pose une lentille sur la cornée. Les matériaux de la lentille doivent laisser passer l'oxygène et le dioxyde de carbone. Cet échange gazeux est caractérisé par la perméabilité d'une lentille. La perméabilité d'une lentille dépend essentiellement des matériaux qui la composent mais aussi de l'épaisseur. La perméabilité d'une lentille est d'une importance capitale pour la santé oculaire car si l'œil n'a pas la possibilité de réaliser ces échanges gazeux nécessaires à son fonctionnement il risque l'hypoxie (oxygénation

insuffisante ). Cela peut entraîner des dégâts irréversible sur l'œil tels que: des œdèmes, la production d'acide lactique.

Certains matériaux, présent dans la lentille, sont indispensables au bon fonctionnement de celle-ci. Ces derniers permettent alors de corriger les dysfonctionnement de l'œil. Certains assurent la perméabilité à l'oxygène, comme le fluo carbone ou le silicone, et d'autres nécessitent l'ajout d'un agent mouillant, à cause d'une très mauvaise mouillabilité, il s'agit de l'acide méthacrylique.(C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), et plus précisément le méthacrylate de méthyle.

Les lentilles de contact sont donc considérés comme des dispositifs médicaux, c'est pour cela qu'une évaluation très stricte en ce qui concerne à la fois la sécurité et l'efficacité est nécessaire. L'Union européenne (UE) au cours des dernières années a établie des normes internationales (ISO) concernant le matériau, le produit, la performance, les tests de biosécurité, et les essais cliniques.

Ainsi les matériaux pour les lentilles ne devraient pas avoir des vides, d'impureté, d'ondulation, ou une décoloration, et doivent posséder à la fois la stabilité chimique et physique, et aussi les matériaux de la lentille doivent être des résines polyacryliques- généralement les résines sont des hydrogels à base de polymères- en particulier le poly méthacrylate de méthyle. Pour des raisons de sécurité, le verre est interdit." Le tableau VII présente les produits polymériques qui entrent dans la composition des gels des lentilles de contact:

**Tableau VII : Classification et principaux composants des lentilles de contact:**

| <b>Classification majeure</b> | <b>Classification mineure</b> | <b>Caractéristiques</b>        | <b>Exemples de composants polymériques des lentilles de contact</b>                                                                                                                  |
|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Lentilles de contact rigides  | Non-perméables à l'oxygène    | ----                           | Homopolymère du méthacrylate de méthyle                                                                                                                                              |
|                               | Perméables à l'oxygène        | Perméabilité à l'oxygène       | L'acétate butyrate de cellulose<br>Copolymères de méthacrylate de siloxanyle                                                                                                         |
|                               |                               | Haute perméabilité à l'oxygène | Copolymères de Méthacrylate de fluoroalkyle                                                                                                                                          |
| Lentilles de contact souples  | Contenant l'eau               | Teneur en eau < 40%            | Elastomères de type silicone<br><br>Elastomères acryliques<br><br>Copolymères d'hydroxyéthyle méthacrylate                                                                           |
|                               |                               | Teneur en eau 40%-60%          | Copolymères d'hydroxyéthyle méthacrylate<br>Méthacrylate, N-vinyle pyrrolidone, acide méthacrylique, homopolymère du méthacrylate de méthyle Copolymères de méthacrylate de glycérol |
|                               |                               | Teneur en eau > 60%            | Homopolymère du méthacrylate de méthyle<br><br>N-vinyle pyrrolidone, acrylamide (AAm)                                                                                                |

Par ailleurs, des gels de polymères naturels, tels que l'agarose et la gélatine, sont des candidats potentiels pour ces matériaux. Cependant, les lentilles actuellement disponible dans le commerce sont faites uniquement de copolymères dérivés de l'acide méthacrylique, et principalement le PHEMA ( Polyhydroxyethylmethacrylate ). Les lentilles ayant une teneur

en eau de 30 à 40% sont faites principalement de PHEMA et ceux avec des teneurs en eau de 70 à 80% sont faites de copolymères de N-vinyl pyrrolidone (NVP), de l'acrylamide (AAM), HEMA, et de l'acide méthacrylique (MA).[173]

### **1.5 - Patchs transdermiques[174]**

Les patchs permettent une administration systémique, contrôlée et prolongée de principes actifs. Ils sont particulièrement indiqués pour les principes actifs peu ou pas absorbés par voie orale (fentanyl), subissant un effet de premier passage important au niveau digestif et hépatique (œstradiol), présentant une courte demi-vie (scopolamine).

Seuls les principes actifs qui sont résorbés à travers la peau peuvent être utilisés pour cette forme galénique.

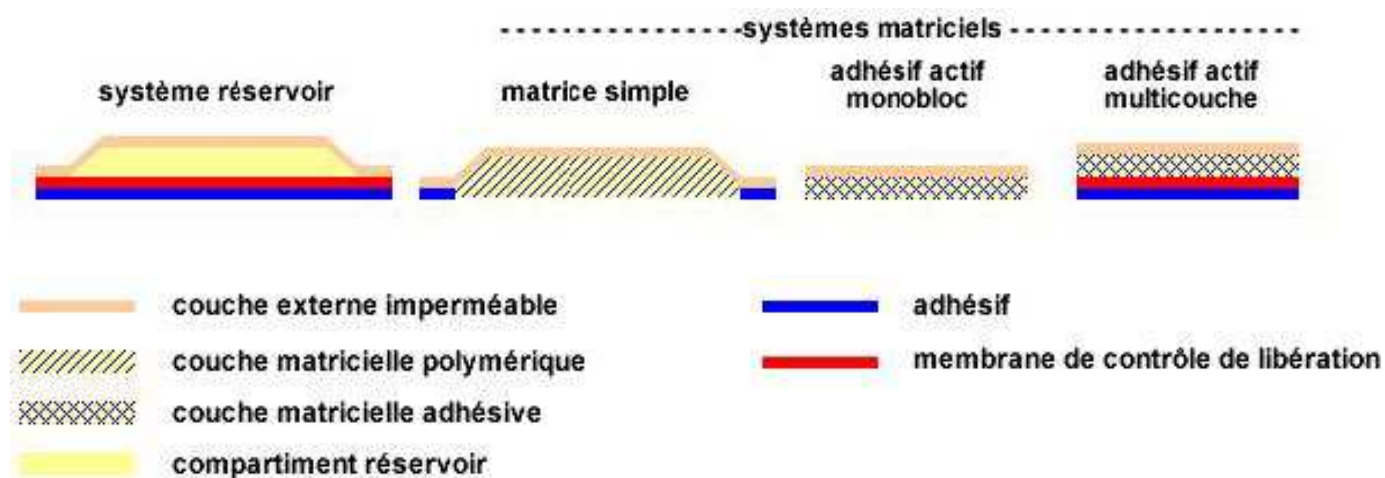
Tous les systèmes transdermiques actuels sont constitués d'une couche externe imperméable, d'un compartiment avec le principe actif, d'un élément de contrôle de libération qui est généralement de nature polymérique, d'un élément adhésif permettant le maintien au site d'application et d'un support protecteur à retirer avant l'emploi.

La plupart des patchs transdermiques tirent profit des avantages présentés par les gels de nature polymériques, à savoir: leur tolérance cutanée, leur facilité de préparation, leur faible coût de revient industriel et par le fait qu'ils offrent des possibilités de teneur en principe actif, en solvant et en agent de pénétration plus étendues.

On distingue deux types fondamentaux de systèmes transdermiques (figure 55):

- le type réservoir, constitué d'un réservoir contenant une solution ou un gel de principe actif et d'une membrane polymérique semi-perméable. Le principe actif est libéré à vitesse constante par la membrane semi-perméable. Il s'agit véritablement d'un système à libération contrôlée.
- le type matriciel constitué d'une masse polymérique dans laquelle est dissout ou dispersé le principe actif. Le pouvoir de diffusion du principe actif entre les chaînes de polymères contrôle sa libération, qui n'est généralement pas constante (sauf si l'on crée un gradient de

concentration au sein de la matrice avec plusieurs couches de concentration différente en principe actif). Ce type de patch est un système à libération modifiée et c'est la peau elle-même qui est le facteur limitant la pénétration et la résorption du principe actif. Lorsque l'adhésif recouvre la totalité de la surface de libération et fait partie intégrante de la matrice, on a un système de type adhésif actif qui a l'avantage de présenter une technologie simplifiée, une faible épaisseur et une grande souplesse le rendant plus confortable pour le patient. Il se décline aussi en version multicouche (concentrations croissantes de principe actif, avec membrane de libération) qui permet d'atteindre plus rapidement une concentration plasmatique efficace de médicament



**Figure 55 :** Structure des systèmes transdermiques passifs actuels

Un cas particulier des patches est celui des patch buccoadhésifs:

Les patches buccoadhésifs les plus communs sont ceux à base de gels polymériques de l'hydroxy-propyle-méthylecellulose (HMPC), ils possèdent une bonne adhésion à la muqueuse buccale, le propylène glycol et le carbopol peuvent aussi être utilisés.

Exemple:

Patch buccoadhésif de zolmitriptan, utilisé pour le traitement des migraines ( avec ou sans aura), zolmitriptan peut être administré par voie générale, mais l'administration par patch

buccoadhésif augmente la biodisponibilité et l'efficacité, le temps de demie vie de zolmitriptan administré par voie générale est de 2.5h à 3h, mais l'utilisation par patch buccoadhésif permet de retarder la libération jusqu'à 8 heures.[174a]

## **1.6 - Capteurs médicaux**

Un capteur est un dispositif conçu pour répondre à des stimulus physiques, comme la température, la pression, la lumière, le mouvement, etc. Il détecte la variation des valeurs de ces paramètres et converti les mesures à un signal observable et/ou enregistrable.[175a]

Les récents progrès dans la technologie des capteurs a été remarquable. Les nombreux capteurs actuellement utilisés dans le domaine médical, peuvent être divisées en deux types, des capteurs pour le diagnostic et des capteurs pour le traitement. A titre d'exemple pour cette dernière catégorie, un système de détection surveille la dialyse rénale.

L'une des excellentes propriétés des gels polymères c'est qu'ils peuvent gonfler et se rétrécir en réponse aux changements de l'environnement, cette propriété leur donne la possibilité d'être utilisés dans le domaine des capteurs médicaux . Ce domaine s'est rapidement développé, surtout avec la notion de transition du volume des gels de polymère ( c'est à dire les gels changent de volume par réponse à des contraintes externes ) . Les auteurs ont étudié la transition du volume de gels à base de polymères au niveau moléculaire. Il a été conclu que l'équilibre entre les forces d'attraction et de répulsion agissent sur les chaînes de polymère réticulées en modifiant l'interaction intermoléculaire, tels que les liaisons de coordination, les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes, un gel s'étire (force de répulsion) et se contracte ( force d'attraction). Ainsi, le contrôle de volume de transition a été tenté en utilisant la compatibilité des liaisons saccharidiques [176] et la réaction enzymatique [177] de la lectine. Par conséquent, un concept a été proposé pour construire un système biochimique mécanique [178], qui est un biocatalyseur fixe fonctionnel qui peut convertir l'énergie biochimique en énergie mécanique par le comportement d'étirement et de contraction des gels. La figure 56 montre un gel fait d'un polymère contenant de l'uréase, ce polymère est constitué de NIPAAm( N-isopropylacrylamide ) et d'acide acrylique, ce gel présente une

fonction biochimique mécanique, car il s'étire en présence de l'urée et se contracte à son absence.

Le pH du système augmente par l'ammonium généré par l'hydrolyse de l'urée, puis le groupement carboxyle se dissocie, il en résulte une expansion du gel par les forces de Coulomb (forces électrostatiques qui se repoussent).

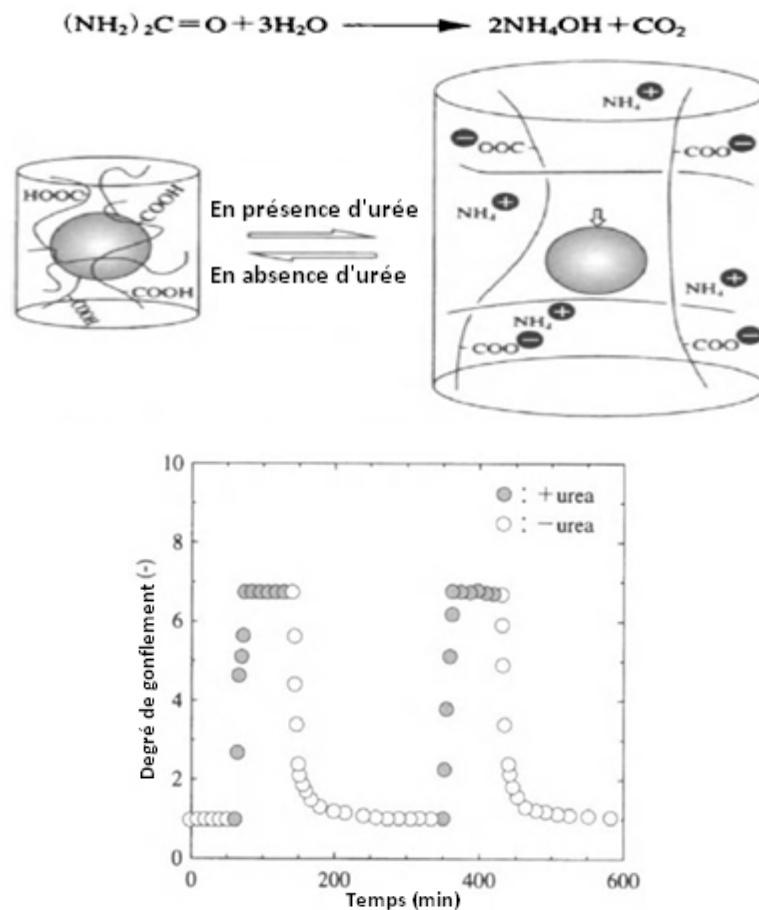


Figure 56 : Un gel capteur utilisant l'uréase

## II - Produits sanitaires

### 2.1 - Couches jetables pour enfant

La propriété la plus importante des polymères superabsorbants est leur capacité d'absorber l'eau. Les matériaux traditionnels absorbant l'eau tels que le coton, les pâtes et les éponges

absorbent l'eau dans les interstices par phénomène de capillarité. En revanche, un polymère superabsorbant absorbe l'eau dans les réseaux tridimensionnelles d'un polymère réticulé par la compatibilité des chaînes de polymère et de l'eau et par la pression osmotique.

Les polymères superabsorbants n'ont pas une grande vitesse d'absorption mais ils ont une bien meilleure capacité d'absorption d'eau par rapport au coton ou à la pâte. Les produits qui ont une propriété d'absorption élevée d'eau comprennent des produits sanitaires, tels que des couches jetables, des matériaux de construction, le paillis, un produit d'étanchéité pour les câbles électriques, les produits de préservation de fraîcheur dans l'industrie alimentaire.

En ce qui concerne les produits sanitaires, la couche jetable pour les bébés est le meilleur exemple d'un produit qui a une capacité d'absorption d'eau élevée. Le polymère superabsorbant est indispensable pour les couches jetables, et il a considérablement amélioré les performances de ces dernières.

Une couche jetable usuelle est constituée de:

- Un papier ou une feuille dans la partie supérieure, par laquelle l'eau peut traverser.
- un noyau absorbant l'eau
- Un panneau arrière imperméable

Jusqu'au début des années 1980, environ 70 g de pâte à papier a été utilisé en tant que noyau d'absorption. Plus tard, le poids de base a été réduit à 40 g par l'introduction d'un polymère superabsorbant.

L'utilisation du polymère superabsorbant peut fournir les avantages suivant:

- Absence de fuite.
- Pas d'accumulation de chaleur
- La prévention de l'érythème fessier
- Taille fine.

Cependant, si la concentration d'un polymère superabsorbant est trop élevée, l'efficacité d'utilisation diminue en raison du blocage de gel<sup>2</sup>. Afin de résoudre ce problème, des études ont consacré pour l'amélioration de la performance du polymère superabsorbant; de développement de nouveaux matériaux qui transporte l'eau efficacement et séparément; et de la conception d'un design révolutionnaire.

---

<sup>2</sup> C'est le blocage de l'écoulement du fluide lorsque le polymère superabsorbant est gonflé.

Concernant le premier point, la résistance du gel et l'absorption d'eau sous contrainte ont été améliorées en réticulant la surface du polymère super absorbant [179]. Cela a permis de développer des produits ultra-minces.

Plusieurs nouveaux matériaux ont été développés pour le transport de l'eau efficacement et séparément [180], y compris la cellulose réticulée appelée fibre bouclée, les fibres de PE / PP (polyéthylène polypropylène) fusionnées thermiquement, et un tissu spécial non-tissé de type rayonne. Ces nouveaux matériaux absorbent le liquide rapidement et le distribuent dans le polymère superabsorbant. En outre, ces nouveaux matériaux présentent une bonne intégrité à l'humidité. En particulier, ils ne présentent pas d'altération de structure, même après humidification, ce qui permet le maintien des canaux par lesquels le liquide peut être transféré.

Enfin, en ce qui concerne la conception révolutionnaire, de nombreux systèmes adoptent une couche de recueil, ou une combinaison d'une couche de recueil et une couche de transport entre le noyau d'absorption (Figure 57) et la feuille supérieure [181].

Pour la couche de recueil ou la couche de transport, soit une cellulose réticulée avec une densité de 0,04 à 0,1 g / cm<sup>3</sup>, soit des fibres de PE / PP fusionnées à chaud, ou un tissu non-tissé peut aussi être utilisé. Le noyau d'absorption est constitué d'un polymère superabsorbant réticulé en surface et de la pâte.

En général, la concentration du polymère superabsorbant est de 40 à 60% en poids, et le poids du polymère utilisé pour une seule couche est d'environ 10 à 12 g [182].

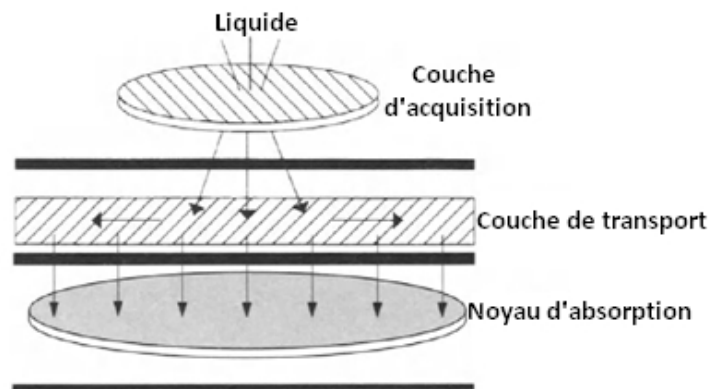
La figure 58 montre une vue piquée (birds-eye) d'un exemple de couche ultra-mince [183].

Ceci est une conception dite multicouche, composée de :

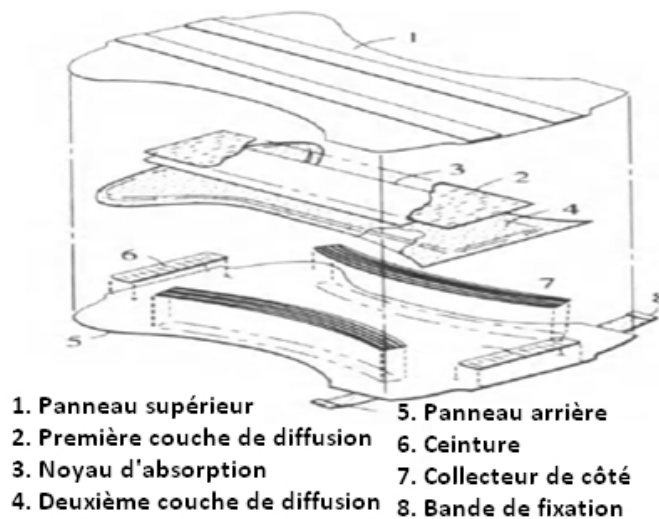
une première couche de diffusion de la face avant/Noyau d'absorption/ deuxième couche de diffusion/ back panel( ou face arrière)

La première couche de diffusion utilise une bande faite d'un polymère synthétique, son poids par unité de surface est de 20 à 200 g / cm<sup>2</sup> et la densité est de 0,01 à 0,12 g / m<sup>3</sup>. Le noyau absorbant est constitué d'un polymère superabsorbant et de la pâte, dans lequel le polymère occupe plus de 50% en poids.

La seconde couche de diffusion utilise des fibres hydrophiles telles que les fibres de cellulose ou de type rayonne avec le poids par unité de surface est la même que la première couche de 20 à 200 g / m<sup>2</sup> et une densité légèrement plus élevée de 0,04 à 0,2 g / cm<sup>3</sup>.



**Figure 57 :** Conception du noyau d'absorption d'une couche jetable ultramince



**Figure 58 :** Structure d'une couche jetable

## **2.2 - Serviettes hygiéniques**

### **2.2.1 - Définition et structure des serviettes hygiéniques**

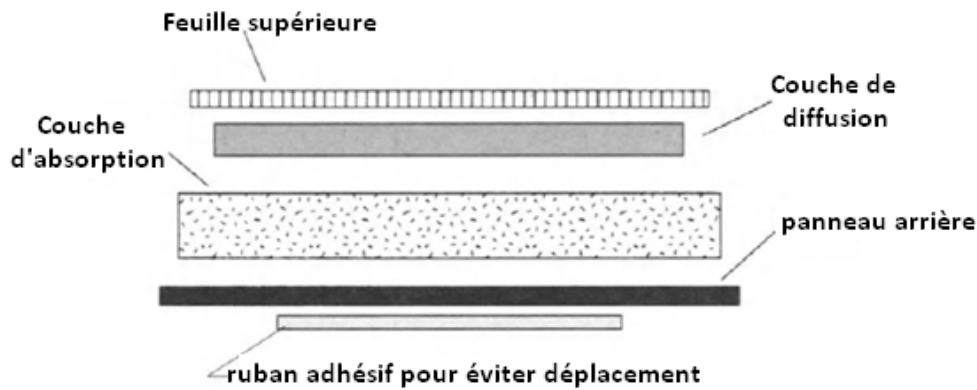
Une serviette hygiénique, ou protège-slip est un dispositif absorbant porté par les femmes lors de leurs menstruations mais également pour d'autres occasions, comme une intervention chirurgicale du vagin ou du col de l'utérus par exemple, qui peuvent entraîner une perte de sang, ou pour absorber les lochies après un accouchement. C'est, contrairement au tampon, une protection externe, qui se porte à l'intérieur du sous-vêtement.[175]

Les serviettes contiennent des gels superabsorbants. Il s'agit de cristaux de polyacrylate de sodium (ceux-là mêmes présents dans les couches ou les lingettes pour bébés), un polymère absorbant qui devient gel une fois humide et peut absorber jusqu'à huit cent fois son poids en eau. Les fonctions que doivent présenter les serviettes hygiéniques sont:

- Une forte capacité d'absorption / L'absence de fuite, en particulier l'absence de fuite de côté
- Ne causant pas d'irritation pour la peau
- Le confort
- Un bon ajustement pour le contour du corps
- Pas d'humidité pouvant conduire à une éruption cutanée.

Afin d'améliorer ces fonctions, les serviettes hygiéniques ont connu plusieurs développements technologiques . Actuellement, les serviettes hygiéniques sont constituées d'une feuille supérieure, une couche de diffusion, une couche d'absorption, un panneau ( une face ) arrière, et un ruban adhésif pour éviter tout déplacement.

La figure 59 représente une vue en coupe transversale de la structure générale des serviettes hygiéniques.[184]



**Figure 59 :** *Vue en coupe transversale d'une serviette hygiénique*

Un textile non tissé était une fois le matériau de choix pour la feuille supérieure. En 1986, un nouveau matériau, feuille à mailles, a été présentée et a gagné une popularité rapide surtout parmi les jeunes utilisateurs. À l'heure actuelle, la feuille à mailles a complètement remplacé le textile non tissée, et occupe plus de 60% du marché.

La feuille à mailles est une feuille de polyéthylène avec des trous ayant une forme d'entonnoir. La surface du polymère est traitée par un agent tensio-actif pour la rendre hydrophile, donc le sang ne va pas y adhérer, et la sécheresse et la propreté de ce type de feuille sont les caractéristiques les plus populaires parmi les utilisateurs.

Le rôle de la couche de diffusion est d'accepter rapidement le fluide corporel à partir de la feuille supérieure et la transférer à la couche d'absorption. Comme la couche de diffusion, un tissu non-tissé<sup>3</sup>, ou de une pâte stratifiée est utilisée. Aujourd'hui, les matériaux avec un gel de polymère superabsorbant sont très dominants. Il existe essentiellement deux types de couches d'absorption, un type stratifié dans lequel le gel du polymère superabsorbant est pris en sandwich par un tissu ou un textile non-tissé, ou un mélange d'un polymère superabsorbant et de la pâte enveloppée par un tissu autour d'un textile non tissé. En outre, il existe des variantes de ces deux couches d'absorption. La quantité du gel superabsorbant utilisé pour une serviette hygiénique est d'environ 0,6 à 1,5 g. La feuille arrière est une feuille imperméable à l'eau, et principalement constituée d'un film de polyéthylène. Les serviettes hygiéniques du nom

<sup>3</sup> On appelle le non-tissé tout produit manufacturé, constitué d'un voile, d'une nappe ou d'un matelas de fibres qu'elles soient réparties directionnellement ou par hasard, et dont la cohésion interne est assurée par des méthodes mécaniques et/ou physiques, et/ou chimiques et/ou par combinaison de ces divers procédés, à l'exclusion du tissage et du tricotage.

commercial Easy Day sont une exemple de serviettes hygiéniques fabriquées en coton, non tissé et avec un polymère superabsorbant de qualité supérieure.[185]

## **2.2.2 - Développement des polymères superabsorbants pour les serviettes hygiéniques**

### **2.2.2.1 - Absorption du sang**

Les polymères superabsorbants ont été utilisés d'abord pour les serviettes hygiéniques avant leur utilisation pour les couches jetables pour enfants. Cependant, les polymères actuellement utilisés ne sont pas spécifiquement pour absorber le sang, mais aussi pour absorber l'urine. Parce que le sang menstruel contient de grandes quantités de protéines, de cellules sanguines et d'autres déchets du système[186].

Les polymères superabsorbants présentent une capacité d'absorption relativement faible, et une vitesse d'absorption lente, et ils provoquent facilement le blocage du gel. Par exemple, comme le montre le tableau VIII, la majorité des polymères superabsorbants en commerce présentent pour l'urine une capacité d'absorption d'environ 40 à 45 g / g, alors qu'elle est d'environ 20 à 25 g / g pour le sang. Et la vitesse d'absorption est d'environ 0,2 à 0,5 g / g / s pour l'urine alors qu'elle est de 0,05 à 0,1 g / g / s pour le sang.

En outre, blocage du gel implique que la capacité d'absorption du sang ne soit pas nécessairement bonne. Le blocage du gel est le blocage de l'écoulement du fluide lorsque le polymère superabsorbant est gonflé. La pression extérieure pousse les particules gonflées à se déformer, et s'adhérer et finalement réduire l'écart entre les particules, bloquant ainsi l'écoulement du fluide [187].

**Tableau VIII :** *Capacité d'absorption des polymères superabsorbants commerciaux:*

|                             | <b>Sang</b> | <b>Urine</b> | <b>Eau distillée</b> |
|-----------------------------|-------------|--------------|----------------------|
| Capacité d'absorption(g/g)  | 20-25       | 40-45        | 450-600              |
| Vitesse d'absorption(g/g/s) | 0.05-0.1    | 0.2-0.5      | 0.5-0.8              |
| Blocage de gel              | Observé     | Aucun        | Aucun                |

L'adsorption de protéines dans le sang renforce l'adhésion des particules accélère le blocage du gel .Pour les polymères superabsorbants utilisés pour les serviettes hygiéniques, les caractéristiques telles que: une capacité d'absorption élevée, une rapidité d'absorption , un absence blocage de gel sont nécessaires.

Afin d'améliorer la capacité d'absorption du sang, plusieurs approches ont été présentées :

- Développer un procédé pour traiter la surface des polymères superabsorbants ordinaires.
- Un mélange avec des matières inorganiques ou organiques.
- L'utilisation de polymères superabsorbants avec des compositions différentes.
- L'augmentation de la porosité.
- L'utilisation de polymères superabsorbants fibreux.

### **III - Cosmétiques**

Un produit cosmétique est une « substance ou un mélange destiné à être mis en contact avec les parties superficielles du corps humain (l'épiderme, les systèmes pileux et capillaire, les ongles, les lèvres et les organes génitaux externes) ou avec les dents et les muqueuses buccales, en vue, exclusivement ou principalement, de les nettoyer, de les parfumer, d'en modifier l'aspect, de les protéger, de les maintenir en bon état ou de corriger les odeurs corporelles

Parmi les produits cosmétiques peuvent figurer (liste non exhaustive) :

- les crèmes, émulsions, lotions, gels et huiles pour la peau,
- les masques de beauté,
- les fonds de teint (liquides, pâtes, poudres),
- les poudres pour maquillage, les poudres à appliquer après le bain, les poudres pour l'hygiène corporelle,
- les savons de toilette, les savons déodorants,
- les parfums, eaux de toilette et eau de Cologne,
- les préparations pour bains et douches (sels, mousses, huiles, gels),
- les dépilatoires,
- les déodorants et antiperspirants,
- les colorants capillaires[199]

Dans le domaine des cosmétiques, les gels sont généralement définis comme des matériaux qui ont une viscosité élevée, et qui sont homogènes et transparent / translucide, utilisés dans les cosmétiques de nettoyage, et ils sont également utilisés pour nettoyer les autres produits cosmétiques tels que ceux utilisés pour le maquillage, le soin des cheveux, les soins du corps. Cependant, les composants inclus sont différents selon leurs types (dur ou mou) et leurs zones d'application.

### **3.1- Nettoyants de visage**

Un nettoyant de visage est utilisé pour se débarrasser des produits de dégradation de la peau, des produits physiologiques tels que les résidus de transpiration, la saleté de l'air, et des fonds de teint. Il existe de nombreux types de nettoyants pour le visage, ils dépendent de l'âge de l'utilisateur, la qualité de la peau, le type de saleté, et des préférences personnelles. D'autre part ces produits peuvent être distingués par le type d'agent tensio-actif utilisé. Récemment, un cristal liquide nettoyant pour le visage qui utilise un gel de polymère a été introduit [188]. Il est constitué d'un cristal liquide lyotrope formé par un système de tensioactif non

ionique/polyol/ eau, ce qui rend utile la transition de phase provoquée par la quantité d'huile et d'eau.

Un agent de lavage comme la poudre de polyéthylène ou le polyacrylate de sodium peut être ajouté pour améliorer le pouvoir de nettoyage, et laisser une sensation de fraîcheur. Un masque est utilisé pendant plusieurs heures en formant un revêtement sur le visage pour fournir des nutriments et de l'eau pour la peau ainsi que pour en enlever les saletés. Le polyvinyle alcool ou la carboxyméthylcellulose sont utilisés comme agents filmogènes.

Une formule typique pour un tel masque est listée dans le tableau IX [189].

### 3.2 - Nettoyants pour le corps

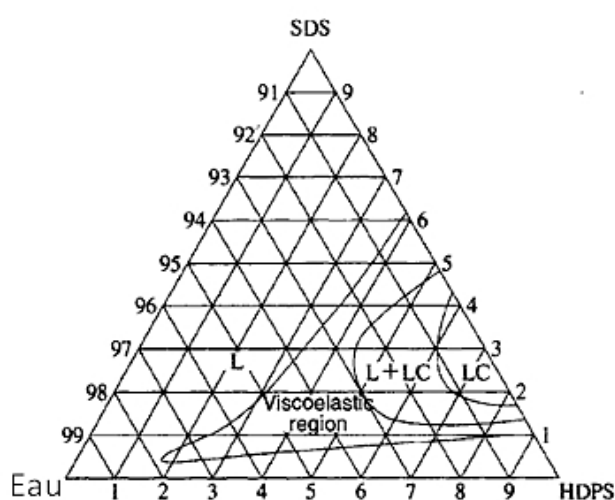
**Tableau IX :** *Les composants utilisés pour un masque*

|                                           |                     |
|-------------------------------------------|---------------------|
| Alcool polyvinylique                      | 15.0%               |
| Carboxyméthyl cellulose (gel synthétique) | 5.0%                |
| 1.3-butylène glycol (olyol)               | 5.0%                |
| Ethanol                                   | 12.0%               |
| Alcool oléylique                          | 0.5%                |
| Parfum                                    | Quantité appropriée |
| Conservateur                              | Quantité appropriée |
| Tampon                                    | Quantité appropriée |
| Eau distillée                             | 62.25%              |

Le principe d'un produit nettoyant, lors d'une douche ou d'un bain, est de laver le corps sans le dessécher en respectant le pH et le film hydrolipidique de la peau. Ainsi les impuretés sont éliminées et la peau est tonifiée.

Au cours des dernières années, les changements de l'environnement d'utilisation, tels que l'introduction de nouveaux outils de nettoyage comme l'éponge les serviettes du nylon a conduit à l'introduction de produits liquides ou en gel, comme les gels de douche qui donne une sensation glissante pendant le rinçage. Les gels de douche sont largement utilisés aux États-Unis et en Europe. Son contenu est un gel qui obtenue par mélange d'un tensioactif anionique et un tensioactif amphotère dans une solution aqueuse.

La figure 60 montre un diagramme de phase ternaire du système hexadécyl diméthyle ammoniopropansulfonate (HDPS) (amphotère)/ dodécylsulfate de sodium (SDS) (anionique) / eau [190].



**Figure 60 :** Diagramme de phase ternaire du système HDPS/SDS/Eau

Dans la région où le HDPS est relativement élevé, la gélification du système a lieu et des propriétés viscoélastiques sont observés. La région extrapolée de ce composant qui a montré une viscoélasticité à des concentrations élevées, est un cristal liquide hexagonal (Un cristal liquide est un état de la matière qui combine des propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé, et lorsque les molécules amphiphiles s'assemblent pour former de longs cylindres, qui s'arrangent sur un réseau hexagonal, on dit c'est un cristal liquide hexagonal). Ainsi, ce phénomène est considéré comme étant provoqué par le précurseur du cristal liquide hexagonal, qui est une micelle de type tige.

Dans la région de la gélification, il est connu que la stimulation de la peau est réduite par l'interaction statique entre deux agents tensio-actifs [191] ce qui conduit à un produit de nettoyage doux pour la peau.

Le tableau XI présente les polymères utilisés pour les cosmétiques de soins de la peau.

**Tableau XI :** *Les polymères utilisés pour les cosmétiques de soins de la peau:*

| <b>Classification</b>   | <b>Items</b>                                                                                                                                                            |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Polysaccharides         | Gomme de guar, gomme de caroube, carraghénane, gomme arabique, gomme adragante, pectine, mannane, amidon.                                                               |
| De type microbe         | Dextrine, acide hyaluronique                                                                                                                                            |
| De type animal          | Gélatine, caséine, collagène                                                                                                                                            |
| De type cellulose       | Méthylcellulose, éthylcellulose, hydroxyéthyle cellulose, hydroxypropyl cellulose, Carboxyméthyl cellulose, éthylhydroxyéthyl cellulose, méthylhydroxypropyl cellulose, |
| De type amidon          | Amidon soluble, carboxyméthylamidon, méthylamidon                                                                                                                       |
| De type acide alginique | Acide alginique                                                                                                                                                         |
| De type vinyle          | Alcool polyvinylique, polyvinylpyrrolidone, polyvinylméthyléther, polymères carboxyvinyliques, sel sodique d'acide polyacrylique,                                       |
| Autres                  | oxyde de polyéthylène                                                                                                                                                   |
| minéraux argileux       | Bentonite, laponite                                                                                                                                                     |

Comme on peut le voir dans le tableau, les polymères utilisés pour les soins de la peau présentent généralement des propriétés d'écoulement pseudoplastique ou thixotrope et ils ont la capacité de former des gels facilement [200].

Le rôle de ces gels polymères est extrêmement important pour améliorer la facilité d'utilisation et la fonctionnalité. Le contrôle de la viscosité, la stabilisation de l'émulsion, et le maintien de l'humidité sont les fonctions assurées par les polymères dans les produits cosmétiques de soins de la peau.

### **3.3 - Nettoyants pour les cheveux:**

La consommation mondiale de produits cosmétiques de soins capillaires augmente chaque année. Parallèlement à cela, la croissance des produits de gel pour le soin des cheveux a également été remarquable. À l'heure actuelle, il est rapporté que 38% des femmes et 18% des hommes aux Etats-Unis et en Europe utilisent des gels de soin capillaires.

Les nettoyants pour cheveux, les shampooings, et les produits de rinçage des cheveux sont utilisés pour nettoyer et maintenir la propreté des cheveux et du cuir chevelu. Ainsi, des shampooings qui ont une capacité de nettoyage élevé ont été développés en utilisant principalement des savons ou tensioactifs synthétiques. Cependant, ces dernières années, parce que les gens se lavent les cheveux presque tous les jours, la puissance de nettoyage n'est pas aussi considérée qu'avant.

L'effet désiré pour un shampooing est de fournir une douceur pour le passage des fibres à travers les cheveux et d'en réduire l'enchevêtrement [193].

L'utilisation des gels de polymères cationiques dans les shampooings présente plusieurs avantages tels que: La diminution de l'enchevêtrement des cheveux lors du rinçage, la prévention contre la chute et la cassure des cheveux, l'évitement des dégâts dans le cuir chevelu.

Des polymères cationiques naturels, tels que la cellulose cationique et la gomme de guar cationique, et des polymères cationiques synthétiques sont utilisés. Polymères cationiques typiques sont présentés dans le tableau X.

**Tableau X : Structure chimique des polymères cationiques**

| Polymères cationiques naturels                                                                                                                                                                        | Polymères cationiques synthétiques                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\left[ \text{Cellulose} \right]_n \text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \text{Cl}^-$ <p>Cellulose cationique</p> | $\left[ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-)-\text{CH}_2 \right]_n \left[ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2) \right]_n$ <p>Copolymère de chlorure de diallyl ammonium et d'acrylamide</p><br>$\left[ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2)-\text{CH}_2 \right]_n$ <p>Poly chlorure de diallyldiméthylammonium</p> |

Récemment, les changements de mode de vie, surtout pour les jeunes tels que l'augmentation de la fréquence du lavage des cheveux, surtout avant de quitter la maison, a conduit à la commercialisation d'un concept plus avancé des shampooings de conditionnement et des shampooings de rinçage [195]. (Ce dernier est littéralement un shampooing dans lequel un agent de rinçage est mélangé.) L'agent de rinçage contient de l'huile, un complexe de tensioactif anionique et cationique (paire d'ions) [196] ou des dérivés de polydiméthylsiloxane de poids moléculaire élevé (silicone).

En outre, un silicone aminoalkyle modifié qui est un diméthylsiloxane à laquelle le groupe aminoalkyle est introduit, a été mis au point pour améliorer les caractéristiques de formation, la puissance de nettoyage, et l'adsorption sur les cheveux [197]. Il fournit un effet de rinçage qui diffère en apparence de celle des systèmes traditionnels.

Toutefois, l'addition des polymères aux systèmes de nettoyage des cheveux est utilisée pour améliorer la facilité d'utilisation, plutôt que d'augmenter la viscosité.

### 3.4 - Les gels coiffants

Les gels coiffants se distinguent des d'autres gels capillaires par le fait qu'ils sont absorbés sur les cheveux, ils confèrent une coiffure désirée, et ils peuvent maintenir la forme pendant

une longue période. Un tel effet de mise en forme est réalisée principalement par des polymères fixants , qui sont appliquées sur les cheveux par l'intermédiaire d'un gel. Un bon gel de soins de cheveux doit satisfaire les conditions [205] suivantes:

- Il doit être incolore et transparent.
- Doit présenter un comportement rhéologique de fluidification par cisaillement ce qui est important pour éliminer le gel à partir d'un récipient et pour faciliter sa propagation à travers les cheveux.
- Doit montrer une stabilité envers le cisaillement, la chaleur et la lumière , et doit être non toxique pour l'Homme.

Un bon gel coiffant doit également avoir une excellente capacité d'assurer la fixation d'une coiffure, et de ne pas avoir la sensation d'être collant lors de l'utilisation. La viscosité des gels coiffants est habituellement située dans l'intervalle de 45 000 à 65 000 cP, et même les gels de pulvérisation à faible viscosité ont une viscosité entre 7.000 et 10.000 cP.

Un gel coiffant doit comporter au moins les composants suivants:

- |                                                               |                               |
|---------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| - Eau: ( Solvant ) -----                                      | Quantité suffisante pour 100% |
| - Alcool: ( Cosolvant, antimousse ) -----                     | 0-6%                          |
| - Un polymère de fixation capillaire: ( PVP/VA)-----          | 1-5%                          |
| - Agent de gélification:( Sodium carbomer )-----              | 0,25-1,0%                     |
| - Agent de neutralisation: ( Hydroxyde de sodium )-----       | 0,5-1,5%                      |
| - Tensioactif non ionique: ( Monostéarate de sorbitane )----- | 0,5-2%                        |
| - parfum: -----                                               | 0,1-0,4%                      |
| - Antioxydant: ( Acide ascorbique )-----                      | 0-1%                          |
| - Stabilisateur UV: ( Pongamol )-----                         | <0,1%                         |
| - Agent chélateur: ( Sel sodique quaternaire d'EDTA )-----    | <0,1%                         |
| - Autres: -----                                               | 0-0.1%                        |

L'alcool est utilisé en tant que co-solvant puisque des composants ne se dissolvent pas dans l'eau suffisamment.

Les exigences pour les polymères fixatif capillaire sont [208]:

- Ils doivent être hydrosolubles, ou capables de se dissoudre dans l'eau avec une petite quantité d'alcool, ce qui implique la présence de groupements hydrophiles dans la molécule.
- Ils doivent avoir un effet fixateur prolongé dans le temps, à savoir que le polymère doit posséder un pouvoir adhésif constant et une excellente capacité filmogène.
- Ils doivent être inodores, et ne doivent constituer en aucun cas un danger pour l'Homme.

Le tableau XII résume les agents de gélification souvent utilisés dans les gels coiffants:

**Tableau XII : Agents de gélification utilisés pour les gels coiffants:**

| Noms chimiques                                           | Noms des marques                                                 | Fabricant   |
|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------|
| Acide polyacrylique ( carbomère )                        | Carbopol 940 ; Carbopol 980                                      | BF Goodrich |
|                                                          | Carbopol ETD ; Carbopol;Ultrez10<br>Acritamer 940 ; Acritmer 941 | RITA        |
| Hydroxyéthyle cellulose                                  | Cellosize HEC QP                                                 | Amerchol    |
| Copolymère de méthyle vinyle éther<br>monoéthyle maléate | Stabileze 06 ; Stabileze QM                                      | ISP         |

Le plus efficace et le plus largement utilisé est carbomère. Carbomère est un acide polyacrylique. Ci-après on trouve la formule pour un gel coiffant commercial:

- Eau: ( Solvant ) -----86,5%
- Carbomère 940: ( Epaississant ) -----1,0%
- Hydroxyde de sodium: ( Régulateur de pH ) -----1,4%
- Copolymère de PVP / VA ( Agent filmogène, fixateur capillaire ) :-----10%
- Sel sodique quaternaire d'EDTA: ( Complexant )-----0,1%

- Glycérides d'amande PEG-60 : ( Emollient, hydratant, masquant )----- 1,0%
- Pigments, parfum, et antioxydant ajusté à devenir 100%

### 3.5 - Les gels de conditionnement

Les gels de conditionnement sont essentiellement constitués des mêmes composants que les gels coiffants à l'exception de l'utilisation d'un polymère de conditionnement au lieu d'un polymère de fixation, et comme accélérateur de conditionnement un composé d'ammonium quaternaire ou de dérivé de protéines est souvent utilisé à raison de 0,2 à 5%, car il aide à démêler les cheveux

Les polymères de conditionnement sont hydrosolubles et généralement de charge positive. Parce qu'ils sont cationiques, ils ont une meilleure compatibilité avec les cheveux par rapport aux polymères de fixation. Cependant, ils montrent plutôt une faible capacité filmogène.

Le polyquaternium 4,7,10,11 et 24, de le chlorure de guar hydroxypropyltrimonium, et le diméthicone copolyol sont les polymères de conditionnement les plus utilisés. Ce diméthicone copolyol est un silicone rendu hydrophile par copolymérisation avec de l'éthylène glycol. Ce copolymère est utilisé pour sa capacité de lubrification.

Ceci est un exemple d'une formule d'un gel de conditionnement [205]:

|                                                        |        |
|--------------------------------------------------------|--------|
| Eau: ( Solvant )-----                                  | 95,20% |
| Carbomère 940: ( Epaississant )-----                   | 0,5%   |
| Triméthanolamine: ( Compensateur de pH )-----          | 0,5%   |
| Polyquaternium-11: ( Antistatique, filmogène )-----    | 1,00%  |
| Glycérine: ( Humectant, dénatutant, solvant )-----     | 1,00%  |
| Propylène glycol: ( Hydratant, émollient )-----        | 1,00%  |
| Diazolidinyl urée: ( Conservateur )-----               | 0,30%  |
| Méthyle parabène: ( Conservateur )-----                | 0,11%  |
| Parahydroxy benzoate de propyle: ( Conservateur )----- | 0,03%  |
| Poly sorbitol 20: ( Dispersant )-----                  | 0,20%  |
| Benzophénone-4: ( agent anti-UV )-----                 | 0,10%  |

Sel di sodique de l'EDTA: ( Complexant )-----0,05%  
Pigments, parfums ajusté à 100%

Des produits multifonctionnels sont actuellement disponibles sur le marché jouant le rôle des gels coiffants et ceux de conditionnement à la fois. Par ailleurs, un gel coiffant peut offrir également un certain degré de conditionnement, et également une certaine capacité de fixation des cheveux.

### **3.6 - L'augmentation de la viscosité par l'ajout des agents de gélification**

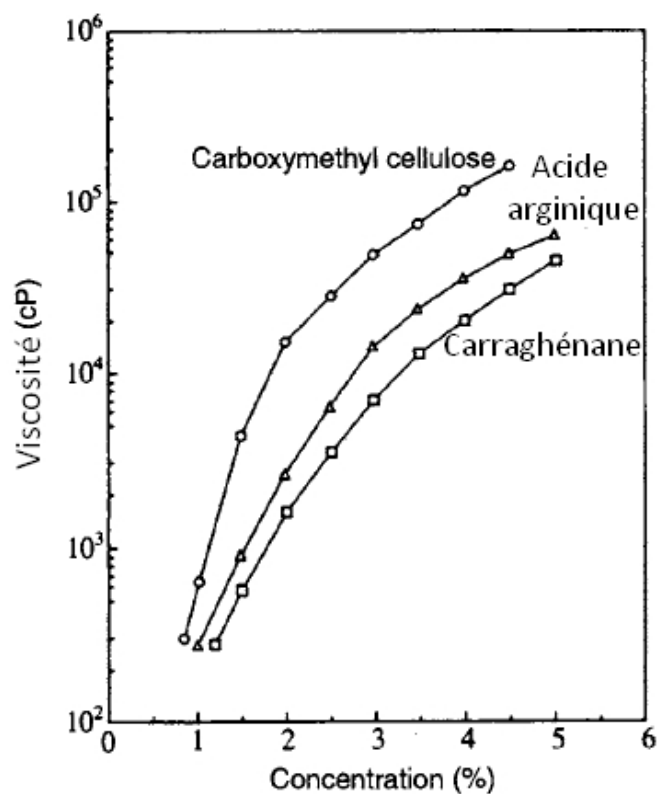
#### **3.6.1 - Agents de gélification hydrophiles**

Les agents hydrophiles de gélification peuvent être classés en: non ioniques, anioniques et cationiques, sur la base de leurs charges. Les agents de gélification hydrophiles pour les soins de la peau doivent être sûrs pour la peau et en même temps avoir la capacité d'augmenter la viscosité. Pour ces raisons là, les types non ionique et anionique sont généralement les plus utilisés.

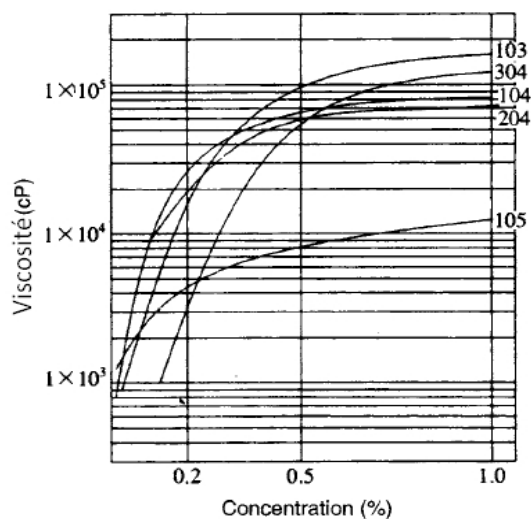
La figure 61 montre la viscosité des agents de gélification non ioniques et anioniques, dont le carraghénane, carboxyméthylcellulose, et l'alginate de sodium.

Les autres exigences pour ces agents hydrophiles sont l'esthétique et la sensation du gel sur la peau.

Les polymères carboxyvinyles, répondent à toutes ces exigences. Ils forment des gels transparents dans l'eau ou l'éthanol aqueux, et ne présentent ni formation de fibres, ni collage. Il existe divers polymères carboxyvinyles commercialisés et la viscosité de certains d'entre eux sont représentés sur la figure 62 [201].



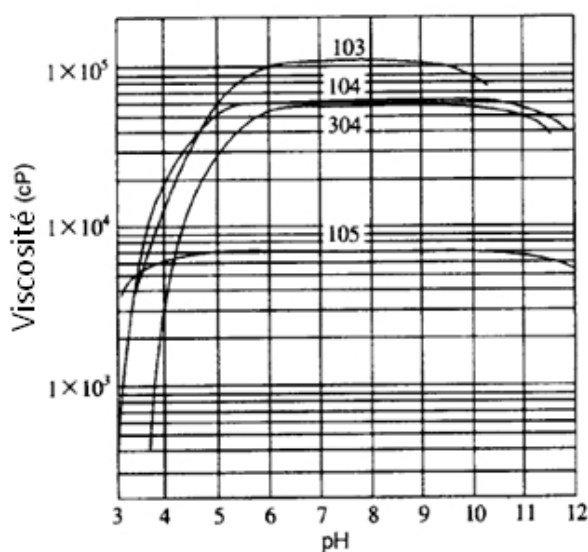
**Figure 61:** Viscosité de quelques agents de gélification hydrophiles.



**Figure 62 :** Viscosité des polymères carboxyvinyle réticulés de types HighvisWako® 103, 304, 104, 204, et 105 dans un pH de  $7 \pm 0.2$  à différentes concentrations

Comme on le voit sur la figure, les différences de viscosité sont en fonction du poids moléculaire et du degré de réticulation. Ces matériaux présentent une importante amélioration de viscosité à proximité du pH neutre en raison de la répulsion des groupes carboxyliques dissociés.

La figure 63 illustre la relation entre le pH des solutions aqueuses des polymère carboxyvinyles et la viscosité [201].



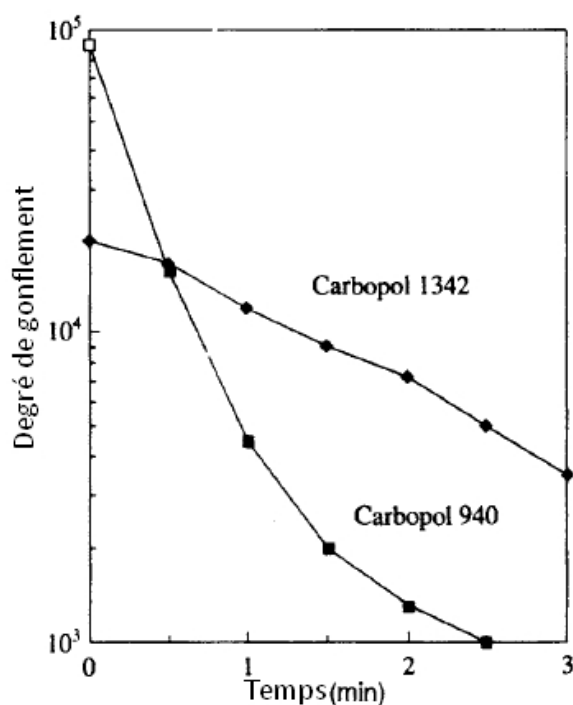
**Figure 63 :** Viscosité des polymères carboxyvinyles réticulés de types HighvisWako® 103, 304, 104, 204, et 105 en fonction du pH

En général, il est connu que le défaut des gels de polyélectrolytes est la réduction extrême de la viscosité en présence d'un sel. De même, le degré du gonflement des polymères carboxyvinyles est influencée également par les sels comme le montre la figure 64. Cette propriété implique une difficulté pour le cosmétique d'être enlevé de son bouteille.

Si le produit cosmétique est en contact avec une fibre qui contient une grande quantité de sel, cela va réduire la viscosité de l'interface entre le cosmétique et le doigt, ce qui entraîne une difficulté d'enlèvement du produit avec les doigts. Pour résoudre ce problème, il est nécessaire d'utiliser plus de polymère ou l'utilisation simultanée d'un polymère non ionique.

Cependant, une solution plus simple est de développer un polymère peu influencé par la présence d'un sel. Un polymère carboxyvinyle forme de grosses boules si une grande quantité de polymère est ajouté au solvant.

Récemment, un nouveau polymère carboxyvinyle ayant résolu ce problème est devenu disponible dans le commerce (nom commercial: Carbopol Ultrez 10 ). Ce polymère présente une viscosité faible, même à une concentration élevée et ne présente pas d'agréga- tions de grosses boules.



**Figure 64 :** *L'influence d'un sel sur la viscosité des polymères carboxyvinyles réticulés( concentration 1%)[202]*

### 3.6.2 - Agents de gélification oléophiles

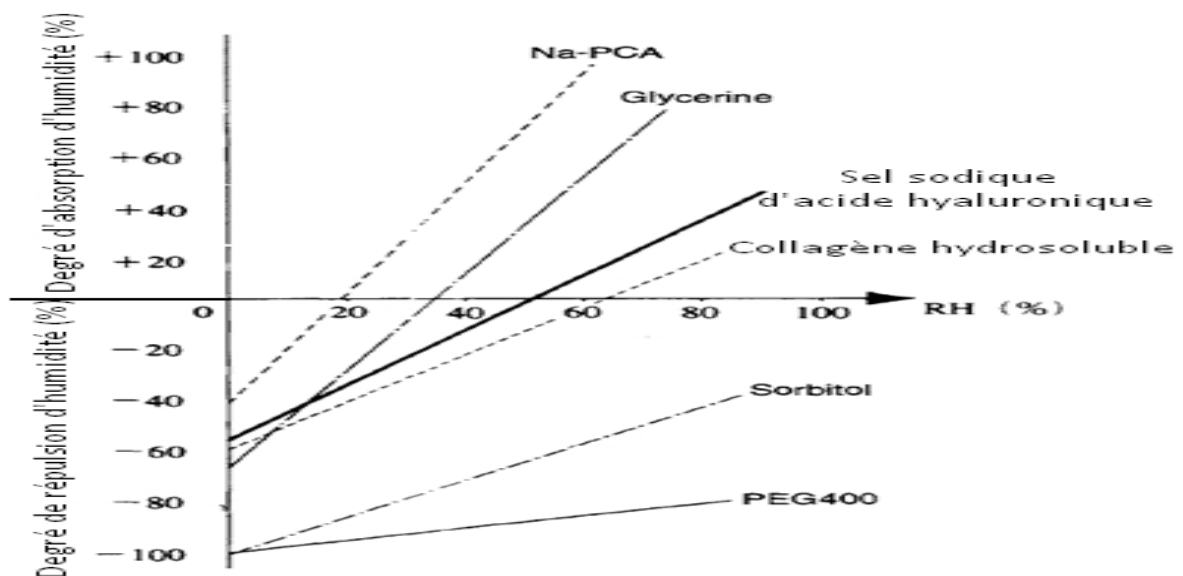
La sensation glissante des gels oléophiles pour la peau est généralement indésirable. Ainsi, ils sont beaucoup moins utilisés, leur utilisation se limite pour le nettoyage de la peau et les écrans solaires.

### 3.7 - L'hydratation

L'une des fonctions de cosmétiques de soins de la peau est de lui permettre de conserver son hydratation. Par conséquent, en plus de l'eau, des agents hydratants, sont ajoutés à des produits cosmétiques de soins de la peau.

Les agents hydratants fréquemment utilisés sont des gels de composés de faible poids moléculaire, tels le type polyol, l'acide pyrrolidone carboxylique, l'acide lactique, et les polysaccharides tel que l'acide hyaluronique. D'une manière générale, les sels d'acides organiques à faible poids moléculaire présentent une absorption élevée d'humidité, et une capacité importante d'hydratation. Toutefois, ils sont aisément influencés par les conditions extérieures telles que l'humidité relative.

En revanche, les gels hydratants polymériques ne sont pas significativement influencés par les conditions extérieures. En particulier, l'hyaluronate de sodium présente peu de changement dans la propriété d'absorption d'humidité, comme illustré dans la figure 65 et il est considéré comme un agent hydratant idéal parmi les matériaux polymériques [203]. Il est également connu que l'acide hyaluronique maintient sa capacité d'adoucissement de la peau pendant une longue période lorsqu'il est utilisé avec un agent hydratant à faible poids moléculaire, la glycérine [204].



**Figure 65** - Propriétés d'absorption d'humidité de divers agents hydratants [203].

## **IV - Assainisseurs ( Désodorisants et rafraichisseurs d'air)**

### **4.1 - Introduction**

Le marché des désodorisants peut être divisé en ceux pour: les chambres, les toilettes et les voitures. Le marché des désodorisants de toilettes a été ouvert quand une société nommée Konoe Brothers a introduit Airwik en 1952. Cependant, le développement actif du marché a eu lieu lorsque les gels désodorisants ont été développés dans les années 1970. Par le fait qu'il ne coule pas, même si on fait tomber la bouteille, en plus de sa facilité le gel est devenu très populaire.

Dans les années 80, de nombreux produits ont été commercialisés avec divers parfums et différentes applications (pour les animaux domestiques, le tabac, et les entrées des maisons). Le marché des désodorisants d'air des chambres a été ouvert en même temps que celui des désodorisants hygiénique des toilettes, car il n'y avait pas de distinction d'utilisation à ce moment-là.

Aujourd'hui, les hydrogels dominant le marché avec une part de 80%, et le reste du marché est constitué de gels oléophiles, de désodorisants liquides et pulvérisables.

L'objectif initial des désodorisants pour voitures était de masquer l'odeur du tabac. Peu à peu, le désodorisant est devenu un moyen de confort, et une manière d'expression de soi dans un espace personnel limité. Ainsi, on commença à prêter plus d'attention pour le design et la couleur des désodorisants. Du fait qu'ils sont faciles à remplir dans leurs articles de conditionnement, les désodorisants liquides sont les plus vendus. Cependant, les gels sont également attirants dans la mesure où ils présentent une caractéristique importante, c'est la possibilité de ne pas se vider, même dans des situations délicates, grâce à leurs propriétés d'écoulement.

### **4.2 - Les gels désodorisants**

La fonction la plus importante d'un rafraîchisseur d'air est de diffuser efficacement un parfum. Dans le cas où il y a une odeur désagréable dans les toilettes, un désodorisant d'air est

utilisé non seulement pour profiter du parfum mais aussi pour se débarrasser des mauvaises odeurs. La plupart des produits commerciaux sont fabriqués sur ce principe. Il est important de vaporiser le parfum dans l'air à une concentration appropriée pour des périodes de temps prolongées. Ainsi, différents produits sont vendus avec de tels mécanismes.

Les rafraîchisseurs d'air et les désodorisants solides et ceux utilisant des agents de gélification occupent 80% du marché.

Les éléments suivants sont importants et doivent être pris en compte lors du développement d'un désodorisant[209].

- Aucun changement du parfum au cours du temps et aucune baisse d'efficacité.
- Aucune décoloration des pigments.
- Aucune séparation de phase.
- La force du gel constante.
- Aucune dégradation du gel.
- Résistance du gel à la chaleur (thermorésistant).
- Reprendre ses propriétés initiales, même après congélation.
- Petites quantités de résidus après utilisation.
- Avoir un effet antimicrobien.

Les désodorisants qui répondent aux conditions ci-dessus peuvent être divisés en deux types, hydrophiles et oléophiles.

#### **4.2.1 - Les gels désodorisants hydrophiles**

Le composant principal des gels hydrophiles est l'eau, et c'est le type dominant des désodorisants et des rafraîchisseurs. Également, ce type ne présente pas un danger d'incendie, et leur fabrication n'est pas assez coûteuse. Leur vaporisation peut s'étendre sur une grande distance, et des produits de forte et d'agréable parfum peuvent être fabriqués. Avec ces

produits il est facile de déterminer leurs limite d'utilisation, car lorsque l'eau s'évapore complètement le gel se rétrécit.

Toutefois, les parfums sont des huiles essentielles, et donc différentes techniques sont utilisées pour disperser d'une manière homogène le parfum et le gel.

### (a) Gels de carraghénane

Le carraghénane (ou carraghénine) est un polysaccharide (galactane) extrait d'algues rouges servant d'agent d'épaississement et de stabilisation. Les carraghénanes permettent de former des gels à chaud (jusqu'à 60 °C) et présentent donc un intérêt par rapport aux gélatines animales traditionnelles. C'est un mélange de différents polysaccharides, et est largement utilisé pour les assainisseurs d'air et les désodorisants de toilette.[210]

#### Exemple de formule:

|                                        |                     |
|----------------------------------------|---------------------|
| Base de carraghénane-----              | 2-3%                |
| Stabilisateur ( Acide oléique )-----   | 1-5%                |
| Conservateur ( Parabens )-----         | 0,1-0,2%            |
| Tensioactif (Alkyleéthersulfate )----- | 1-5%                |
| Parfum -----                           | 5-8%                |
| Pigment ( Dioxyde de titane )-----     | quantité appropriée |
| Eau -----                              | quantité requise    |

**Total -----100 (% en poids)**

### (b) Gels d'agar-agar

L'agar-agar est un matériau visqueux obtenu à partir d'algues rouges appartenant aux familles des Gelidiacées et des Gracilariacées. produit découvert au Japon en 1658 par Minora Tarazaemon, souvent faussement attribué à Fanny et Walther Hesse , qui ont découvert son utilité en tant que milieu de culture en microbiologie. C'est un mélange de différents polysaccharides. Les produits qui utilisent l'agar-agar sont plus chers que ceux qui utilisent le carraghénane, donc ce premier est rarement utilisé aujourd'hui.[211]

#### Formule:

Agar----- 1 - 2%  
Stabilisateur ( Acide oléique )----- 1 - 5%  
Conservateur ( Parabens )-----0,1 - 0,2%  
Agent tensio-actif ( Lauryl sulfate de sodium )-----1-5%  
Parfum -----5 - 8%  
Pigment ( Dioxyde de titane )-----quantité appropriée  
Eau -----quantité appropriée

**Total----- 100 (% en poids)**

#### (c) Gels de gomme gellane:

La gomme gellane est composée de polysaccharides produits par une culture de micro-organismes. Le procédé de fabrication est breveté par Kelco Co.[212]. Du fait de son excellente transparence et sa résistance à la chaleur, il est utilisé pour les chambres et voitures où les aspects esthétiques sont importants.

#### Formule [213]:

Gomme de gellane -----0,3 - 1,0%  
Stabilisateur ( Stéarate de glycéryle ) -----5 - 10%  
Le lactate de calcium ( régulateur d'acidité )-----3 - 5%  
Agent anti-UV ( benzophénone )-----0,1 - 0,2%  
Agent conservateur ( Parabens )-----0,1 - 0,2%  
Parfum -----5 - 10%  
Agent tensio-actif (Alkylethersulfate )-----5 - 10%  
Éthanol ( Dissolvant )-----5 - 8%  
Pigment ( Dioxyde de titane )-----quantité appropriée  
Eau-----quantité restante

**Total-----100.0 (% en poids)**

#### (d) Gels de collagène /gélatine[214]

Un gel transparent élastique peut être préparé à partir de la gélatine. Quelques exemples existent pour les produits commercialisés.

##### Formule:

###### *-Partie A :*

|                                                      |       |
|------------------------------------------------------|-------|
| Gélatine (poids moléculaire 55,000-- 1,000,000)----- | 4,5%  |
| Sucre ( Sorbitol : humectant)-----                   | 0,5%  |
| Eau -----                                            | 75,0% |

###### *-Partie B :*

|                                                                       |      |
|-----------------------------------------------------------------------|------|
| Parfum -----                                                          | 6,0% |
| Le poly (éther oxyéther nonylphenyl) (10) ( Détergent )-----          | 4,0% |
| Un copolymère d'isobutylène anhydre ( Antioxydant )-----              | 0,8% |
| L'acide maléique (poids moléculaire 8000) ( Dispersant, séquestrant ) |      |
| Ethanol ( Dissolvant )-----                                           | 2,0% |
| Propylène glycol ( Surfactant )-----                                  | 0,2% |
| Eau -----                                                             | 7,0% |

**Total -----100.0 (% en poids)**

Les constituants de la partie A sont mélangés, puis mis à une température de 60 à 70°C pour la dissolution, puis le mélange est homogénéisé. Après refroidissement à 40°C, la partie B quia a été préalablement préparée est ajoutée. Après, le tout est agité jusqu'a homogénéisation, puis on garde le mélange dans un récipient à 25°C pendant une heure.

#### (e) Aquagel

Aquagel est un agent de gélification développé par Mitsubishi Petrochemicals. Son composant est un composé d'uréthane obtenu par réaction entre un polyol, un polyisocyanate et de l'imidazole (ou de 2-méthyle imidazole). Un gel transparent peut être préparé à la température ambiante. Cependant, le gel manque de stabilité thermique il ne peut pas être utilisé pour les zones où la température est susceptible d'être élevé. Le nom Aquagel est souvent confondu avec le terme "hydrogel" [215]

##### Formule:

|                                              |                           |
|----------------------------------------------|---------------------------|
| Aquagel C-2020 -----                         | 12,0%                     |
| Parfum -----                                 | 5,0%                      |
| Agent tensio-actif ( Propylène glycol )----- | 5,0%                      |
| Le sulfite de sodium ( Conservateur )-----   | 0,2%                      |
| Agent anti-UV ( Benzophénone )-----          | 0,1%                      |
| Pigment ( Dioxyde de titane )-----           | 0,005%                    |
| Eau -----                                    | QSP 100%                  |
| <b>Total-----</b>                            | <b>100,0 (% en poids)</b> |

#### 4.2.2 Les gels désodorisants oléophiles:

Un hydrocarbure comme le limonène ou la paraffine est utilisé en tant que composant principal dans les désodorisants de gels oléophiles. Ces hydrocarbures ont une bonne compatibilité avec les parfums et la quantité de parfums utilisés peut être modifiée à volonté. Cependant, l'utilisation de limonène limite l'utilisation des parfums de type orange. D'autre part, la paraffine, en plus d'être inflammable, elle a une odeur caractéristique désagréable et donc à masquer.

Ces produits sont moins commercialisés que les produits à base d'eau.

##### (a) Les gels à base de savons [216]

Le composant principal est un savon d'acide stéarique et des gels dits de limonène. Ces gels sont largement utilisés pour les assainisseurs et désodorisants d'air de toilettes.

**NB:** Les assainisseurs sont utilisés lorsque une odeur agréable est souhaitée, même si aucune mauvaise odeur n'est sentie. Alors que les désodorisants sont utilisés pour décomposer ou masquer les odeurs désagréables.

##### Formule:

|                                                    |                           |
|----------------------------------------------------|---------------------------|
| Stéarate de sodium ( Tensioactif )-----            | 5-15%                     |
| Hydrocarbures (limonène et autres) ( Parfum )----- | 40-90%                    |
| Alcools -----                                      | 1-50%                     |
| Eau -----                                          | 0,2-2,0%                  |
| <b>Total -----</b>                                 | <b>100,0 (% en poids)</b> |

### (b) Les gels de savons métalliques[217]

Les gels de savons métalliques sont des gels élastiques transparents.

#### Formule:

|                                                          |                           |
|----------------------------------------------------------|---------------------------|
| Limonène ( Huile essentielle )-----                      | 80 à 95%                  |
| Antioxydant ( Sorbate de potassium )-----                | 0,3-0,5%                  |
| Parfum -----                                             | 5-10%                     |
| Aluminium 2-éthylhexanoate ( Epaississant )-----         | 5%                        |
| Le stéarate d'aluminium (Epaississant, lubrifiant )----- | 5%                        |
| <b>Total -----</b>                                       | <b>100,0 (% en poids)</b> |

## **V - Emballage alimentaire**

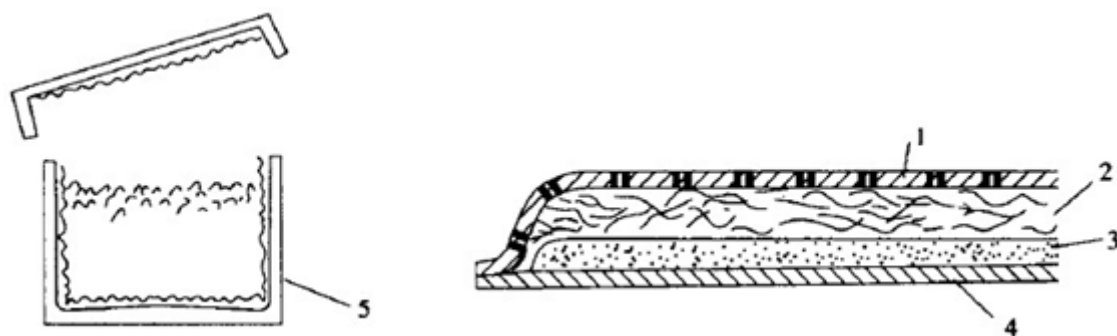
Afin d'éviter la perte de fraîcheur due à la condensation de l'eau par exemple dans une boîte de pizza ou pour les aliments frits destinés à la livraison, des feuille hydroabsorbants ont été testées avec les matériaux d'emballage. Ainsi un carton a été développé avec une résistance thermique, une capacité d'absorption d'eau et une absorption d'huile améliorées, en collant une feuille d'un textile non tissé hydroabsorbant sur la partie supérieure, et une feuille absorbant l'huile dans la partie interne inférieure [218].

La figure 66 montre le dispositif utilisé pour contenir le riz destiné à la livraison pour les restaurants, les hôtels, les écoles et les hôpitaux. La feuille sert à absorber une grande quantité d'eau qui est libérée à partir du riz fraîchement cuit pour l'empêcher de se déposer sur la paroi du récipient et à maintenir la saveur du riz. Le Haut, le bas, et les parois latérales sont tous structurés de telle sorte que suffisamment d'humidité soit absorbée tout en empêchant l'adhésion du riz dans le récipient [219].

Comme exemple d'emballage à atmosphère contrôlée pour les fruits et légumes, et qui la capacité de maintenir une faible teneur en oxygène et haute en dioxyde de carbone, on trouve un papier d'absorption d'eau utilisée pour les légumes à base de plantes fraîches. Le papier absorbant l'eau est emballé avec les légumes dans un sac de polyoléfine. Ce sac est maintenue en dessous de 5°C et peut être stocké pour plusieurs mois [220]. D'autres approches consiste à emballer un papier d'absorption d'eau, ou un composé d'un papier d'absorption d'eau et un

agent de désoxygénation, avec des légumes coupés pour empêcher l'oxydation de leur surface ainsi que leur séchage. Cette méthode empêche également la réduction de la saveur ainsi que la pourriture [221].

Malheureusement ces paquets ne sont pas activement utilisés à cause de l'évolution des matériaux d'emballage de haute performance, et qui combine simplicité de structure et cout réduit.



**Figure 66 :** Structure d'un papier d'absorption d'eau et sa mise en place dans un paquet de riz.

1 - Film mince perméable à l'eau (un tissu ou un film perforé est utilisé. Un textile hydrophobe non tissé thermosoudable, traité thermiquement pour minimiser l'apparition des extrémités des fibres de surface, est particulièrement approprié. L'humidité passe à travers ce cette surface et empêche l'adhésion du riz avec la feuille d'absorption d'eau).

2 - Structure de passage d'eau (un tissu non tissé, du coton, de la pâte ou une mousse à pores peut être utilisée. Cette structure maintient le passage de l'humidité de 1 à 3, tout en empêchant le gel de polymère 3 de fuir vers le riz.

3 - Couche d'un gel de polymère super absorbant ( ou des couches de fibre de polymères hydrophiles)

4 - Conteneur du riz cuit.

## **VI - Culture des tissus des plantes[222]**

Au cours des dernières années, la production des fleurs, comme les orchidées et les œillets, les plantes à feuilles et les légumes et les fruits, comme les fraises, la pomme de terre et la

patate douce, a été accompli par culture de tissus. Cette approche est pratique pour la production en masse dans un environnement exempt de virus.

Tout d'abord, les boutures de plantes non affectés par des virus sont mises dans un environnement stérile et ensuite mises en culture dans un milieu liquide qui contient une hormone de croissance, ou sur une culture solide, tel que la gélose. Une plante adventice embryonnaire est nourri jusqu'à ce qu'elle devienne un semis (plantule).

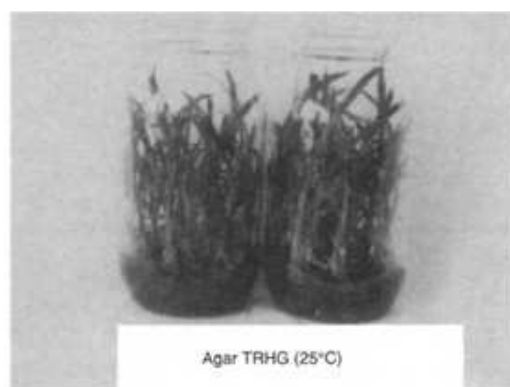
Ces plantules sont ensuite repiquées sur une culture d'agar-agar et de gomme gellane qui contient des nutriments, tels que le glucose, et mises en culture. Puisque la photosynthèse est nécessaire, les plants sont repiqués sur un terrain non stérilisé. A ce stade, le gel (tel que la gélose), qui contient des sucres, doit être enlevé à la main. Si la gélose adhère aux semis, la croissance virale va augmenter, ce qui va provoquer la pourriture des racines et la chute du taux de survie. En tant que solution pour les hydrogels traditionnels de culture tissulaire de l'agar ou de la gomme de gellane, on a essayé un hydrogel thermosensible (TRHG). Par exemple, un hydrogel constitué d'un polymère thermosensible réticulé chimiquement, le poly N-isopropylacrylamide, qui présente une température de transition d'à peu près 30°C. En dessous de cette température, TRHG absorbe de l'eau (liquide de culture) et gonfle, tandis qu'au-dessus de cette température de transition, l'eau interne est expulsée et le gel se rétrécit. Bien que le changement de volume de TRHG dépend de la densité de réticulation et la composition de la culture, elle peut atteindre 10 à 50 fois sa taille d'origine. Le processus est thermiquement réversible. On a évalué la culture du tissu d'une orchidée à l'aide des microparticules de TRHG en utilisant ce phénomène. Lorsque 1L du liquide de culture (teneur en sucre à 4% en poids) est absorbé dans 20 g de microparticules de TRHG à la température de 22°C qui est inférieure à la température de transition, la fluidité des particules est perdue, ils forment donc un gel.

200 ml de ce gel est placé dans un récipient en verre, et stérilisé dans un autoclave. 25 plantes d'orchidées de 2,5-3,0 cm de long ont été plantées dans un gel et mises en culture à 22 °C pendant environ 3 mois. La croissance des plantes sur le gel TRHG est au moins comparable à celle de la culture d'agar. Après culture pendant environ 3 mois la longueur a atteint 10 à 13 cm, et lorsque le verre est immergé dans de l'eau chaude à 36 °C qui est au-dessus de la température de transition. Les particules de TRHG se rétrécissent. Le gel TRHG devient donc

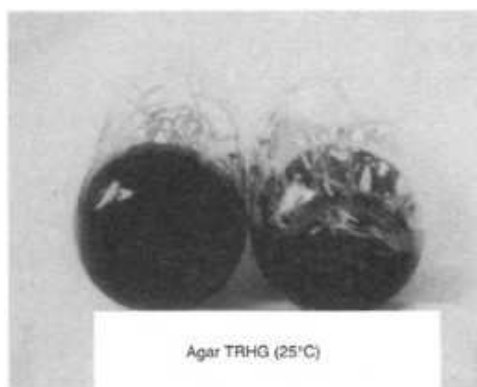
un liquide, et les plantes pourraient être retirées du verre facilement, comme on peut aussi enlever le gel de TRHG.

Le volume du gel de TRHG pour ce processus à 36°C est le 1 / 15 - 1 / 20 de son volume à 22°C. Par conséquent, le sucre inclus dans les particules de gel de TRHG est essentiellement expulsé des particules et est ensuite facilement éliminé. En effet, lorsque la culture est achevée, la concentration de sucre est d'environ 2% en poids. Toutefois, après un traitement à température élevée, la teneur en sucre est tombée à 0,2% en poids. Comme déjà décrit, pour les cultures de gélose, il était nécessaire d'enlever le gel à la main.

Cependant, l'utilisation de gels thermosensibles rend possible la réduction significative des coûts de main-d'œuvre. De plus, le sucre, qui est inclus dans un gel TRHG, est exclu au cours du procédé de traitement à haute température. Par conséquent, lorsque les plants ont été transplantés dans un champ non-stérile, la croissance virale n'a pas été un problème et le taux de survie des jeunes plantes était excellent.



**Figure 67 (a) :** Semis d'une orchidée mise en culture pour 3 mois, à 22°C en utilisant une gélose (gauche) et un hydrogel thermosensible TRHG (droite).



**Figure 67 (b):** Apparence de gélose (gauche: n'a pas fondue) et de du TRHG ( droite: ça a fondu) après culture pour 3 mois(36°C)

**Figure 67**

## **VII - L'utilisation des gels dans les Techniques électrophorétiques**

### **7.1 - Introduction**

L'électrophorèse est l'une des technologies les plus utilisées pour les analyses d'ADN et de protéines. Elle est indispensable pour les techniques d'analyse du génome humain, de séquençage d'ADN, d'analyse génétique, de thérapie génique, et de détermination du poids moléculaire des protéines [223]. Pour l'électrophorèse, il est nécessaire d'avoir un gel ou une solution de polymère comme milieu de séparation. Par l'effet du tamis moléculaire, les biopolymères peuvent être séparés. Traditionnellement, l'électrophorèse sur gel en utilisant un gel de plaque plate, était dominante [224].

Cependant, une électrophorèse capillaire, qui effectue une électrophorèse dans un capillaire en silice avec un diamètre de  $<100\ \mu\text{m}$ , attire maintenant l'attention[225].

Pendant de nombreuses années, le polyacrylamide et l'agarose ont été utilisés comme des gels pour l'électrophorèse. Dans les années 90, le projet de la cartographie du génome humain a commencé et les exigences de développement des gels de performance élevée ont augmenté.

Pour le projet de cartographie du génome humain, il a fallu mettre au point un gel de très haute résolution afin d'analyser une énorme quantité d'informations génomiques. Le développement de l'électrophorèse capillaire de la matrice, dans lequel environ 100 capillaires sont disposés en parallèle et un gel peut être échangé avec le gel à l'intérieur du capillaire, pour entraîner le système à puce, devient également un sujet important. Pour faire face à ces exigences, de nouveaux gels ont été développés et maintenant ils remplacent les gels traditionnellement utilisés [226].

### **7.2 - Gels d'agarose et de polyacrylamide**

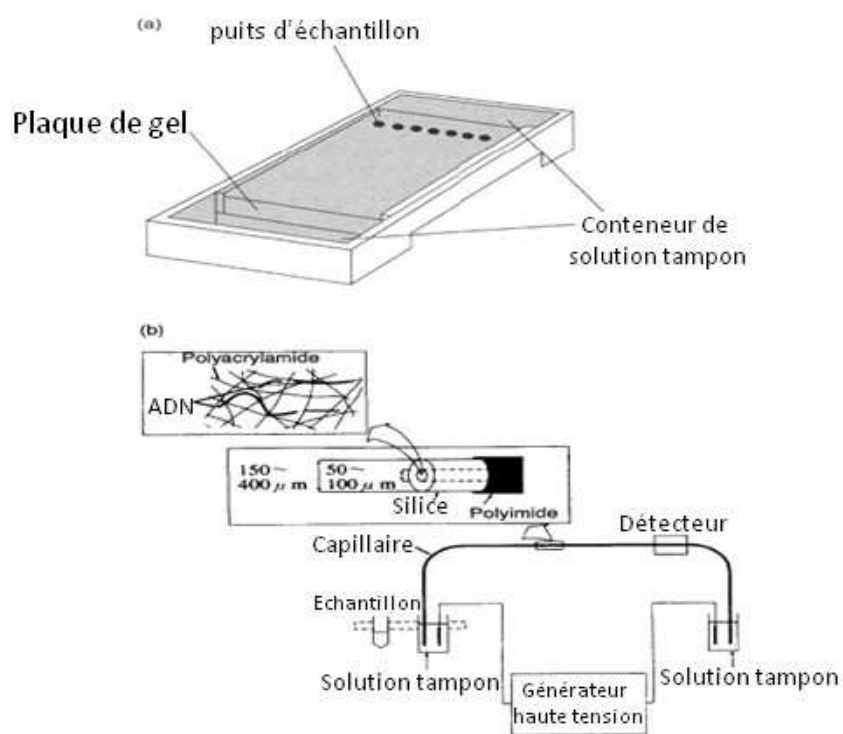
L'électrophorèse sur gel est la technique utilisée pour séparer les biopolymères, tels que l'ADN et les protéines, par application d'un courant électrique aux deux extrémités de la plaque de gel (voir Figure 66 (a)). La séparation peut être ajustée en contrôlant la concentration du gel en vue d'ajuster la taille des biopolymères. Par exemple, dans l'analyse de l'ADN, un gel contenant de 5 à 8% de polyacrylamide est utilisé pour l'ADN de plusieurs dizaines à plusieurs centaines d'unités de paires de base; 3,5% de polyacrylamide ou d'agarose

1 à 2% est utilisé pour l'ADN de plusieurs centaines à plusieurs milliers-unités de paires de bases; et 0,3 à 1% d'agarose est utilisé pour plusieurs milliers, plusieurs dizaines de milliers d'unités de paires de bases. D'autre part, l'électrophorèse capillaire utilise un capillaire fin à la place d'une plaque de gel et biopolymères distincts. Le capillaire utilisé est constitué d'une silice de haute pureté ayant un diamètre intérieur de 50 à 100  $\mu$ , un diamètre extérieur de 150 à 400  $\mu$ , et une longueur de 10 à 50 cm, comme illustré sur la figure 68 (b).

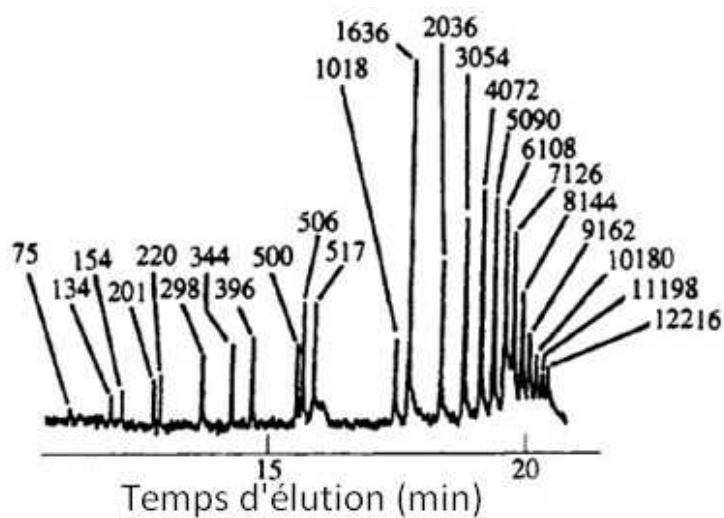
La surface du tube capillaire est revêtue de manière à résister à la cassure. Afin d'analyser les biopolymères, un capillaire fin est rempli avec un gel ou une solution de polymère [227]. Pour l'électrophorèse capillaire, le polyacrylamide est principalement utilisé. Les deux extrémités du capillaire sont placées dans un récipient qui contient une solution tampon dans lequel des électrodes à haute tension sont également immergés.

Quand un échantillon est injecté, l'extrémité du capillaire et de l'électrode d'anode (le côté gauche sur la figure) sont tous les deux insérés dans le tube d'échantillon. Une tension de 100-200 V / cm est ensuite appliquée pour 1-10s. Après injection de l'échantillon dans le capillaire, le capillaire et l'électrode sont renvoyés à une solution tampon. Quand le côté de l'échantillon est l'anode et la haute tension est appliquée à 100-500 V / cm, l'échantillon migre vers la cathode, et la séparation est ensuite réalisée.

La détection se fait par un détecteur d'UV ou un détecteur de fluorescence induite par laser. La figure 69 montre l'ADN double brin obtenu par électrophorèse capillaire avec le polyacrylamide [227]. Comme on peut le voir sur la figure, la quasi-totalité des unités de 75 à 12 216 unités de paires de bases sont séparés. En outre, le temps de séparation est seulement 20min.



**Figure 68 :** Instruments pour l'électrophorèse sur gel (a) et l'électrophorèse capillaire (b).



Les nombres dans la figure correspondent aux unités de paires de bases

**Figure 69 :** La séparation de l'ADN double brin en utilisant une électrophorèse capillaire sur gel avec le gel de polyacrylamide [227].

## **VIII - Gels de séparation**

Plusieurs avantages pratiques peuvent être acquis en utilisant des particules de gel de séparation. Parmi ceux-ci: les gels peuvent être utilisés à plusieurs reprises avec une bonne reproductibilité, la manipulation est facile et en toute sécurité, car ils sont solides, et divers gels ont été développés et commercialisés et, et donc ils sont facilement acquis.

Les gels de séparation sont parfois utilisés sous forme de suspension dans un liquide. Mais habituellement, ils sont utilisés comme matériaux de garnissage dans une colonne pour un procédé à écoulement continu. Ce type de séparation est connu comme étant la méthode LC (chromatographie liquide). Les connaissances dans le domaine de la méthode de LC sont souvent utilisés pour améliorer la performance de séparation de ces gels.

### **8.1 Structure des gels**

Les gels de séparation présentent habituellement des particules sphériques ou irrégulières et leurs tailles varient de quelques  $\mu\text{m}$  à plusieurs mm. Le diamètre des particules est choisie en fonction de l'objectif de séparation bien qu'il existe des cas où il est limité par le matériau de gel. Lorsque l'objectif est la séparation précise et la caractérisation des matériaux, il est pratique d'avoir des particules de plusieurs  $\mu\text{m}$  à plusieurs dizaines de millimètres en raison des exigences des substrats de la méthode LC. D'autre part, si le gel est destiné à la purification d'une matière particulière (par fractionnement ou la purification industrielle), des particules un peu plus grandes, allant de plusieurs centaines  $\mu\text{m}$  à 1 mm, sont souvent choisis. Le gel pour les matrices solides possède une structure qui permet la pénétration du liquide (solution) dans lequel les matériaux ciblés pour la séparation sont contenus.

Cette structure poreuse, ou ce dit réseau, permet la diffusion du soluté dans les particules. En outre, la taille du réseau fonctionne comme un tamis moléculaire, et contribue à la séparation des matières.

Ces gels peuvent être : soit des gels de composés organiques(silice, alumine, ainsi que des composés qui comprennent des ions métalliques tels que l'apatite) , soit des gels de polymères organiques synthétiques(Polystyrène réticulé avec le divinyl benzène ) , soit des gels d polymères naturels (dextrine ,agarose, et cellulose )[228] .

## **8.2 - Mécanisme de séparation et agents de séparation**

### **8.2.1 - Tamis moléculaire**

Cette méthode de séparation par tamisage, utilise la structure 3D des gels. La séparation sur la base de ce principe dépend à la fois la taille du réseau et de solutés. Ce procédé a une faible efficacité de séparation par rapport à d'autres méthodes. Elle est principalement utilisée pour les tâches de séparation à petite échelle.

Les principales applications comprennent le fractionnement ou l'élimination des sels de polymères comme les protéines et les peptides, la séparation des saccharides ou oligosaccharides par résine échangeuse d'ions, et le fractionnement par poids moléculaire de polymères synthétiques par des gels de polymères organiques poreux [229]. L'effet de tamis moléculaire est une propriété très importante pour les gels et, il est donc utilisé pour la séparation.

### **8.2.2 - Adsorption**

Si le squelette du gel est polaire ou il peut se lier à l'hydrogène et le liquide en question est non polaire, le soluté du groupe polaire sera absorbé sur la surface du gel par liaison hydrogène ou interaction dipolaire. Inversement, lorsque le squelette du gel est non polaire et le liquide est polaire, le soluté de faible polarité est adsorbé sur la surface du gel par des forces de van der Waals. La première est appelée une phase normale et la dernière est appelée une phase inverse.

Les deux méthodes sont couramment utilisées avec les gels. La matière adsorbée peut être séparée et récupérée, car elle peut être remise en solution dans le liquide, en fonction de la composition du liquide, à savoir sa polarité. La séparation basée sur l'adsorption est utilisée principalement pour les composés organiques ayant des poids moléculaires  $< 10^4$ .

Pour la séparation par adsorption, des gels de polymères organiques poreux sont principalement utilisés. Ils sont utilisés pour la purification à grande échelle des antibiotiques produits par fermentation et des produits obtenus à partir d'extraits de plantes [230].

Les gels à phase inverse sont souvent utilisés pour la chromatographie liquide à haute performance (HPLC). En particulier, la silice modifiée avec un groupe octadécyle (C18, en abrégé ODS) est largement utilisé en tant que phase solide.

### **8.2.3 - Echange d'ions**

Une résine échangeuse d'ions est un solide macromoléculaire insoluble dans l'eau qui, au contact d'une solution, peut échanger les ions qu'il contient avec d'autres ions de même signe provenant de la solution. Cette propriété d'échanger les ions était reconnue depuis longtemps aux zéolithes : aluminosilicates naturels formant un réseau polymère anionique, dans les cavités duquel sont logés des cations alcalins ou alcalino-terreux, qui peuvent être échangés avec d'autres cations lors du contact avec une solution. Le développement des polymères synthétiques a permis l'apparition d'échangeurs d'ions de nature organique, dont les applications se sont développées de façon considérable. Les polymères synthétiques des gels de résines échangeuses d'ions sont utilisés en industrie entre autres pour la purification des acides aminés produits par fermentation (lysine) en utilisant une résine échangeuse de cations fortement acide, et pour la séparation des acides nucléiques pour les produits alimentaires à l'aide d'une résine échangeuse d'anions fortement alcaline, et la séparation des protéines (comme le blanc d'œuf) avec une résine échangeuse de cations faiblement alcaline.[231].

Une résine échangeuse d'ions cellulosique peut être utilisée pour la purification des protéines de type acide lactique comme le lait. La solution brute contenant le composé cible est chargé, et subit ensuite un échange d'ions et une adsorption, ensuite le matériau cible est désorbé en changeant l'état ( les conditions)de la solution externe.

Dans une séparation à petite échelle, en particulier pour la séparation des biopolymères tels que les protéines, les gels polysaccharidiques échangeurs d'ions utilisés. En ce qui concerne la séparation par HPLC, l'utilisation d'un gel de polymère organique est le plus efficace.

### **8.2.4 - Séparation chromatographique spéciale**

Une chromatographie liquide échangeuse de chélate utilise un ion métallique pour la fixation. La séparation est obtenue en utilisant la différence de capacité de l'agent chélatant pour la formation d'un complexe. Un exemple d'application à grande échelle est la séparation du glucose et du fructose en utilisant une résine échangeuse d'ions fortement acide de type  $\text{Ca}^{2+}$ . Pour une application à petite échelle, des gels pour la séparation optique des acides aminés et des acides hydroxyliques à l'aide de  $\text{Cu}^{+2}$  sont également disponibles dans le commerce. La Chromatographie d'affinité est une chromatographie liquide spéciale qui utilise des Interactions biologiques spécifiques. Un gel substrat qui fixe un ligand par affinité est disponible dans le commerce. Les exemples représentatifs comprennent des polymères polysaccharidiques ou organiques de gels contenant une amine primaire, un acide carboxylique, ou des groupements époxy [232].

## **IX - Applications des oléogels**

### **9.1 - Applications dans la lutte contre la pollution d'eau**

Aujourd'hui, nous sommes envahis par la pollution, en particulier, la pollution par les hydrocarbures dans les rivières, les lacs, la mer, et la terre, causée par les navires-citernes, les usines, les maisons et restaurants. Au niveau des stations d'épuration on a cherché à développer une méthode pour réduire la quantité des huiles pendant un stade précoce de purification d'eau, pour réduire la quantité de boue bioactif. Pour résoudre cela, des composés de traitement de l'huile tels que les adsorbants, les agents de gélification, les émulsifiants et ont été développés. Ainsi des oléogels à gonflement automatique, et absorbant l'huile dans des réseaux de polymères, ont été proposés et développés. Ces gels comprennent un copolymère d'alkylstyrène et divinylbenzène (Dow Chemical) [233], des polymères réticulés de type méthacrylate, tels que le poly méthacrylate de t-butyle, et de poly méthacrylate de méthyle (Mitsui Petrochemicals), et le polynorbornène (Norsolor), et le polystyrène réticulé par rayonnement (Murakami) [234].

## **9.2 - Applications dans les agents de traitement des huiles**

Grâce à leur capacité d'absorber l'huile de manière sélective à partir d'un mélange huile / eau, les oléogels sont utilisés dans l'industrie pour éliminer les solvants et les impuretés [235]. Ils sont aussi très appréciée lorsqu'on veut se débarrasser des solvants halogénés ou des huiles végétales / animales qui se trouvent dans les eaux usées dans les stations d'épuration [236]. Comme ils peuvent être utilisés en tant que filtres de traitement des huiles générés par les usines de peinture[237]. Dans l'avenir, l'application de oléogels à différentes technologies de séparation sera développé.

## **9.3 - Application dans les matériaux d'étanchéité**

Un nouveau produit d'étanchéité qui combine un mastic ordinaire et un oléogel a été développé. L'oléogel va absorber l'huile qui est en contact avec la surface d'étanchéité, ce qui augmente la pression et améliore l'effet d'étanchéité. L'application à l'emballage et les joints pour l'industrie automobile est en cours d'étude [238].

## **9.4 - Application comme matrice pour la libération prolongée**

Pour les oléogels l'huile absorbé est progressivement libéré dans l'air ou l'eau, cette propriété prévoit leurs utilisation dans des applications comme matrice de libération prolongée. Par exemple, il a été confirmé que les parfums à composants multiples, absorbés par un oléogel libèrent des quantités constantes de parfums. En outre, le gel maintient bien sa forme.

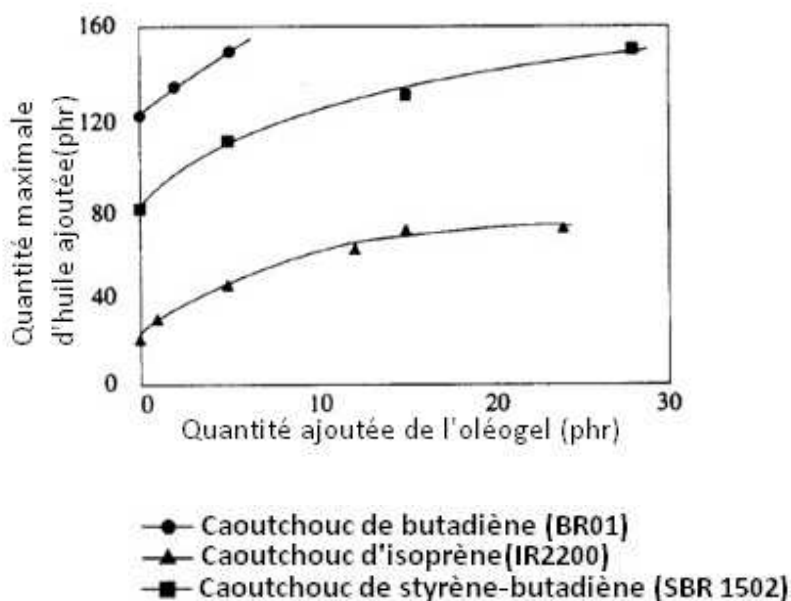
Par conséquent, il est utilisé comme matrice pour les parfums conçus pour les automobiles et les foyers [239]. L'applications en horticulture pour les insecticides, les répulsifs des insectes, les agents antifongiques, les engrais, les agents anti mousse [240] sont également en cours d'évaluation.

## **9.5 - Application dans les additifs pour les résines et les caoutchoucs**

Il est possible d'augmenter considérablement la concentration des plastifiants, des agents anti-inflammables, et les additifs oléophiles en ajoutant des oléogels au caoutchouc ou au

plastique. La figure 70 montre l'augmentation de la quantité d'huile de traitement quand un oléogel est ajouté à divers caoutchoucs.

La réduction de la réflexion, la réduction du temps de mélange et la diminution d'adhérence aux dispositifs du mélange, sont les avantages obtenus lors de l'ajout des oléogels. [241]



**Figure 70 :** Quantité d'huile de traitement en fonction de la quantité de l'oléogel ajouté

## 9.6 - Autres applications

Les changements du volume et de l'indice de réfraction suivant l'absorption d'huile par les oléogels sont utilisés pour détecter les fuites des huiles. Ces technologies sont maintenant disponibles en commerce [242]. Les oléogels sont aussi utilisés comme membranes pour les électrodes à membranes d'ions [243]. Les oléogels sont également utiles pour les analyses et les dispositifs médicaux.

## **CHAPITRE V : NOUVEAUTÉS**

Le domaine des gels a connu d'énormes progrès au cours de ces dernières années, et les réglementations sont devenues de plus en plus strictes mais ça n'empêche que ce domaine reste en perpétuel développement, et tous les jours de nouvelles exigences voient le jour, avec la mise au point de plusieurs nouveaux produits et nouvelles technologies dans les quatre coins du monde.

## **I - Gel contraceptif pour homme [244]**

C'est une révolution dans le domaine de la contraception. Alors que la pilule contraceptive pour homme est encore au stade de l'étude, un nouveau moyen pourrait modifier les rapports sexuels. Cette nouvelle méthode est appelée : Vasalgel. Ce contraceptif masculin fonctionne sur le long terme. Rappelons que les hommes ne disposent que de deux moyens de contraception, qui sont le préservatif et la vasectomie.

Comment ça marche ?

Une ONG américaine, Parsemus Foundation, a développé le Vasalgel. Ce gel contraceptif ne contient pas d'hormones et s'injecte au niveau du canal emprunté par les spermatozoïdes lors de l'éjaculation. Il détruit ainsi la membrane des gamètes, les rendant non féconds. Une fois le produit intégré par le corps, les spermatozoïdes deviennent immobiles et sont donc incapables d'atteindre l'ovule. Pour inverser la procédure, il sera possible d'effectuer une deuxième injection qui permettra d'être à nouveau en mesure de procréer. Concrètement le Vasalgel fonctionne comme une vasectomie mais réversible. "Plutôt que de couper le canal déférent, on injecte un gel dedans. Si un homme souhaite restaurer le flux de spermatozoïdes, même des mois ou des années plus tard, le polymère est éliminé du canal grâce à une autre injection", explique l'ONG dans un communiqué.

-Un produit inspiré de recherches de 1990:

Dès les années 1990, l'équipe du professeur Chaudhury, de l'université de Calcutta, travaillait déjà sur le développement d'un gel polymère contraceptif. La substance utilisée pour les expériences apparaît efficace de nombreuses années.

En se basant sur le programme indien, des scientifiques américains effectuent des recherches depuis 2010 dans le but de réaliser leur propre version de ce gel contraceptif. Des premiers tests concluants sur le lapin ont poussé les biologistes nord-américains à renforcer leurs études. La deuxième phase de test a alors été effectuée sur des babouins.

#### Des tests sur l'homme en 2015

Les résultats de l'expérience se sont avérés plutôt concluants : les babouins ont reçu le gel et ont eu des interactions sexuelles pendant 6 mois avec une dizaine de femelles. Aucune n'est tombée enceinte.

Désormais l'ONG souhaiterait pratiquer ces tests sur les êtres humains et ce dès l'année 2015. "18.000 hommes et femmes attendent des nouvelles des essais cliniques de Vasalgel, confirme Elaine Lissner, directrice de la Parsemus Fondation, dans un entretien publié par le New York Times.

Elle ajoute aussi que les hommes doivent se réapproprier la maîtrise de la contraception, souvent laissée aux femmes. S'il s'avère que les résultats sont positifs, une commercialisation du Vasalgel pourrait être envisagée d'ici 2017. Mais avant cela, les chercheurs travaillent actuellement sur la viabilité du sperme, après la destruction du gel.

## **II - Production des gels biologiques [245]**

Polyrizon est une start-up dédiée aux soins de santé qui développe une nouvelle technologie biomédicale à base de gel appelé C & C (Capturer et Contenir). La technologie C & C peut être facilement adaptée à un large éventail d'applications pour protéger le corps humain contre des agents pathogènes tels que le pollen, les virus, les bactéries et bien plus encore. Polyrizon a développé une technologie permettant de produire des gels protecteurs biologiques qui agissent comme une barrière physique et chimique contre des agents pathogènes tels que les allergènes, les virus, les bactéries, les champignons ou autres. La technologie de Polyrizon est utilisée pour attirer des agents pathogènes spécifiques

à l'intérieur du corps en utilisant le gel comme une couche protectrice dans la zone de la muqueuse nasale.

Le gel capture les particules pathogènes rencontrées et les empêche d'atteindre les membranes muqueuses du sujet. Il empêche également ces particules d'atteindre les cellules cibles et d'activer une réponse immunitaire. Le gel contenant les particules mentionnées est ensuite éliminé du corps par des processus naturels.

La plate-forme technologique polyvalente de Polyrizon peut être impliquée dans la protection contre une large variété d'allergènes, de toxines et d'autres substances nocives. L'objectif initial de la société est l'immense marché des allergies, où il existe un besoin certain et une prise de conscience de plus en plus forte des avantages de la prévention. D'autres marchés potentiels sont les infections vaginales virales, la bio-défense, la dermatologie et les infections respiratoires.

### **III - Patch pour sauver les bébés prématurés [246]**

Les nouveau-nés venus trop tôt au monde pourraient à l'avenir recevoir de la caféine, vitale pour eux, via un sparadrap et non plus par injection. Les nouveau-nés venus trop tôt au monde reçoivent depuis quelques années de la caféine afin de prévenir les arrêts respiratoires. Cette substance leur est administrée ou injectée au moyen d'une sonde, un inconvénient supplémentaire pour les bébés, au vu de leur grande sensibilité à sentir la douleur. De plus, le taux de caféine n'est pas constant: il se situe d'abord à un niveau élevé, puis chute. A l'inverse, le nouveau sparadrap pourrait transmettre la caféine aux nourrissons par la peau pendant plusieurs heures. Sa membrane se compose d'un gel avec des pores très fins, dans lequel des éléments moléculaires sensibles à la lumière sont intégrés. Lorsque ces composants sont placés sous des rayons ultraviolets, les pores s'ouvrent et la substance est libérée. Les chercheurs soulignent un progrès essentiel, selon eux: tant la quantité que la durée de la transmission peuvent être contrôlées avec précision. Des tests ont été effectués sur de la peau de porc, qui fait office de modèle pour la peau de nouveau-né. Le laboratoire fédéral suisse de la science des matériaux et de la technologie (EMPA ) se met à présent en quête de partenaires industriels en vue de lancer la fabrication des sparadraps.

#### **IV - VIH et gels virucides [247]**

Dans la lutte contre le VIH, les gels microbicides qui peuvent être appliqués par voie topique sur le tractus génital féminin pour protéger contre les infections sexuellement transmissibles et sont présentés comme une alternative efficace aux préservatifs. En effet, un microbicide vaginal efficace permettrait d'apporter aux femmes qui ont des difficultés à persuader leurs partenaires sexuels à utiliser le préservatif, une autre option de prévention contre le VIH. Ces gels microbicides sont censés agir en bloquant l'infection à VIH « à l'entrée », directement au niveau de la muqueuse par la livraison locale de médicament antirétroviral (ARV) à concentration élevée. Ils sont conçus et testés pour aider à prévenir ou à réduire la transmission sexuelle du VIH mais aussi d'autres infections sexuellement transmissibles. Toutefois, bien que leurs composés actifs soient confirmés comme efficaces en laboratoire pour la prévention du virus, certains essais cliniques utilisant des microbicides apportent des résultats mitigés. Le gel de ténofovir, approuvé par la FDA sur la base de données sur le ténofovir par voie orale pour le traitement du VIH, d'études sur l'animal qui montrent que le gel de ténofovir par voie topique peut prévenir transmission vaginale du SIV et sur les données de l'essai Caprisa (2010) est censé prévenir 40% des infections au VIH. Cette nouvelle étude des Instituts Gladstone, de l'Université de Ulm et d'autres instituts de recherche révèle aujourd'hui que le vecteur de transport principal du virus lors de la transmission sexuelle, le sperme, peut influencer aussi sur l'efficacité du gel. Les implications cliniques de cette étude sont donc essentielles, à la fois pour apporter réellement aux femmes cette alternative prophylactique mais aussi pour toutes les recherches à venir sur les gels virucides.

#### **V - Nouvelle batterie [248]**

Aujourd'hui, les manières de recharger une batterie sont nombreuses et ne cessent d'évoluer. Mais, à l'avenir, la recharge d'un appareil ou d'un smartphone ne prendra que quelques minutes grâce à une nouvelle batterie Li-Ion.

Si certains chercheurs tentent d'inventer des batteries avec une autonomie en semaines comme les scientifiques de l'université de Vanderbilt au Tennessee, d'autres cherchent à faire évoluer

les batteries actuelles pour un rechargement express. C'est ce qu'a réussi à faire une équipe de chercheurs de l'université technologique de Nanyang à Singapour.

Ceci est très important surtout pour les Smartphones, puisque ce nouveau type de batterie Li-Ion peut recharger sa capacité à 70% en seulement deux minutes. Cela est rendu possible grâce à l'accélération de la réaction chimique au sein de la batterie. Au lieu d'utiliser du graphite pour créer l'anode de la batterie Li-Ion, cette nouvelle technologie utilise un gel de dioxyde de titane. Ce dernier est d'ailleurs utilisé dans les panneaux solaires actuels pour absorber les rayons UV du soleil.

De plus, ce gel de dioxyde de titane est moins coûteux et plus simple à fabriquer que le graphite. Après ce changement de matière, les chercheurs se sont rendus compte que ce composé accélère le processus de recharge. Cette innovation, pourtant simple, permet aux batteries Li-Ion de se charger 20 fois plus vite et de tenir 20 fois plus longtemps. En effet, la batterie peut conserver 100% de ses capacités durant 10 000 cycles alors que nos batteries actuelles perdent de leur capacité après 500 cycles de charge.

Le professeur de l'université, Chen Xiaodong, affirme que grâce à cette nanotechnologie, les voitures électriques seraient en mesure d'augmenter leur gamme de façon spectaculaire avec seulement cinq minutes de charge, ce qui représente le temps nécessaire pour pomper l'essence pour les voitures actuelles. Le lancement est prévu pour 2016.

## **VI - Des gels pour l'impression couleur [249]**

Le gel d'encre fait son apparition comme une réelle alternative pour consommer moins d'encre, tout en ayant une qualité d'impression optimale.

La marque Ricoh a lancé sur le marché, un nouveau type d'encre hybride entre les encres à colorant, qui sont absorbées par la feuille et qui mettent du temps à sécher et les encres à pigment, qui restent à la surface de la feuille et sèchent instantanément.

Les propriétés du gel d'encre en matière d'impression:

On connaît tous l'encre liquide dans les cartouches et solides, sous forme de poudre, dans les toners. La nouvelle technologie qui commence à s'affirmer dans le monde de l'impression est le gel à haute viscosité, qui permet une projection sur un papier ordinaire de 80g/m<sup>2</sup>.

On peut dire, sans entrer dans les détails, que le gel d'encre est composé d'eau, de pigments et d'un gel additif. A l'impression, plus d'un tiers de l'eau du gel s'évapore directement, d'où sa faculté à sécher très vite. L'encre pénètre dans le papier, ce qui fixe la couleur et les contours. Le gel d'encre peut parfaitement convenir pour l'impression de papiers destinés à être conservés comme des archives. Ce type d'encre offre une meilleure résistance à la lumière et à l'eau.

Grâce à un temps de séchage réduit, le gel d'encre est idéal pour une impression recto / verso, ce qui est idéal pour réaliser des économies de papier. Il est vrai qu'il n'est pas toujours simple de le faire avec une impression à jet d'encre, dont le papier peut gondoler.

Le changement d'une cartouche à gel d'encre n'est pas plus compliqué qu'une cartouche classique. Une fois fixée, la cartouche est reliée à un tube, qui envoie le gel dans les réservoirs de la tête d'impression.

C'est une technologie innovante d'impression. Les imprimantes à gel d'encre sont une nouvelle sorte d'appareils, qui étaient plutôt destinés aux entreprises. Aujourd'hui, l'offre s'est démocratisée et il est possible d'acheter une compacte, en tant que particulier.

Pourquoi basculer et acheter une imprimante à gel d'encre ? D'un point de vue pratique, le gel d'encre est absorbé par les fibres du papier et donc sèche très vite.

Le gel d'encre permet une impression de qualité, qui est tout à fait comparable avec les imprimantes à jet d'encre. En couleur, l'impression est nette. Toutefois, le gel d'encre n'est pas destiné à l'impression des photos.

On sait tous que le temps d'impression en couleur d'une imprimante à jet d'encre peut être relativement long. L'atout majeur du gel d'encre est la rapidité d'impression. Outre le temps de séchage record, les têtes d'impression sont ultra larges, ce qui permet une impression qui peut tout à fait concurrencer les imprimantes laser.

Pour résumer, le gel d'encre peut donc s'inscrire dans une démarche écologique. Il se révèle d'être économique en matière d'encre et de papier, pour sa fonction recto / verso. Moins énergivore, l'imprimante consomme moins d'électricité, en raison de sa rapidité d'impression. L'imprimante économique a sa place en entreprise, comme chez un particulier, car elle permet une impression très rapide.

## **VII - Nouveau matériau entièrement étanche [250]**

Le Dr. Bastian Rapp de l'institut pour les microstructures (IMT) de l'institut de technologie de Karlsruhe, a mis au point en laboratoire un nouveau matériau justifiant de ce qu'il appelle, l'effet lotus 2.0, par bio-mimétisme. L'eau comme les huiles perlent systématiquement à sa surface sans la moindre absorption.

Pour obtenir ce résultat, des gels de polymères fluorés, baptisés fluoropor, ont été déposés à la surface du matériau. Cette famille de matériau est déjà connue pour le Teflon, utilisé depuis longtemps pour les poêles non adhésives. Néanmoins la stabilité du matériau n'a pas encore été atteinte car d'autres caractéristiques essentielles n'ont pas pu être obtenues avec les essais actuellement réalisés, en particulier la résistance à l'abrasion.

Les applications possibles pour un tel matériau sont larges et pleines de promesses : dans l'industrie automobile, cela pourrait être utilisé pour des pare-brises qui ne seraient plus sujets au gel en hiver, ou pour des carrosseries qui ne se saliraient pas. De manière générale, cela permettrait, pour tous types d'engins mécaniques, de conserver les lubrifiants beaucoup plus longtemps sans vidange et sans altération des surfaces de contact.

## **VIII - La nouvelle technologie sérum-gel [251]**

La nouvelle technologie sérum-gel permet à une association de principes actifs formulés dans une solution ayant un pH acide de pénétrer la peau en profondeur et de manière ciblée suivant le mode d'action des sérums.

Ainsi le laboratoire de SkinCeuticals a développé un produit baptisé "AOX+EyeGel"

Ce sérum gel contient un trio d'antioxydants (phlorétine, d'acide L-ascorbique (vitamine C) et d'acide férulique) qui agissent en synergie afin d'apporter une protection ultra-efficace pour la zone du contour de l'œil.

- Etude clinique:

Les études cliniques menées pendant 12 semaines montrent que l'application quotidienne d'AOX+ Eye Gel réduit significativement les rides de la patte d'oie, les ridules, les poches et les cernes tout en redonnant de l'éclat au regard.

L'étude clinique a été menée sur 25 sujets âgés de 40 à 60 ans à raison d'une application quotidienne le matin de gel contour des yeux AOX+Eye Gel.

## **IX - Nouvelle génération des gels d'acide hyaluronique [252]**

Une nouvelle technologie appelée E-Brid<sup>TM</sup>, brevetée pour le laboratoire ObvieLineFrance, qui est un procédé unique de réticulation qui permet la formation de ponts covalents au cœur des particules d'acide hyaluronique et entre les particules.

Ils ont destinés pour combler les rides, augmenter les volumes et redessiner les contours du visage.

Cette technologie confère à la nouvelle génération des gels d'acide hyaluronique les avantages suivants:

- Augmentation du volume des tissus avec peu de volume injecté
- Amélioration de la résistance face à la dégradation iso-volumique
- Extension de la durée de vie du produit sous la peau

Ce laboratoire a intégré cette nouvelle technologie pour mettre au point le produit Perfectha® qui est considéré comme étant la dernière génération d'acide hyaluronique réticulé.

# **CONCLUSION**

Ce travail, dans son ensemble, a été consacré à l'étude des formes gels dans leur intégralité, en se basant sur une recherche bibliographique de différents travaux qui ont été réalisés traitant notre sujet en question. Dans les différentes parties du premier chapitre, nous avons pu souligner la difficulté de donner une définition précise aux gels, tout en donnant les classifications les plus utilisées, à savoir une classification générale, une classification des gels physiques et chimiques, et des microgels et macrogels, nous avons aussi abordé le côté théorique en évoquant les deux théories de gélification et de gonflement. Les méthodes de préparation des gels ont été aussi traitées au niveau de ce premier chapitre, que ce soit les procédés par liaisons covalentes, comme les procédés de réticulation pendant la polymérisation, le procédé de réticulation des chaînes de polymères, ou que ce soit les méthodes utilisant les liaisons physiques intermoléculaires, comme les liaisons hydrogène, les liaisons statiques, les liaisons de coordination, et les liaisons de Van der Waals.

Dans le deuxième chapitre nous nous sommes intéressés aux différents modèles permettant de décrire la structure des gels, notamment le modèle classique, la géométrie fractale, les modèles d'agrégation, ainsi que la structure générale des gels obtenus par le procédé sol-gel. Ces modèles théoriques rigoureusement construits traitent les gels en les considérant comme étant homogènes, les vrais gels sont hétérogènes, leur hétérogénéité est due à différents facteurs.

Le troisième chapitre nous a permis de réaliser une observation sur les fonctions des gels: l'absorption d'eau, qui est conférée par la compatibilité du polyélectrolyte avec l'eau, et aussi par la pression osmotique. La diffusion, permet aux gels de conserver des substances à l'intérieur avec la possibilité d'être diffusées au besoin comme le cas de la libération contrôlée. L'adsorption et la séparation, qui permet aux gels d'être utilisés dans les membranes sélectives et dans la chromatographie. La fonction de la libération contrôlée qui permet de réduire les effets indésirables des médicaments en assurant son administration au bon moment et au bon endroit. Les gels possèdent aussi des propriétés optiques comme la coloration surtout les gels peptidiques possédant un noyau indole, ainsi que des propriétés d'amélioration de viscosité qui leur permet d'être utilisés dans les peintures et les adhésifs, et par raison de leur potentiel

contact avec les organes internes, les gels médicaux doivent présenter aussi une biocompatibilité pour éviter le rejet.

Au niveau du quatrième chapitre nous avons présenté les applications des gels. Dans le domaine médical ils sont utilisés pour la culture cellulaire comme le cas du collagène, du gel d'agarose, ou du matrigel, pour la chirurgie esthétique, entre autres pour les prothèses mammaires, tels que le gel de silicone, et les matériaux de remplacement pour la peau, ainsi que pour les lentilles de contact, les patchs transdermiques, et les capteurs médicaux.

Dans le domaine des produits sanitaires, comme le cas des couches jetables pour enfant, et les serviettes hygiéniques. Dans le domaine de la cosmétologie, comme les cosmétiques de nettoyage, de soin de la peau, de soin des cheveux. Dans le domaine d'assainissement, en prenant l'exemple des désodorisants et rafraichisseurs d'air. Dans le domaine des emballages alimentaires. Dans la culture des tissus des plantes. Dans les techniques électrophorétiques, ainsi que dans les procédés de séparation.

Dans le cinquième chapitre, nous avons mis en évidence les progrès et les innovations scientifiques et technologiques dans lesquels les gels ont participé d'une grande part.

Les expériences pour l'utilisation d'un gel contraceptif pour l'homme ont été très prometteuses, d'où une commercialisation pourrait être prévue pour 2017.

La production des gels protecteurs biologiques qui agissent comme une barrière physique et chimique contre des agents pathogènes est déjà achevée.

Les bébés prématurés vont bénéficier le plus tôt possible d'une administration de caféine par patch à membrane de gel à la place de l'injection.

Des gels virucides contre VIH représentent une alternative aux préservatifs, mais ils ont besoin d'être plus étudiés et plus développés.

Pour les utilisateurs des Smartphones ils peuvent finalement s'estimer heureux puisque une nouvelle batterie à base de gel de dioxyde de titane qui se charge plus vite et qui est moins chère a été développée.

Pour l'impression, un gel d'encre a fait son entrée, il se révèle économique, et moins énergivore. Un nouveau matériau entièrement étanche a vu le jour et permettra entre autre à différents engins mécaniques de conserver les lubrifiants pour une longue durée. Quant au domaine des produits antirides a été enrichi par une nouvelle technologie sérum-gel, et une

nouvelle génération des gels d'acide hyaluronique, ce qui ne fera que le bonheur des gens qui ont tant souhaité paraître jeunes et vifs.

Vue leur grande polyvalence, ça ne serait pas une surprise si les gels s'étendraient dans le future à d'autres domaines d'utilisation, et si peut être un jour on accordera des prix pour les substances et les matériaux les plus valeureux d'un point de vue scientifique et techniques, à mon avis les gels devront le reporter sans le moindre doute.

# RÉSUMÉ

## ***Résumé***

**Titre:** Les gels, aspects théoriques, et applications.

**Auteur:** Fouad BOUNOUIRA

**Mots clés:** Gels - Polymères - Transition sol-gel - Morphologie - Diffusion - Déformation

---

Les gels sont des composés qui ont des propriétés intermédiaires entre ceux des liquides et des solides, ils sont obtenus par divers procédés chimiques et physiques, comme ils sont caractérisés par une structure sous forme d'un réseau tridimensionnel qui leur est propre, cette dernière leur confère de nombreuses et importantes fonctions leur permettant d'être inclus dans presque tous les domaines scientifiques et techniques, c'est pour cela qu'ils jouent un rôle primordial notamment dans les domaines de la médecine et de la pharmacie, des produits sanitaires et hygiéniques, et de la cosmétologie.

Les gels connaissent un développement et une amélioration surtout avec les progrès technologiques actuels, ce qui a permis l'obtention de nouveaux produits présentant plusieurs avantages d'utilisation.

## ***Summary***

***Title :*** *Gels, theoretical aspects, and applications*

***Author :*** *Fouad BOUNOUIRA*

***Keywords :*** *Gels - Polymers - Sol-gel transition - Morphology - Diffusion - Deformation*

---

Gels are compounds which have intermediate properties between those of liquids and solids, they are obtained by various chemical and physical processes, as they are characterized by a three-dimensional network structure, the latter gives them many important functions, they can be included in almost all scientific and technical areas, that's why they play a key role especially in the fields of medicine and pharmacy, health and hygiene products and cosmetology.

Gels are experiencing a development and an improvement especially with current technology, which allowed obtaining new products with multiple benefits of use.

## ملخص

الأطروحة : المواد الهلامية، الجانب النظري، و التطبيقات

الكاتب: فؤاد بونويرة

الكلمات الرئيسية : مواد هلامية - بوليمرات - تقانة السول-جيل - مورفولوجيا -

انتشار

---

المواد الهلامية هي مركبات ذات خصائص تنحصر ما بين خصائص المواد السائلة والمواد الصلبة، يتم الحصول عليها عن طريق عمليات كيميائية وفيزيائية مختلفة، كما أنها تتميز ببنية على شكل شبكة ثلاثية الأبعاد، وهذه الأخيرة تمنحها العديد من المزايا الهامة، لذلك فهي تدرج تقريبا في جميع المجالات العلمية والتقنية، و تلعب دورا رئيسيا خاصة في مجالات الطب والصيدلة والصحة ومنتجات النظافة والتجميل.

المواد الهلامية تشهد تطورا وتحسنا خصوصا مع التكنولوجيا الحالية، والتي مكنت من الحصول على منتجات جديدة مع فوائد متعددة الاستخدام

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- 1** Y. Bar-Cohen, Electroactive polymer (EAP) actuators as artificial muscles-reality potential and challenges, SPIE Press (2001).
- 2** Y. Osada, J.P. Gong, Y. Tanaka, Polymer gels, Journal of macromolecular science Part C-Polymer reviews 44 (2004) 87–112.
- 3** Y. Osada, J.P. Gong, Soft and wet materials: Polymer gels, Advanced materials 10 (1998) 827 – 837.
- 4** M. Barrow, McGraw-Hill, Physical chemistry, Gordon 4th Edition (1979).
- 5** P.J. Flory, Principles of polymer chemistry; Cornell University Press: Ithaca, NY (1953).
- 6** G. Miquelard-Garnier, Synthèse et propriétés mécaniques d’hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes, Doctorat de l’Université Pierre et Marie Curie (2007).
- 7** P.G. de Gennes, Scaling concepts in polymer physics; Cornell University Press: Ithaca, NY (1979).
- 8** [Durand 1990] D. Durand, “Les réseaux macromoléculaires et les gels”, Groupe français d’étude et d’application des polymères, chap 5, 121-182, 1990
- 9** Guillaume MIQUELARD-GARNIER, “synthèse et propriétés mécaniques d’hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes”, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- 10** B. Cabane, S. Hénou, Liquide Solution dispersion, émulsion, gels, Belin (2003).
- 11** S. Wu, H. Li, JP. Chen, Modeling investigation of volume variation kinetics of fast response hydrogels, Journal of macromolecular science Part C-Polymer reviews 44 (2004) 113–130.
- 12** [Baker 1949] W.O. Baker., Ind. Eng. Chem. 41, 511, 1949.
- 13** [Staudinger 1935] H. Staudinger, E. Husemann, Ber. 68, 1618, 1935.
- 14** [Funke 1988] W.E. Funke., J. Coat. Tech., 69, 767, 1988.
- 15** [Antonietti 1988] M. Antonietti, Angew. Chem., 100 (12), 1813, 1988.
- 16** [Kunz 1986] D. Kunz and W. Burchard., Colloid Polym. Sci., 264, 498, 1986
- 17** [Pelton 1986] R.H. Pelton and P. Chibante., Colloids Surfaces, 20, 247, 1986.

- 18** [Hirose 1987] Y. Hirose, T. Amiya, Y. Hirokawa and T. Tanaka, *Macromol.*, 20 (1987) 1342
- 19** [Sawai 1991] T. Sawai et al, *Macromolecules*, 24, 2117, 1991.
- 20** [Sawai 1991b] T. Sawai, H. Shinohara, Y. Ikariyama, M. Aizawa., *J. Electroanal. Chem.*, 297, 399, 1991.
- 21** [Tanaka 1982] T. Tanaka, I. Nishio, S. Sun and S. Ueno-Nishio, *Science*, 218, 467, 1982.
- 22** [Park 1993] T.G. Park and A.S. Hoffman., *Macromolecules*, 26, 5045, 1993.
- 23** [McPhee 1993] W. McPhee, K.C. Tam and R.H. Pelton., *J. Colloid Interface Sci.*, 156, 24, 1993.
- 24** [Pelton 2000] R. Pelton., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 85, 1, 2000.
- 25** [Kausar 2007] N. Kausar, B.Z. Chowdhry, M. Snowden., ‘Microgels from Smart Polymers. In *Smart Polymers: Applications in Biotechnology and Biomedicine*’; I. Galaev, B. Mattiasson, Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL., pp 138-169, 2007.
- 26** [Okay 2007] O. Okay, O. ‘Macroporous Hydrogels from Smart Polymers. In *Smart Polymers: Applications in Biotechnology and Biomedicine*; I. Galaev, B. Mattiasson, Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, pp 269-293, 2007.
- 27** [Hentze 2002] H.-P. Hentze, M. Antonietti., *Reviews in Molecular Biotechnology*, 90, 27, 2002,
- 28** [Seidl 1967] J. Seidl, J. Malinsky, K. Dusek, W. Heitz., *Adv Polym Sci.*, 5, 113, 1967.
- 29** [Alfrey 1967] T.Alfrey and W.Lloyd., “Preparation of Porous Structures”, US Patent, N°3 ,322,695, 1967.
- 30** [Meitzner 1980] E. Meitzner, and J. Oline., “Polymerization Processes and Products Therefrom”, US Patent N° 4, 224, 415, 1980.
- 31** [Hentze 2001] H.-P. Hentze, M. Antonietti, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 5, 343–353, 2001.
- 32** [Barby 1985] D. Barby and Z. Haq., “Low Density Porous Cross-linked Polymeric Materials and their Preparation and Use as Carriers for Included Liquids”, US Patent, N° 4,522,953, 1985.
- 33** [Dusek 1982] K. Dusek, “In *Developments in Polymerization 3*”, R.N. Haward, ,Ed.,

Applied Science, London, p 143, 1982.

34 [Okay 2000] O. Okay., *Prog Polym Sci.*, 25, 711, 2000.

35 Martin E., Adolf D., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 42, 311 (1991)

36 Flory P.J., "Principles of polymer chemistry", Cornell University Press, Ithaca New-York (1953)

37 Stauffer D., "Introduction to percolation theory", Taylor & Francis Ltd., London (1985)

38 De Gennes P.G., "Scaling concept in polymer physics", Cornell University Press, Ithaca, New-York (1989)

39 Adam M., Delsanti M., Durand D., *Macromolecules*, 18, 2285 (1985)

40 Hess W., Vilgis T.A., Winter H.H., *Macromolecules*, 21, 2536 (1988)

41 Durand D., *Physical Networks*, Ed. Burchard W. & Ross Murphy S.B., Elsevier Appl. Sci., 283 (1990)

42 Lairez D., Thèse de Doctorat de l'Université du Maine, Le Mans (1990)

43 Peters, A., and Candau, S.J. (1988). *Macromolecules*, 21: 2278.

44 Onuki, A. (1993). *Adv. Polym. Sci.*, 109: 63.

45 Hagino, I., Osada, Y., Fushimi, T., and Yamauchi, A. (1991). *Gel-Fundamentals and Applications of Soft Materials*, Sangyo Tosho.

46 Chemical Society of Japan (1992). *Experimental Chemistry Lecture Series 28: Polymer Synthesis*, Tokyo: Mamzen, p. 425.

47 Otsuka, T., and Kinoshita, Y. (1972). *Experimental Methods in Polymer Synthesis*, Kyoto: Kagaku Dojin, p. 299.

48 Flory, E.J. (1955). *Polymer Chemistry*, vol I and II, S. Oka, and K. Kanamaru. Trans. Tokyo: Maruzen (originally published in English).

49 Kakiuchi, H. (1970). *Epoxy Resins*, Shokodo, p. 64.

50 Otsu, T., and Kinoshita, M. (1972). *Experimental Methods in Polymer Synthesis*, Kyoto: Kagaku Dojin, p. 131.

51 Cox, A., and Kemp, T.J. (1975). *Fundamental Photochemistry*, K. Honda. Transl., Kyoritsu Publ. p. 63.

- 52 Okamura, S., Nakajima, A., Onogi, S., Kawai, H., Nishijima, Y., Higashimura, T., and Ise, N. (1970). *Introduction to Polymer Chemistry*, Kyoto: Kagaku Dojin.
- 53 (1966). *Polymer Technology Lecture Series 15: Radiation Polymer Chemistry*, Chijin Soka.
- 54 Osada, Y. (1986). *Plasma Polymerization*, Tokyo: Kagaku Dojin, p. 213. *References 117*
- 55 WIKIPEDIA. *Plasma\_polymerization*. In : WIKIPEDIA [en ligne]. 2014, [consulté le 20 Novembre 2014].. Disponible sur:   
[http://en.wikipedia.org/wiki/Plasma\\_polymerization#mediaviewer/File:Glow\\_Discharge\\_apparatus\\_color.png](http://en.wikipedia.org/wiki/Plasma_polymerization#mediaviewer/File:Glow_Discharge_apparatus_color.png)
- 56 Kishi, R., Shishido, M., and Tazuke, S. (1990). *Macromolecules*, 23: 3779.
- 57 Ishimura, K. (1989). *Proc. 4th Polymer Gel Study Group Lecture Series*, p. 14.
- 58 Tsunoda, T., and Yamaoka, T. (1964). *J. Appl. Polym. Sci.*, 8: 1379.
- 59 Minsk, L.M., Smith, J.G., van Deusen, W.E, and Wricht, J.E (1959). *J. Appl. Polym. Sci.*, 2: 302.
- 60 Moghaddam, M.J., Inaki, Y., and Takemoto, K. (1986). *Polym. Prepr. Jpn.*, 35: 495.
- 61 Uedaira, H., Yamauchi, A., Nagasawa, J., Ichijyo, H., Suehiro, T., and Ichimura, K. (1984). *Sen-i Gakkaishi*, 40:T-317.
- 62 Hatakeyama, T., Yamauchi, A., and Hatakeyama, H. (1984). *Eur Polym. J.*, 20: 61.
- 63 Taira, S., Morishita, A., Onodera, R., Ichijo, H., and Yamauchi, A. (1989). *Kobunshi Ronbunshu*, 46: 661.
- 64 Iriyama, Y., and Yasuda, H. (1988). *J. Appl Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 42: 97.
- 65 *Tokko Kokai, Jpn.*, 48-30462 (Kuraray).
- 66 Watase, M., Nishinari, K., and Nambu, M. (1983). *Polymer Commun.*, 24: 52.
- 67 Nambu, M. (1983). *Kobunshi Kako*, 32: 523.
- 68 Xuan, C. and Ikada, H. (1983). *Pobal Meeting Record*, 83: 92.
- 69 Abe, Y. (1994). *Polymer Complex*, Kyoritsu Publ.

- 70 Bixler, H.J., and Michaels, A.S. (1969). *Encycl. Polym. Sci. Tech.*, 10: 765.
- 71 (1989). *Fundamentals of Polymer Complexes*. Polymer Complex Study Group, Gakkai Publ. Center.
- 72 Deuel, H., and Neukom, H. (1949). *Makromol Chem.*, 3: 13.
- 73 Saegusa, T. *et al.* (1989). *Proc. 38th Polymer Symposium, Jpn.*, p. 47.
- 74 Matsuda, A., Sato, J., Yasunaga, H., and Osada, Y. (1994). *Macromolecules*, 27: 7695.
- 75 Yamauchi, A., and Hirokawa, N. (1990). *New Polymeric Materials One point-24: Functional Gels*, Kyoritsu Publ.
- 76 Watase, M. (1989). *Proc. 4th Polymer Gel Study Group Lecture Series*, p. 26.
- 77 Smidstrod, O., and Grasdalen, H. (1982). *Carbohydr. Polym.*, 2: 270.
- 78 Fujimoto, O. (1994). *Bio Sciences of the Future Series 32: Collagen*, Kyoritsu Publ.
- 79 Shiraishi, H. (1989). *Proc. 4th Polymer Gel Study Group Lecture Series*, p. 34.
- 80 Watase, M. (1970). *Nisshokukoshi*, 17: 148.
- 81 Watase, M. (1970). *Nisshokukoshi*, 17: 252.
- 82 Watase, M. (1970). *Nisshokukoshi*, 17: 488.
- 83 Uchida, K. (1988). *Nisshokukoshi*, 31: 34.
- 84 (1996). *Colloid Science III-Bio-colloids and Application of Colloids*, Tokyo: Tokyo Kagaku Dojin, p. 43.
- 85 Sau, A.C. (1987). *Polym. Mater.*, 57: 497.
- 86 Flory, E.J. (1956). *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, New York: Cornell University Press.
- 87 Flory, E.J. (1974). *Dis. Faraday Soc.*, 57: 7.
- 88 Gordon, M. (1962). *Proc. Roy. Soc., London*, A268: 240.
- 89 Good, I.J. (1955). *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 51: 240.
- 90 Tobiasch, E., Winter, H.H., and Schweizer, J. (1992). *J Invest. Dermatol.*, 94: 512.

- 91** Bowden, EE., Hainey, S., Parker, G., and Hodgins, M.B. (1994). *J. Dermatol. Sci.*, 7: 152.
- 92** Gaudon A.(2005). Matériaux composites nanostructurés par séparation de phases dans le système silice – zircone.pp.22-24
- 93** RESCOLL. *Uploads*. In : *RESCOLL* [en ligne]. RESCOLL, 2009, [consulté le 10 Octobre 2014].. Disponible sur : <http://rescoll.fr/blog/wp-content/uploads/2009/04/dossier-technique-sol-gel-blog-rescoll1.pdf>
- 94** Kajiwar, K., Osada Y.,et al.(1997). Gels handbook, vol.2, chapter.2. ELSEVIER.pp.22-24
- 95** Mazens, D. Etude du transfert diffusionnel de solutés macromoléculaires dans les hydrogels d'alginate de calcium (Thèse de doctorat),pp.34-38. 2005 [En ligne].. Disponible sur : [docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL/2005\\_MAZENS\\_D.pdf](http://docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL/2005_MAZENS_D.pdf)
- 96** Illustrations : site internet chem.yorku
- 97** Illustration : site internet sciweb.hfcc.net
- 98** E. Favre, Phénomènes de transport et transferts dans les milieux multiconstituants, Polycopié de cours de 3ème année (2002), ENSIC
- 99** E. L. Cussler, Diffusion, Mass transfer in fluid systems, Cambridge University Press,1984
- 100** J. Crank, The mathematics of diffusion, Second Edition, Oxford science publications, Clarenton Press, 1975
- 101** R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, Transport phenomena, Second Edition, Wiley and Sons, 2002
- 102** Rogers, 1965
- 103** UNIVERSALIS. *Chimie*. In : *UNIVERSALIS* [en ligne]. Xavier DUVAL, 2014, [consulté le 12 Octobre 2014].. Disponible sur : <http://www.universalis.fr/encyclopedie/adsorption/>
- 104** CULTURESCIENCES.FR. *Chimie*. In : *CULTURESCIENCES.FR* [en ligne]. Serge Moreau, 2014, [consulté le 12 Octobre 2014].. Disponible sur : <http://culturesciences.chimie.ens.fr/print/1056?print=yes&nid=1056>
- 105** CHEMPHYS.USTRASBG.FR. *Chromato2*. In : *CHEMPHYS.USTRASBG.FR* [en ligne]. MariePaule Bassez, 2008, [consulté le 12 Octobre 2014].. Disponible sur : [chemphys.ustrasbg.fr/mpb/teach/chromato2/chromato2.pdf](http://chemphys.ustrasbg.fr/mpb/teach/chromato2/chromato2.pdf)

- 106** Yasuda, H., Peterlin, A., Colton, C.K., Smith, K.A., and Merrill, E.W. (1969). *Makromol. Chem.* 126: 177.
- 107** Cohen, M.H., and Turnbull, D. (1959). *J. Chem. Phys.* 31:1164.
- 108** Yasuda, H., Lamaze, C.E., and Ikenberry, L.D. (1968). *Makromol. Chem.* 118: 19.
- 109** Korsmeyer, R.W., and Peppas, N.A. (1983). *Controlled Release Delivery Systems*, (1983). T.J. Roseman, and S.Z. Mansdorf, eds., New York: Marcel Dekker, pp. 77-90.
- 110** Korsmeyer, R.W., and Peppas, N.A. (1984). *J. Controlled Release* 1: 89.
- 111** Segot-Chicq, S., and Peppas, N.A. (1986). *J. Controlled Release* 3: 193.
- 112** Hoffman, A.S., Afrassiabi, A., and Dong, L.C. (1986). *J. Controlled Release* 4: 213.
- 113** Bae, Y.H., Okano, T., Hsu, R., and Kim, S.W. (1987): *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 8: 481.
- 114** Sawahata, K., Hara, M., Yasunaga, H., and Osada, Y. (1990). *J. Controlled Release* 14: 253.
- 115** Hsieh, D.T., and Langer, R. (1982). In *Controlled Release Delivery System*, T.J. Roseman and S.Z. Masdorf, eds., New York: Marcel Dekker, p. 107.
- 116** Dong, L.C., and Hoffman, A.S. (1991). *J. Controlled Release* 15: 141.
- 117** Okano, T., Yui, N., Yokoyama, M., and Yoshida, R. (1994). *Advances in Polymeric Systems for Drug Delivery*, New York: Gordon and Breach Science Publishers.
- 118** Fabin, J. and Hartmann, H. (1980). *Light Absorption of Organic Colorants*, New York: Springer-Veflag.
- 119** Dean, P.D.G. and Watson, D.H. (1979). *J. Chromatogr.* 165: 301.
- 120** Turner, A.T. (1981). *Trends Biochem. Soc.* 171.
- 121** Karube, I., Ishimori, Y., and Suzuki, S. (1978). *Anal Biochem.* 86: 100.
- 122** Ishihara, K., Kato, S., and Shinohara, I. (1982). *J. Appl. Polym. Sci.* 27: 4273.
- 123** Yamanaka, H., Hino, T., Nakagawa, A., and Sakamoto A. (1993). *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Kodan Publ., p. 81.

- 124 Shigimoto, H., Nakanishi E., Kondo, N., and Hibi, S. *Kobunshi Ronbunshu* (in press).
- 125 Kurono, Y., Ozeki, Y., Yamada, H., Takeuchi, T., and Ikeda, K. (1987). *Chem. Pharm. Bull.* 35: 734.
- 126 Loun, B. and Hage, D.S. (1996). 68(7): 1218.
- 127 Suzaki, K., Sugimoto, H., Mizuno, S., Nakanishi, E., Okamoto, S., and Hibi, S. (1996). *Proc. Soc. Polym. Sci.* 45: 1806.
- 128 Funke, W. (1988). *J.C.T.* 60: 68.
- 129 Staudinger, H., and Husemann, E. (1935). *Ber.* 68: 1618.
- 130 Bobalek, E.G., Moore, E.R., Levy, S.S., and Lee, C.C. (1964). *J. Appl. Polym. Sci.* 8:625.
- 131 Solomon, D.H., and Hopwood, J.J. (1966). *J. Appl. Polym. Sci.* 10: 1893.
- 132 Funke, W.J. (1988). *J. Coat. Technol.* 60: 69.
- 133 Backhouse, A.J. (1982). *J. Coat. Technol.* 54: 83.
- 134 Bromley, C.W.H. (1989). *J. Coat. Technol.* 61: 39.
- 135 Yagi, T., Saito, K., and Ishikura, S. (1992). *P. Org. Coat.* 21: 25.
- 136 Ishikura, S., Ishii, K., and Midzuguchi, R. (1988). *P Org. Coat.* 15: 373.
- 137 Ueda, R. (1991). *Toso to Toryo* 1: 35.
- 138 Ishii, K., Ishikura, S., and Midzuguchi, R. (1988). *XIX FATIPEC KONGRESS Proc.IIA.* 187.
- 139 Kanda, K. (1992). *TECNO-COSMOS* 2: 74.
- 140 Ikada, Y. (1988). *Approaches for Biomaterials-Artificial Organs*, Nikkan Kogyo Shinbun Publ., p. 153.
- 141 Ikada, Y.T. (1994). *Biomaterial Science*, Sangyo Tosho, p. 234.
- 142 Ikada, Y. (1988). *Approaches for Biomaterials-Artificial Organs*, Nikkan Kogyo Shinbun publ., p. 154.
- 143 Gregoire Mayer. Evaluations physico-chimiques et biologiques de poly\_ethyl\_ene t\_er\_epthalate (PET) apr\_es traitement de surface par irradiations LASER en vue

d'applications biomédicales. Life Sciences. Université du Droit et de la Santé - Lille II, 2007. French.

**144** Kajiwaru, K., Osada, Y., et al.(1997).Gels handbook, vol.2.chap2., section 11.Elsevier.p.393

**145** Menconi, M.J., Pockwinse, S., Owen, T.A., Dasse, K.A., Slein, G.S., and Lian, J.B. (1998). *J. Cell. Biochem.* 57: 557-573.

**146** Fujimoto, K., Minato, M., and Ikada, Y. (1994). *Polymers of Biological and Biomedical Significance, ACS Symp. Ser. 540*, S.W. Shalaby, Y. Ikada, R. Langer, J. Williams, eds., pp. 229-242.

**147** Inoue, H., Fujimoto, K., Uyama, Y., and Ikada, Y. *J Biomed. Mater Res.* (in press).

**148** Ikada, Y., and Uyama, Y. (1993). *Lubricating Polymer Surfaces*, Lancaster-Basel: Technomic Pub. Co..

**149** Kato, K., Sano, S., and Ikada, Y. (1995). *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 4: 221-230.

**150** Okada, T., and Ikada, Y. (1995). *J Biomater. Sci. Polym. Edn.* 7(2): 171-180.

**151** Radder, A.M., Leendens, H., and Blitterswijk, C.A. (1996). *J Biomed. Mater. Res.* 31): 341-351.

**152** Tretinnikov, O.N., Kato, K., and Ikada, Y. (1994). *J Biomed. Mater Res.* 28: 1365-1373.

**153** Kulik, E., and Ikada, Y. (1996). *J. Biomed. Mater Res.* 30: 295-304.

**154** Fujimoto, K., Takebayashi, Y., Inoue, H., and Ikada, Y. (1993). *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 31: 1035-1043.

**155** Nakamura, K., Fujiyama, A., and Matsubara, K. (1995). *Molecular Biology of Cells* (Transl.), 3rd ed., Kyoiku Publ.

**156** Tanaka, S. and Hayashi, T. (1992). in *Connective Tissue A, Biochemistry, Organs and Immunity*, T. Tsuji, ed., Bunei-do Shuppan, pp. 377-418.

**157** Yamato, M. and Hayashi, T. (1992). in *Culture in Collagen, Biomembrane and Transport*, vol. 1, *New Experimental Biochemistry Lecture Series 6* Soc. Biochem., Jpn., ed., Tokyo Kagaku Dojin, pp. 309-312.

- 158** Yamamoto, M., Nakamura, H., Yamato, M., Aoyagi, M., and Yamamoto, K. (1996). *Exp. Cell. Res.* 225: 12.
- 159** DUTSCHER. *Frontoffice*. In : DUTSCHER [en ligne]. DUTSCHER, 2014, [consulté le 20 Octobre 2014].. Disponible sur :   
<http://www.dutscher.com/frontoffice/product?produitId=0A-12-05>
- 160** Matsuoka, H. (1987). *Manufacturing and Application of Functional Polymer Gels*, M. Irie, ed., Tokyo: CMC, pp. 52-66.
- 161** Nelson, M.E. (1962). US Pat. 3,020,260.
- 162** Cronin, T. (1966). US PAT. 3,293,663.
- 163** Liang, J.H.E. and Sanders, R. (1993). *Br. J. Plast. Surg.* 46: 240.
- 164** Lin, K., Bartlett, S.P., Matsuo, K., LiVolsi, V.A., Parry, C., Hass, B., and Whitaker, L.A. (1994). *Plast. Reconstr. Surg.* 94: 306.
- 165** Dailey, W., Verstgaeten, T., Hartzel, M., and Blumenkranz, M. (1992). *in vivo. Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.*, 33 (suppl.), 1314.
- 166** Negishi, N., Nozaki, M., and Tajima, M. (1992). In *Artificial Organs*, T. Agishi, H. Sakurai, and H. Takano, eds., Nakayama Shoten, pp. 263-272.
- 167** Hermans, M.H.E. and Hermans, R.P. (1986). *Burns* 12:214.
- 168** Foxjun, C.L., Modak, S., Stanford, J.W., and Bradshaw, W. (1980). *Burns* 7: 295.
- 169** Carney, S.A., Cason, C.G., Goward, J.E *et al.* (1994). *Burns* 20: 163.
- 170** Kajiwar, K., Osada, Y., et al.(1997).Gels handbook, vol.3.chap4., section 7.Elsevier.p.212
- 171** Saroha, K., et al.(2013). Transdermal gels - An alternative vehicle for drug delivery, p.496
- 172** Wouessi Djewe, D.(2011). Voies d'administration et Formes Pharmaceutiques, Chapitre 7.p12
- 172a** Compositions Pharmaceutiques Transcutanées Contenant Une Hormone Stéroïdienne. [enligne].[consulté le 20 Janvier 2015] Disponible sur:   
<http://www.google.com/patents/EP2231115A1?cl=fr>

**173** M R, Jain. British Journal of Ophthalmology, 1988, 72, 150-154

**174** PHARMACIE.HUG-GE.CH.Hug. In PHARMACIE.HUG-GE.CH [en ligne]. 2002, [consulté le 20 Octobre 2014]. Disponible sur : [pharmacie.hug-ge.ch/infomedic/cappinfo/cappinfo18.pdf](http://pharmacie.hug-ge.ch/infomedic/cappinfo/cappinfo18.pdf)

**174a** N. G. Raghavendra Rao, S. Firangi, K. Patel.(2012). Formulation and in-vitro evaluation of mucoadhesive buccal patches containing zolmitriptan using gel forming polymers. Pelagia Research Library. p.174

**175** Wikipedia. In :Wikipedia [en ligne]. [consulté le 19 Janvier 2015].Disponible sur: [http://fr.wikipedia.org/wiki/Serviette\\_hygiénique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Serviette_hygiénique)

**175a** Medical-dictionary. [en ligne]. [ consulté le 19 Janvier 2015 ] Disponible sur <http://medical-dictionary.thefreedictionary.com/sensor>

**176** Kokofuta, E., Zhang, Y.-Q., and Tanaka, T. (1991). *Nature* 35:1302.

**177** Kokofuta, E. and Tanaka, T. (1991). *Macromolecules* 24: 1605.

**178** Kokofuta, E. (1992). *Prog. Polym. Sci.* 17: 647.

**179** EP 0 509. 708 A1; US Pat. 5,314,420 (1994); Tokkyo Kokai 39487 (1994); Tokkyo Kokai 74331 (1994).

**180** (1992). *Nonwovens Markets* 7(4):7, 2.

**181** Abitz, P.R. (1994). *Nonwovens World*, Fall 94.

**182** Suzuki, T. (1994). *Nonwovens Cloth Report*, p. 4.

**183** WO 94/20547.

**184** Kajiwara, K., Osada, Y., et al.(1997).Gels handbook, vol.3.chap1., section 2.Elsevier.p.26

**185** <http://www.easyday.ca/sap-absorbency/fr/>

**186** Nagorski, H. (1992). *The New Nonwovens World*, Fall, 101.

**187** Osada, Y. and ??? (1995). *Development of and the Latest Technology of Functional Polymer Gels*, CMC Press, p. 111.

- 188** Suzuki, T., Nakamura, M., Sumita, H., and Shigeta, A. (1991). *J. Cosmetic Engineers, Jpn.* 25: 193.
- 189** Mitsui, T. (1993). *New Cosmetic Science*, Nanzan-do, p. 467.
- 190** Soul, D., Tiddy, G.J., Wheeler, B.A., Wheeler, EA., and Willis, E. (1974). *J. Chem. Soc. Faraday Trans., I*, 70: 163.
- 191** Miyazawa, K., Ogawa, M., and Mitsui, T. (1984). *J. Cosmetic Engineers, Jpn.* 18: 96.
- 192** Miyazawa, K., Tamura, U., Katsumura, Y., Uchikawa, K., Sakamoto, T., and Miyata, K. (1989). *Abura Kagaku* 38: 297.
- 193** Fukuchi, Y., Ookoshi, M., and Muroya, K. (1988). *J. Cosmetic Engineers, Jpn.* 22: 15.
- 194** Tamura, T. (1975). *Fragrance J., Jpn.* 11: 36.
- 195** Harusawa, E and Nakama, Y. (1989). *Fragrance J., Jpn.* 10:11.
- 196** Nakama, Y. and Yamaguchi, M. (1993). *Abura Kagaku* 42: 366.
- 197** Tsubaki, Y. and Noda, I. (1990). *Fragrance J., Jpn.* 5: 27.
- 198** Beppu, K. and Omiya, K. (1995). *Abura Kagaku* 44: 45.
- 199** Sante.gouv. In : Sante.gouv [en ligne]. [consulté le 20 Janvier 2015].Disponible sur:  <http://www.sante.gouv.fr/qu-est-ce-qu-un-produit-cosmetique.html>
- 200** Mitsui, T. (1993). *New Cosmetic Science*, Nanzan-do, p. 323.
- 201** Nakamura, M. (ed). (1973). *Water-soluble Polymers*, Kagaku Kogyo Publ., pp. 214- 215.
- 202** Wako Pure Chemicals, Highvis Wako pamphlet.
- 203** BF Goodrich, Brochure on Carbopol Ultrez 10.
- 204** Sotooka, N. (1985). *Hifu* 27: 296.
- 205** Lochhead, R.Y., Hemker, W.J., and Castaneda, J.Y. (1987). *Cosmet. Toiletries* 102: 89.
- 206** (1988). *Science of Hair Care*, Kao Life Sciences Institute, Shokabo, pp. 79-86.

- 207** Kakihara, T. (1987). *Practical Knowledge of Cosmetics*, Toyo Keiza Shimpō-sha, pp. 111-114.
- 208** Robbins, C.R. (1994). *Chemical and Physical Behavior of Human Hair*, New York: Springer-Verlag, pp. 263-297.
- 209** Kajiwaru, K., Osada, Y., et al.(1997).Gels handbook, vol.3.chap2., section 2.Elsevier.p.67
- 210** <http://fr.wikipedia.org/wiki/Carragh%C3%A9nane>
- 211** <http://fr.wikipedia.org/wiki/Agar-agar>
- 212** Oohashi, S. (1986). *Food Chem.*, Jpn. 12: 61.
- 213** *Technical Bulletin*, Kelco Gel (Gellan Gum), Dai Nippon Pharmaceuticals.
- 214** (1989). Tokkyo Kaiho 297484.
- 215** <http://dictionnaire.sensagent.com/Gel%20%28mat%C3%A9riau%29/fr-fr/>
- 216** (1980). Tokkyo Kaiho 75493.
- 217** (1984). Tokkyo Kaiho 52196.
- 218** (1994). Tokkyo Kaiho 183436, Carton, Dai-Nippon Insatsu.
- 219** (1990). Tokkyo Kaiho 49887, Internal sheet for rice packaging, Nippon Shokubai, Mitsuhashi. 120 *Chapter 3: Section 1 Water-Absorption Sheet*
- 220** (1995). Tokkyo Kaiho 137773, Packaging of flowering myoga and preservation method, Dai-Nippon Insatsu.
- 221** (1993). Tokkyo Kaiho 338675, Freshness preservation agents and method for vegetables, Nippon Soda.
- 222** Kajiwaru, K., Osada, Y., et al.(1997).Gels handbook, vol.3, chapitre 7, section 2.Elsevier.pp.362-364
- 223** Sambrook, J., Fritsch, E.E, and Maniatis, T. (1989). *Molecular Cloning*, 2nd ed.,
- 224** Richwood, D. and Hames, B.D. (eds). (1990). *Gel Electrophoresis of Nucleic Acids*, 2nd ed., Oxford: IRL Press.

**225** Baba, Y. (1997). *Capillary Gel Electrophoresis and Related Technique*, Amsterdam: Elsevier.

**226** Dolnik, V. (1994). *J. Microcol. Sep.* 6: 315.

**227** Baba, Y., Tomisaki, R., Sumita, C., Tsuhako, M., Miki, T. and Ogihara, T. (1994). *Biomedical Chromatogr.* 8: 291.

**228** Mikes, O. (1988). *High-performance Liquid Chromatography of Biopolymers and Biooligomers, Part A*, Elsevier, pp. 142-146.

**229** (1996). *MCI GEL Technical Bulletin*, Mitsubishi Chemicals.

**230** (1996). *Diaion | Ion exchange resin, Synthetic Adsorbate Manual II: The Applications*, Mitsubishi Chemicals.

**231** [http://bts.chimie.encpb.free.fr/11\\_12/TP/Gene/docs/TPG23\\_resine\\_theorie.pdf](http://bts.chimie.encpb.free.fr/11_12/TP/Gene/docs/TPG23_resine_theorie.pdf)

**232** Giddings, J.C., Grushka, E. and Brown, P. R. (1989). *Adv. Chromatography*, 28: 1.

**233** (1970). Tokkyo Kaiho 27081.

**234** (1989). Tokkyo Kaiho 80441.

**235** (1995). Tokkyo Kaiho 251174.

**236** (1992). Tokkyo Kaiho 15286.

**237** (1992). Tokkyo Kaiho 90814.

**238** (1992). Tokkyo Kaiho 341662.

**239** (1991). Tokkyo Kaiho 272766.

**240** (1992). Tokkyo Kaiho 159394.

**241** (1994). Tokkyo Kaiho 57007.

**242** (1993). Tokkyo Kaiho 203533.

**243** (1993). Tokkyo Kaiho 322834.

- 244** RTL. *Bien-être*. In : RTL [en ligne]. MARIE-PIERRE HADDAD, 2014, [consulté le 13 Novembre 2014].. Disponible sur :  <http://www.rtl.fr/culture/bien-etre/contraception-masculine-un-gel-pourrait-etre-disponible-des-2017-7774804491>
- 245** BULLETINS-ELECTRONIQUES. *Actualités*. In : *BULLETINS-ELECTRONIQUES* [en ligne]. Dr. Guillaume Sicard, 2014, [consulté le 13 Novembre 2014].. Disponible sur :  <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/71593.htm>
- 246** 20MIN. *News*. In : 20MIN [en ligne]. 20MIN, 2014, [consulté le 13 Novembre 2014].. Disponible sur :  <http://www.20min.ch/ro/news/suisse/story/Un-patch-pour-sauver-les-bebes-prematures-16220771>
- 247** SANTELOG. *News*. In : SANTELOG [en ligne]. P. Bernanose, 2014, [consulté le 13 Novembre 2014].. Disponible sur :  [http://www.santelog.com/news/VIH-sida-VHC/vih-et-gels-virucides-on-avait-oublie-le-sperme\\_13156\\_lirelasuite.html](http://www.santelog.com/news/VIH-sida-VHC/vih-et-gels-virucides-on-avait-oublie-le-sperme_13156_lirelasuite.html)
- 248** HITEK. *Actualités*. In : HITEK [en ligne]. William, 2014, [consulté le 13 Novembre 2014].. Disponible sur :  [http://hitek.fr/actualite/nouvelle-batterie-liion-recharge-70-2-minutes\\_3981](http://hitek.fr/actualite/nouvelle-batterie-liion-recharge-70-2-minutes_3981)
- 249** AVENUE-INFORMATIQUE. *Imprimante à gel d'encre*. In : AVENUE-INFORMATIQUE [en ligne]. 2014, [consulté le 13 Novembre 2014].. Disponible sur :  <http://www.avenue-informatique.fr/blog/imprimante-a-gel-d-encre>
- 250** BULLETINS-ELECTRONIQUES. *Actualités*. In : *BULLETINS-ELECTRONIQUES* [en ligne]. Sean Vavasseur, 2014, [consulté le 13 Novembre 2014].. Disponible sur :  <http://www.bulletins-electroniques.com/actualites/77083.htm>
- 251** SKINCEUTICALS. *Antioxydants*. In : SKINCEUTICALS [en ligne]. SKINCEUTICALS, 2014, [consulté le 13 Novembre 2014].. Disponible sur :  <http://www.skinceuticals.fr/antioxydants/aox-eye-gel/p47.aspx>
- 252** OBVIELINE. *technologie-Ebrid*. In : OBVIELINE [en ligne]. OBVIELINE, 2014, [consulté le 13 Novembre 2014].. Disponible sur :  <http://www.obvieline.fr/technologie-Ebrid/fr/>

## *Serment de Galien*

*Je jure en présence des maîtres de cette faculté :*

- *D'honorer ceux qui m'ont instruit dans les préceptes de mon art et de leur témoigner ma reconnaissance en restant fidèle à leur enseignement.*
- *D'exercer ma profession avec conscience, dans l'intérêt de la santé public, sans jamais oublier ma responsabilité et mes devoirs envers le malade et sa dignité humain.*
- *D'être fidèle dans l'exercice de la pharmacie à législation en vigueur aux règles de l'honneur, de la probité et du désintéressement.*
- *De ne pas dévoiler à personne les secrets qui m'auraient été confiés ou dont j'aurais eu connaissance dans l'exercice de ma profession, de ne jamais consentir à utiliser mes connaissances et mon état pour corrompre les mœurs et favoriser les actes criminels.*
- *Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses, que je sois méprisé de mes confrères si je manquais à mes engagements.*



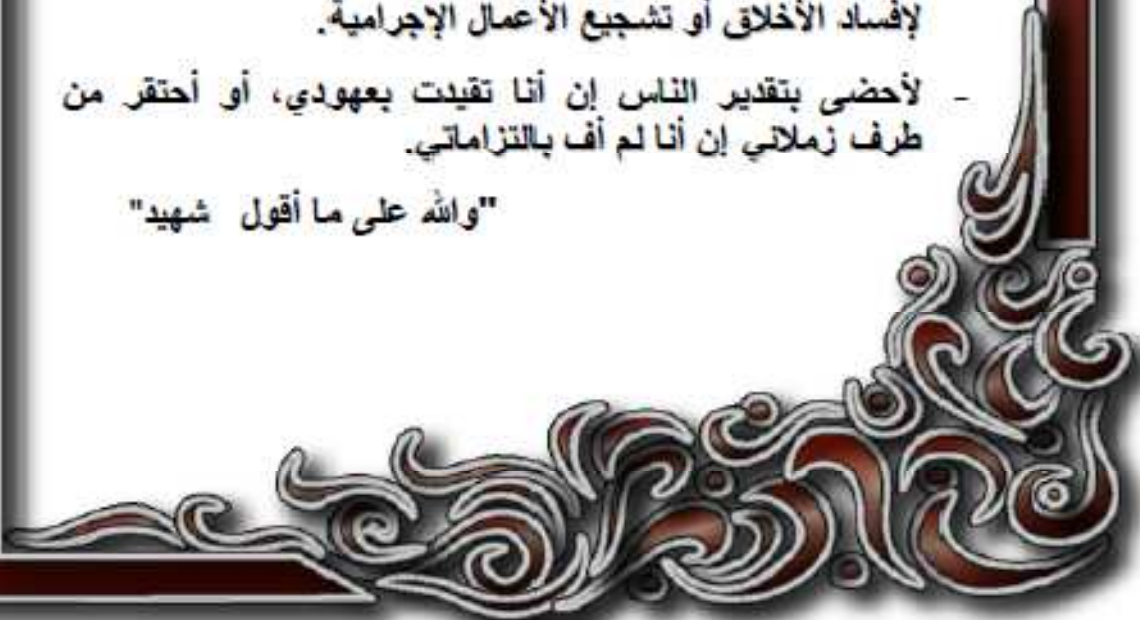
جامعة محمد السادس  
مكتبة الطب والصيدلة  
الرياض -

### قسم الصيدلي

بسم الله الرحمن الرحيم  
وأعز بالآخر والمخلص

- أن أراقب الله في مهنتي
- أن أبجل أساتذتي الذين تعلمت على أيديهم مبادئ مهنتي وأعترف لهم بالجميل وأبقى دوماً وفياً لتعاليمهم.
- أن أزاوِل مهنتي بوازع من ضميري لما فيه صالح الصحة العمومية، وأن لا أقصر أيداً في مسؤوليتي وواجباتي تجاه المريض وكرامته الإنسانية.
- أن ألتزم أثناء ممارستي للصيدلة بالقوانين المعمول بها وبآداب السلوك والشرف، وكذا بالاستقامة والترفّع.
- أن لا أفشي الأسرار التي قد تعهد إلي أو التي قد أطلع عليها أثناء القيام بمهامي، وأن لا أوافق على استعمال معلوماتي لإفساد الأخلاق أو تشجيع الأعمال الإجرامية.
- لأحضى بتقدير الناس إن أنا تقيدت بعهودي، أو أحتقر من طرف زملائي إن أنا لم أف بالالتزاماتي.

"والله على ما أقول شهيد"



## المواد الهلامية، الجانب النظري، والتطبيقات

### أطروحة

قدمت و نوقشت علانية يوم .....

من طرف

السيد : فؤاد بونويرة  
المزداد في : 22 يناير 1990 بتازة

### لنيل شهادة الدكتوراه في الصيدلة

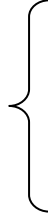
الكلمات الأساسية : مواد هلامية - بوليمرات - تقانة السول-جيل - مورفولوجيا - انتشار

تحت إشراف اللجنة المكونة من الأساتذة:

رئيس

مشرف

أعضاء



السيد : ميمون زوهدي  
أستاذ في علم الأحياء الدقيقة  
السيد : عبد القادر لغتريس  
أستاذ في الصيدلة الغالبية  
السيدة : سعيدة طلال  
أستاذة في الكيمياء الحيوية  
السيدة : سكينه الحمزاوي  
أستاذة في علم الأحياء الدقيقة  
السيد : عبد القادر بلمكي  
أستاذ في علم الدم