

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère d'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arreridj**



**Faculté des sciences et des technologies**

**Domaine des sciences de la matière**

**Filière : Chimie**

**Spécialité : Chimie des matériaux**

**Mémoire de master**

**Thème :**

**MODIFICATION CHIMIQUE ET CARACTERISATION DU  
(POLY CHLORURE DE VINYLE) PAR DES AMINES  
MULTIFONCTIONNELS : GREFFAGE DE COPOLYMERES  
ANTIBACTERIENS**

**Présenté par :**

**Benarroudj kenza & Benziane Asma**

**Encadré par :**

**Mr Mekhalaf Taher**

**Promotion : juillet2021**

**Jury de soutenance :**

Président	:	Mustapha Boubatra	-MCB-UBBA
Encadreur	:	Mekhalaf Taher	-MCB-UBBA
Examineur 1:	:	Delmi Abdalkader	-MCB-UBBA

**2020-2021**

رَقْمُ رَبِّكَ زَكَاةً

عِلْمًا

## *Dédicace*

*J'ai l'honneur de dédier ce travail :*

*A ma mère et mon père Mustapha*

*A mon frère Yaakoub*

*A mes sœurs Chaima, Siham, Kaouthar, doaa*

*A mon fiancé Nabil*

*A mon oncle Djamel*

*A mon grand-père et ma grand-mère*

*A ma tante et son fils décédé et à tous ses enfants*

*A mes tantes et leurs enfants*

*A mes amis*

*Asma, Kamar, Mouna, Manel, Zouina ,*

*A toute ma famille Benarroudj*

*A tous ceux qui me sont chers.*

*Kenza*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A ma raison de vivre ma très chère mère*

*A mon cher père symbole de courage et sacrifice*

*A mes jeunes frères choaib et abd rahim*

*Ma très chère petite sœur Lou la*

*Et mon chère frère ayoub*

*A toute ma famille Benziane*

*A toutes mes amis*

*Kenza, Hadjer, Nihad*

*Aux gens que j'aime.*

*Asma*

## *Remerciements*

*Au nom d'Allah le tout puissant qui nous a accordé force et*

*Patience pour accomplir ce travail.*

*Ces remerciements vont tout d'abord au corps professoral et administratif de la faculté science et technologie, pour la richesse et la qualité de leur enseignement et qui déploient de grands efforts pour assurer à leurs étudiants une formation actualisée.*

*Notre remerciements vont à notre encadreur **Mr Mekhalaf Taher**, pour toute sa gentillesse, pour ses précieux conseils et pour sa patience avec nous, ainsi tous ceux qui nous ont aidée et soutenue de notre travail.*

*Nos remerciements vont aussi aux « **Mr Boubatra mustapha** », « **Mr Foued Mihoub**», « **Mr Khalil Rebai**», « **Mr Boudjamaa Sofiane**».*

*Enfin, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à nos familles qui nous ont toujours soutenues et à tout ce qui participe de réaliser ce mémoire. Ainsi que l'ensemble des enseignants qui ont contribué à notre formation.*

## **Résumé :**

Le PVC est un matériau polymère largement utilisé pour la fabrication de dispositifs biomédicaux tels que les tubulures de circulation extra corporelle, les poches à sang ou encore Les cathéters et la colonisation du PVC par différentes souches bactériennes a été observée. En revanche, la seule description d'une diminution de l'adhérence in vitro de *Pseudomonas aeruginosa* décrite sur du PVC biomédical a été faite après traitement de la surface des tubulures avec un mélange NaOH/AgNO<sub>3</sub>, composé chimique hautement toxique (ITBM-RBM 26 (2005) 183–191).

Le PVC est en générale un polymère biocompatible qui présente toutefois des caractéristiques hydrophobes. Il est souvent utilisés, pour être greffer chimiquement à la surface voir même au cœur généralement pour améliorer son hygrophylie. Ainsi, dans de nombreux travaux où il a démontré qu'il réduisait l'adhésion bactérienne. Cet effet anti-adhésif est lié à sa grande affinité pour l

es molécules d'eau, qui crée ainsi à la surface du matériau une couche extrêmement hydratée rendant l'adhésion des macromolécules difficile (Biomaterials 2004;25(11):2139–51).

Les résultats trouvés montrent que : le copolymère PVC-PEI est hydrophile. Le caractère hydrophile des copolymères dépend de leurs compositions et il augmente lorsque le nombre de

fonctions hydroxyles ou NH augmente. Ces différences peuvent être expliquées par le nombre de fonctions NH, la longueur et la mobilité des chaînes à la surface des matériaux.

Nous avons conclu que la mobilité et la longueur des chaînes du PEI ramifié, à la surface du matériau obtenu augmentent son effet antibactérien notamment en présence de particules d'argent. En effet, le caractère hydrophile additionné à l'effet reconnu des particules d'argent joue un rôle important sur l'interaction entre l'environnement du polymère et la surface du polymère présentant un effet synergétique antibactérien. Ainsi Le caractère antibactérien de ce matériau a été étudié vis-à-vis de plusieurs souches bactériennes.

## **Abstract:**

PVC is a polymeric material widely used in the manufacture of devices biomedicals such as extracorporeal circulation tubing, blood bags or even catheters and colonization of PVC by different bacterial strains has been observed In contrast, the only description of a decrease in the in vitro adhesion of *Pseudomonas aeruginosa* described on biomedical PVC was made after

treatment of tubing surface with a mixture of NaOH / AgNO<sub>3</sub>, a highly toxic chemical compound (ITBM-RBM 26 (2005) 183–191).

PVC is generally a biocompatible polymer which, however, has hydrophobic characteristics. It is often used, to be chemically grafted to the surface to see even in the heart generally to improve its hydrophilicity. Thus, in numerous works where it has been shown to reduce bacterial adhesion, this anti-adhesive is linked to its high affinity for water molecules, which thus creates on the surface of the material an extremely hydrated layer making the adhesion of macromolecules difficult (Biomaterials 2004; 25 (11): 2139–51).

The results found show that: the PVC-PEI copolymer is hydrophilic. The character hydrophilic copolymers depend on their composition and increases when the number of hydroxyl or NH functions increases. These differences can be explained by the number of NH functions, length and mobility of chains on the surface of materials.

We concluded that the mobility and chain length of the PEI branch out, on the surface of the material obtained increase its antibacterial effect, in particular in the presence of particles silver. Indeed, the hydrophilic character added to the recognized effect of silver particles plays an important role in the interaction between the environment of the polymer and the surface of the polymer exhibiting a synergistic antibacterial effect. Thus the antibacterial character of this material has been studied against several bacterial strains.

# SOMMAIRE

Résumé .....	
Abstract.....	
Liste des schémas .....	
Liste des tableaux.....	
Liste des abréviations .....	
Introduction générale .....	02

## Chapitre I : les polymères

I.1. Définition .....	06
I.2. Synthèse .....	06
I.2.1. polycondensation .....	06
I.2.2. Polymérisation en chaîne .....	07
I.3. Structure des polymères.....	09
I.3.1. polymères linéaires .....	09
I.3.2. polymères non linéaires .....	10
I.4. les types des polymères .....	12
I.5. Conclusion .....	12

## Chapitre II : Modification des surfaces polymérique

II.1. Introduction .....	14
II.2. les différentes techniques de greffages .....	14
II.2.1. Réaction de (couplage) à la surface du polymère.....	14
II.2.2. Greffage des centres actifs .....	15

II.2.2.1. Amorçage chimique .....	15
II.2.2.2. Amorçage par plasma .....	17
II.2.2.3. Amorçage par irradiation.....	18
II.3. Modification du PVC par greffage chimique .....	19
II.4. Conclusion .....	20

## **Chapitre III : Polymères aux propriétés antibactériennes**

III.1. Introduction .....	23
III.2. Les polymères possédant des propriétés antibactériennes .....	24
III.2.1. Les dérivés ammoniums quaternaires .....	24
III.2.2. Les dérivés contenant des guanidines .....	27
III.2.3. Les dérivés mimant l'action de peptides naturels .....	28
III.2.4. Les dérivés halogénés.....	29

## **Chapitre IV : Partie expérimentale**

IV.1. Produits et méthode expérimentales.....	34
IV.1. 1. Produits et réactifs.....	34
IV.2.Méthodes expérimentales.....	36
IV.2. 1. Montage expérimentale.....	36
IV.2.2. Protocole Expérimental.....	37
IV.2.2.1.Etape Réticulation à l'EDA.....	37
IV.2.2.2.Etape Greffage (substitution) du PEI.....	38
IV.2.2. 3.Etapes de récupérations des différents produits de synthèses Précipitation, lavage et séchage.....	38
IV.2.2.4.Etape de fixation des ions AgNO <sub>3</sub> .....	39

<b>IV.3.Méthodes de caractérisation.....</b>	<b>39</b>
<b>IV.3.1.Caractérisation par spectroscopie IR.....</b>	<b>39</b>
<b>IV.3.2. Caractérisation chimique : Dosage volumétrique .....</b>	<b>40</b>
<b>IV.3.3. Caractérisation Biologique.....</b>	<b>41</b>
<b>IV.3.3.1. Activité antibactérienne.....</b>	<b>41</b>
<b>IV.4. Résultats et discussion.....</b>	<b>42</b>
<b>IV.4.1.Analyse chimique.....</b>	<b>42</b>
<b>IV.4.2.analyse spectroscopique FTIR .....</b>	<b>42</b>
<b>IV.4.3.Aspect visuel.....</b>	<b>45</b>
<b>IV.4.4. Caractérisation chimique : Dosage volumétrique.....</b>	<b>45</b>
<b>IV.4.5. Analyses biologiques.....</b>	<b>46</b>
<b>IV.5. conclusion.....</b>	<b>48</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>51</b>
<b>Perspectives de travail.....</b>	<b>52</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>.....</b>

## LISTE DES ABREVIATIONS

<b>PVC</b>	Polychlorure de vinyle
<b>PEI</b>	Polyethyleneimine
<b>AgNO<sub>3</sub></b>	Nitrate d'argent
<b>EDA</b>	Ethylénediamine
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	Ethanol
<b>NaOH</b>	Hydroxyde de sodium
<b>ADN</b>	Acide désoxyribonucléique
<b>ARN</b>	Acide ribonucléique
<b>PEG</b>	Polyéthylène glycol
<b>PVA</b>	Polyalcool vinyle
<b>PU</b>	polyuréthane
<b>AIBN</b>	L'azobisisobutyronitrile
<b>PET</b>	polyéthylène téréphtalate
<b>2M5VP</b>	Méthacrylate d'hydroxy éthyle, la 2-méthyle-5-vinylpyridine
<b>POB</b>	Les peroxyde de benzoyle
<b>UV</b>	lumière ultra violier
<b>PPTA</b>	P-Phényle téréphtalamide
<b>MMA</b>	Méthacrylate de méthyle
<b>IR</b>	Spectroscopie infrarouge
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>DSO</b>	Analyse calorimétrique différentielle
<b>PS</b>	Polystyrène
<b>4-VP</b>	4-Vinylpyridine

<b>DVB</b>	Divinylbenzène
<b>SEM</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>P4VP</b>	Poly 4 vinylpyridine
<b>PMMA</b>	Poly méthyle méthacrylate
<b>MAA</b>	Acide méthacrylate
<b>PE</b>	Polyéthylène
<b>PDMAEMA</b>	poly 2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate
<b>PHEG</b>	Polyhexaméthylèneguanidine
<b>AN</b>	Acrylonitrile
<b>MTT</b>	3, 4,5-diméthylthiazol-2-2yl-2,5-diphényl-tétrazolium
<b>2,4-DMA</b>	2,4-dichlorophényl méthacrylate
<b>8-QMA</b>	8-quinolinyl méthacrylate
<b>MA</b>	Méthyle acrylate
<b>PVDAT</b>	Poly-2-vinyl-4,6-diamino-1,3,5-triazine

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 01:</b> Caractéristique du polychlorure de vinyle.....	34
<b>Tableau 02:</b> Résultats des analyses des dosages chimiques, détermination des chlorures .....	42
<b>Tableau 03:</b> Spectre IR des différents produits de synthèse : a)PVC références, (b) PVC réticulé, (c) PVC greffé.....	44
<b>Tableau 04:</b> Tableaux d'attribution des différentes fréquences d'absorption pour les compositions (spectres IR).....	45
<b>Tableau 05:</b> L'activité antibactérienne des extraits.....	48

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1 :</b> synthèses de matériaux polymères antibactériens.....	04
<b>Figure 2 :</b> polymère linéaire fait d'atome de type "A ".....	09
<b>Figure 3 :</b> macromolécule ramifiée.....	10
<b>Figure 4:</b> macromolécule en réseau ou réticulé.....	11
<b>Figure 5 :</b> Les peroxydes de benzoyle.....	16
<b>Figure 6 :</b> réactionnel de la décomposition du PBO .....	16
<b>Figure 7 :</b> présentation ischémique de l'interaction plasma-polymère .....	17
<b>Figure 8 :</b> nombre de publications sur les supports antibactériens entre 1999et 2010 références dans la revue de A. Munoz-Bouilla et al .....	23
<b>Figure 9 :</b> microscopie électronique à balayage par Li et al. Montrant la capture de bactéries E. coli (formes blanches) par le polymère Q-A3 (fond noir) .....	25
<b>Figure 10 :</b> copolymères de méthacrylate et d'iodure de 4-vinylpyridinium par sambhy et al.3 .....	25

<b>Figure 11</b> : copolymères chargés négativement (H et CH <sub>3</sub> ) ou positivement (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl) par Gottenbos et al.78 .....	26
<b>Figure 12</b> : Synthèse de poly électrolytes conjugués par Xing et al.11 .....	27
<b>Figure 13</b> : copolymérisation de guanidines par Zhang Y. et al.86 .....	28
<b>Figure 14</b> : polynorborenes par Ilker et al.88 (A et B) et polynorbornene décrit par Gabriel et al. 19 (C).....	28
<b>Figure 15</b> : peptide naturel antibactérien, la manganine .....	29
<b>Figure 16</b> : β-peptide synthétique par Gellman et al .....	29
<b>Figure 17</b> : polymère incorporant la ciprofloxacine(en rouge) par Woo et al.24-26 .....	30
<b>Figure 18</b> : synthèse d'un homopolymère chlore de 2,4-dichlorophényl méthacrylate par Patel et al.27,28 .....	30
<b>Figure 19</b> : copolymères de 2,4-DMA avec du MA ou 2,4DMA avec 8-QMA par Patel et al.27,28 .....	31
<b>Figure 20</b> : polymères incorporant des N-halamines. A : PVDAT par Chen et al.29B : polysiloxanes par liang et al.30 C : polyacrylamides par Kocer et al.31 .....	31
<b>Figure 21</b> : Résine de Wang benzaldéhyde greffée avec un calixarène substitué sur sa position basse par des bipyridines par de gaetano et al.32 .....	32
<b>Figure 22</b> : Montage expérimental.....	36
<b>Figure 23</b> : principe du Spectromètre IR.....	40
<b>Figure 24</b> : Les résultats de l'extrait du AgNO <sub>3</sub> .....	47
<b>Figure 25</b> : Les résultats de gentamicine.....	47

*Introduction*

*Général*

La littérature présente des études fortes intéressantes quant aux modifications des surfaces des polymères afin de remédier à certaines de leurs défaillances. A l'issue de ces techniques de modification, une nouvelle génération de matériaux a vu le jour. Ces matériaux présentent des potentialités importantes : des structures ayant une activité bactéricide, ignifuge, anti-tâche, anticoagulante ...etc.

Le greffage chimique radicalaire fait partie des techniques de modification qui confèrent aux polymères des propriétés originales et permanentes. Cependant, cette étude comme toutes les autres citées dans la littérature a été focalisée uniquement sur le taux de greffage. Il nous a donc paru intéressant d'approfondir cette étude par le changement de la nature du greffon (polymère hydrophile ou hydrophobe).

Ce travail décrit la technique de greffage chimique d'un polymère : PEI (hydrophyle) qui servira par la suite comme chélateur, sur des particules de PVC.

Le travail s'est articulé sur deux volets:

**La première partie** de ce mémoire présente les modes et techniques de polymérisation ainsi que les différents types de modification des surfaces polymériques.

**La deuxième,** présente la partie expérimentale et les méthodes de caractérisation.

Depuis sa découverte en 1995, la polymérisation radicalaire vivante par transition-métal-négociée, s'est avérée un outil puissant pour préparer des polymères avec les poids moléculaires prévisibles et de basses multi dispersions. Avec cette méthode radicalaire de polymérisation, beaucoup d'architectures de polymère et de compositions sont accessibles, par exemple, le copolymère de bloc, le polymère d'étoile. Récent recherche ont visé l'introduction de nouveaux ligands et de nouveaux métaux qui affectent l'activité et la sélectivité des catalyseurs de polymérisation. Par des exemples, la polymérisation des acrylates peut être réalisée à la température ambiante quand l'amine de tris [éthyle 2 (diméthylaminé)] (Me6TREN) est employée comme ligand [2].

### **Objectifs:**

La synthèse de copolymères par voie radicalaire a été l'objet durant ces dernières années de développements considérables de la polymérisation. Les progrès les plus marquants ont été réalisés en combinant par copolymérisation des monomères de base : le styrène, MMA, HEA ...

etc. Des études antérieures ont été effectuées sur le greffage chimique du PVC par des monomères vinyliques. Nous nous limiterons dans cet exemple à la description du procédé de greffage par copolymérisation radicalaire en surface.

La copolymérisation est une opération très importante de la synthèse macromoléculaire car c'est par ce type de polymérisation que l'on adapte, de manière extrêmement fine, les propriétés physiques, chimiques et mécaniques des matériaux polymères à une utilisation précise. Le copolymère a une importance capitale car c'est lui qui détermine par conséquent, les propriétés physicochimiques de ce type de matériau macromoléculaire.

Nous proposons dans le cadre de cette étude la réalisation d'un protocole de greffage de macromolécules hautement hydrophilie poly cationique.

Ce travail a été principalement consacré à l'étude du greffage du PEI (copolymérisation), sur des surfaces de PVC, le complexe Ag/PEI a été choisi comme un nouveau matériau à caractère antibactérien.

Les matériaux produits par ce procédé forment des copolymères greffés (ramifiés) avec des poids moléculaires prévisibles et ayant des propriétés biocompatibles, hydrophile...etc [1].

L'objectif de cette modification était donc d'améliorer la compatibilité du PVC avec le milieu biologique en vue d'une application biomédicale antibactérienne. L'approche majeure de cette étude était en premier lieu la réaction de greffage, en deuxième lieu développer une nouvelle surface poly-cationique ayant des propriétés antibactérienne par présence d'Ag.

A l'issue de ce travail, en employant cette technique de modification, de nouveaux copolymères ont été obtenus.

-Dans le second volet l'accent a été mis sur la caractérisation physico-chimique des échantillons du PVC greffées.

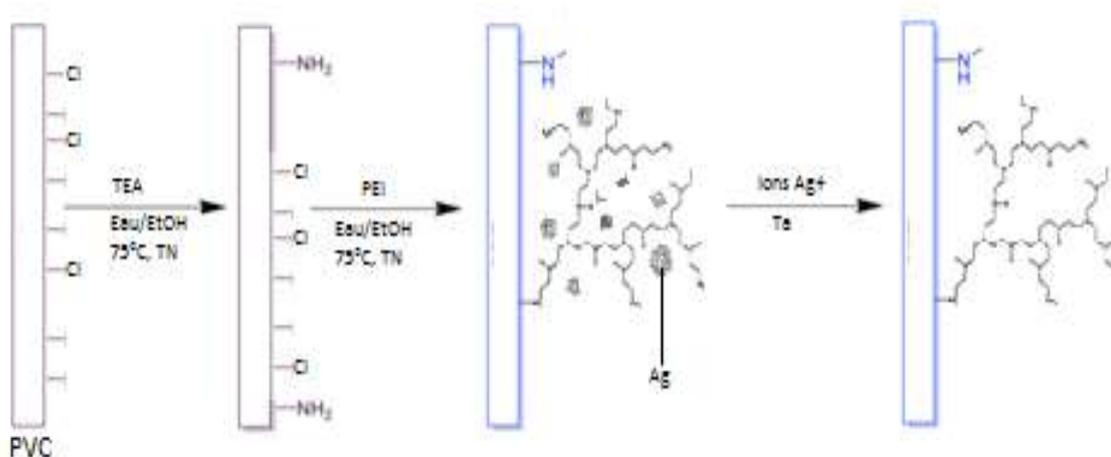
## Synthèse de Matériaux Polymères Antibactériens :

Notre travail concerne une application de santé publique, à savoir proposer de nouvelles surfaces antibactériennes pour lutter contre les bactéries pathogènes, par exemple pour les infections nosocomiales rencontrées dans le domaine médical / hospitalier.

Cette thématique s'appuie sur le développement d'un polymère (surfaces antibactériens) à base de molécules synthétiques pour leur conférer des propriétés biocides, bactériostatiques, antiadhésives ou anti-biofilms.

La fonctionnalisation des surfaces, qui sont le plus-ou-moins inertes chimiquement, nécessite une étape préliminaire d'activation pour leurs conférer une réactivité chimique. Cette activation peut être réalisée le plus souvent par modification chimique.

Ce sujet est actuellement soutenu par une grande partie des laboratoires. L'objectif que nous nous somme assigner consiste à développer une nouvelle méthodologie de greffage sur une surface de particule micrométriques de PVC (poly (chlorure de vinyle) par substitution sur la chaîne polymère possédant un groupe Cl partant. L'éthylène-diamine est utilisé comme agent de réticulation hautement réactive capable d'initier un processus de réticulation. La post-modification chimique appropriée permet l'incorporation de l'ion métallique possédant une activité antibactérienne reconnue, permettant ainsi une additivité des propriétés des molécules polymères voire une synergie d'actions. L'activation de la surface est réalisée par aminolyse chimique via une couche intermédiaire de polyéthylènimine.



**Figure « 01 » : Synthèse de Matériaux Polymères Antibactériens**

*Chapitre I :*

*LES POLYMERES*

## **I. 1. Définition :**

Les polymères sont des substances constituées de grandes molécules formées par la répétition d'un même motif composé d'un ou de plusieurs unités de base. Le nombre moyen de ces unités de base (monomères) dans les molécules finales (polymères) est le degré de polymérisation. Si ce degré de polymérisation est élevé on parle de hauts polymères, lorsqu'il est faible, le composé est un oligomère.

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, le monomère (du grec monos: un seul ou une seule, Et meros : partie), reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

Dans la macromolécule suivante  $\dots A-A-A-A-A-A \dots = [-A-]_n$  l'unité constitutive est A ; elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. Quand les motifs associés sont identiques, on parle d'homopolymère. Sinon, ce sont des copolymères : les bipolymères, et les terpolymères sont les plus communs.

À l'échelle moléculaire, quelques centaines de nm, la plupart des macromolécules se présentent sous forme de « fils longs et souples ».

La réaction chimique permettant de passer d'un monomère A à la macromolécule  $[-A-]_n$  s'appelle polymérisation.

## **I. 2. Synthèse :**

Au sens large, le terme polymérisation désigne l'ensemble des procédés de formation de chaînes à partir de molécules plus petites (monomères). Il existe deux types de polymérisation: la polycondensation et la polymérisation en chaîne.

### **I. 2. 1. Polycondensation :**

Au cours de la polycondensation, les monomères s'associent avec élimination simultanée d'atomes ou de groupes d'atomes. Les polymères polyesters et certains polyuréthanes sont des exemples typiques de polymères obtenus par polycondensation. Dans ce cas, les réactions qui démarrent la polymérisation, appelées réaction d'initiation, sont de types ioniques. Par un choix judicieux du groupement ionique initiateur, on peut dans certains cas obtenir une réaction stéréospécifique, c'est-à-dire que la disposition des monomères dans le n polymère n'est pas aléatoire, mais au contraire orientée [2].

Polymères formés par réactions successives entre deux fonctions chimiques (X, Y,...), portées par des molécules comportant au moins deux fonctions chimiques. La réaction est caractérisée par l'élimination d'une petite molécule à chaque étape, comme une molécule d'eau.

Les réactions se produisent par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur, elles s'arrêtent quand on refroidit le milieu actif ou lorsque l'un des réactifs initiaux est entièrement consommé, exemples : polyesters, polyamides (nylon), polyuréthanes, résines époxydes, phénoplastes.

Deux monomères possédant chacun un type de fonction chimique (X, Y) :



Monomère	monomère	dimère bifonctionne
Dimère	monomère	trimère
Dimère	dimère	tétramère
n-mère	m-mère	(n+m)-mère

**Exemple :** Synthèse du nylon par polycondensation (élimination d'une molécule d'eau).

L'un des monomères possède deux fonctions amine (-NH<sub>2</sub>), l'autre monomère contient deux fonctions acide carboxylique (-CO<sub>2</sub>H).

### I. 2. 2. Polymérisation en chaîne:

Dans la polymérisation en chaîne, les monomères s'associent sans réaction d'élimination simultanée. C'est le procédé le plus utilisé dans l'industrie : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, l'alcool polyvinylique et le polytétrafluoroéthylène (téflon) sont des exemples de polymères obtenus par polymérisation en chaîne. Comme toute réaction en chaîne, cette polymérisation comporte les étapes suivantes : l'amorçage (formation des centres actifs à partir du monomère) ; la propagation (croissance des chaînes de polymères par adition successives).

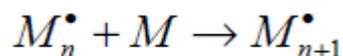
La terminaison (destruction du centre actif et interruption de la croissance des chaînes) .La polymérisation peut être radicalaire, cationique ou anionique selon la nature de l'espèce active.

Dans le cas des polymérisations radicalaires, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques. Les espèces actives sont des radicaux libres. Le polymère ainsi obtenu est dit actif Il a une structure totalement désorganisée, ou amorphe.

En 1983, a été découverte une nouvelle méthode de polymérisation par addition : la polymérisation par transfert de groupe, ou télomérisation [3]. Un groupe activant dans la molécule initiant le procédé établit une réaction de transfert aux extrémités des chaînes en croissance, et limite ainsi la longueur des chaînes. La télomérisation est par exemple utilisée pour synthétiser les plastiques acryliques. Il existe quatre techniques principales de mise en œuvre des réactions de polymérisation : les polymérisations en solution, en masse, en suspension et en émulsion.

Une réaction en chaîne est une réaction au cours de laquelle une molécule de monomère M est additionnée à un centre actif porté par la chaîne en cours de croissance.

Si on appelle  $M_n^\bullet$  une chaîne comportant n unités constitutives et munie d'un centre actif, la polymérisation peut être schématisée par :



Le point indique que le site est muni d'un électron non apparié se trouvant sur la chaîne moléculaire et avec lequel une nouvelle liaison pourra s'effectuer, pour augmenter la taille de la chaîne. L'atome de la chaîne muni de cet électron non apparié constitue le centre actif.

✓ **Les réactions en chaîne se font en trois étapes :**

- initiation (ou amorçage).
- propagation (ou croissance).
- terminaison.

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des unités constitutives (mères),

On classe la polymérisation en chaîne dans l'un des groupes suivants :

- la polymérisation radicalaire.

- la polymérisation ionique.

### I. 3. Structure des polymères :

#### I. 3. 1. Polymères linéaires :

Un polymère linéaire est un polymère dans lequel les molécules sont constituées de plus ou moins longues chaînes d'atomes. Cette chaîne est appelée chaîne principale .en général sur certains atomes de cette chaîne sont attachées de petites chaînes. Ces dernières So certains atomes de cette chaîne sont attachés de petites chaînes. Ces dernières sont appelées chaînes secondaires, et sont beaucoup plus courtes que la chaîne principale. Elles ont normalement quelques atomes, alors que la chaîne principale en a quelques centaines ou quelques milliers.



*Figure «02» : polymère linéaire fait d'atome de type "A "*

Ces chaînes géantes à cause de leur taille et de leur forme se comportent d'une façon différente des petites molécules. Il y a trois raisons à cela.

#### ✓ Enchevêtrement des chaînes :

La plupart des polymères sont des polymères linéaires, c'est-à-dire que ce sont des molécules dont les atomes sont reliés en une longue ligne pour former une immense chaîne.

La plupart du temps mais pas toujours, cette chaîne n'est pas raide et droite, mais elle est flexible. Elle tourne et se plie et finit par être emmêlée. De plus les chaînes s'emmêlent les unes aux autres et sont finalement toutes enchevêtrées.

Les chaînes sont toutes emmêlées et il est difficile de les démêler. C'est ce qui rend les polymères si résistants dans des matériaux tels que les plastiques, les peintures, les élastomères et les composites.

✓ **Addition des forces intermoléculaires :**

Toutes les molécules, aussi bien les grosses que les petites, s'attirent les unes les autres grâce aux forces électrostatiques. Certaines molécules sont plus attirées les unes par les autres que d'autres. Les molécules polaires se fixent mieux ensemble que les molécules non polaires. Par exemple, l'eau et le méthane ont des masses moléculaires à peu près identiques.

Les forces intermoléculaires agissent sur les polymères comme sur les petites molécules. Mais avec les polymères ces forces sont très complexes. Plus la molécule est grosse plus elle exerce une force intermoléculaire forte.

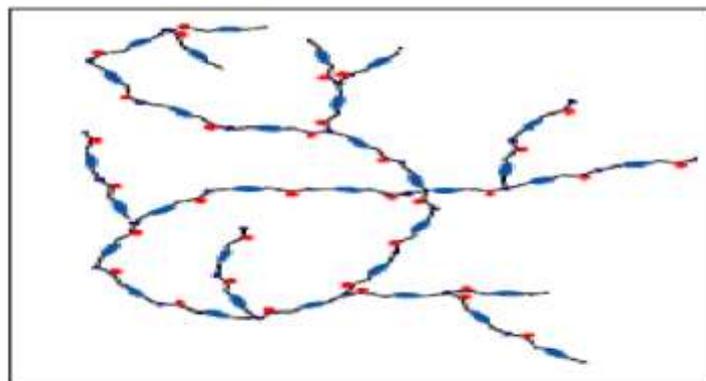
Même les faibles forces de VanderWaals entrent en jeu et sont suffisantes pour lier solidement différentes chaînes de polymères. C'est une autre raison pour laquelle les polymères peuvent être des matériaux très résistants.

**I. 3. 2. Polymères non linéaires:**

Beaucoup de polymères sont construit de façon que leurs molécules soient constituées de plusieurs milliers d'atomes arrangés en une chaîne linéaire mais ce n'est pas le cas de tous les polymères. Il existe de nombreux autres arrangements tels que Polymères ramifiés et les Polymères tridimensionnels.

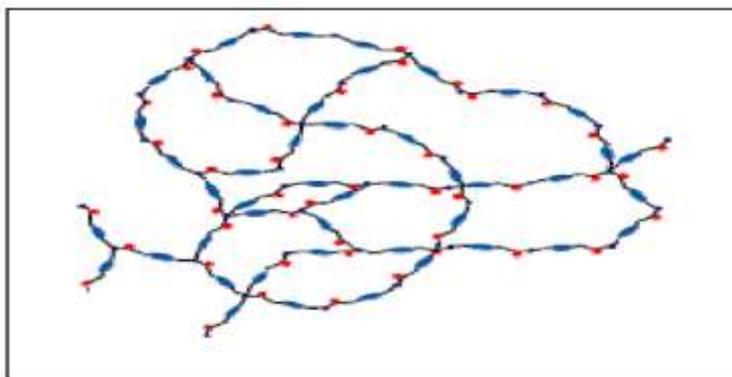
✓ **.Polymères ramifiés :**

Parfois des chaînes d'une longueur d'onde comparable à la chaîne principale sont attachées à cette chaîne principale. On appelle cela un polymère ramifié. Certains polymères, comme le polyéthylène, existe sous forme linéaire et sous forme ramifiée.



*Figure « 03 » : macromolécule ramifiée exp : PEI [4].*

Quelque fois les deux extrémités des ramifications sont attachées aux chaînes principales des molécules différentes. Si suffisamment de chaînes secondaires sont attachées aux bouts il peut arriver que toutes les molécules d'un échantillon soient liées les unes aux autres en un gigantesque réseau. Quand cela se produit le polymère devient en fait une seule molécule, suffisamment grosse pour qu'elle soit prise entre les doigts. Ces polymères sont dits réticulés.



*Figure « 04 » : macromolécule en réseau ou réticulée [4].*

Parfois les bouts de plusieurs chaînes de polymères sont attachés en un point commun. Les polymères de ce type sont appelés polymères en étoile.

Quelques fois, il n'y a pas du tout de chaîne principale. Dans certains polymères, les branches poussent sur des branches et d'autres branches poussent sur ces branches. On appelle cela des dendrites. Les polymères dendritiques ont des formes inhabituelles qui font de jolies photos, et des propriétés vraiment particulières.

Ces polymères peuvent servir par exemple à délivrer des médicaments. Un polymère dendritique à base de silicium peut piéger des molécules d'oxygène dans sa branche. Dans un plus proche avenir les polymères dendritiques serviront dans le revêtement et les catalyseurs.

#### ✓ **Polymères tridimensionnels :**

Dans les polymères tridimensionnels, plusieurs chaînes principales sont reliées à des chaînes latérales au niveau de « nœuds ». Avec un faible degré de  $c_o$ -liaisons latérales, un réseau est obtenu et le polymère reste essentiellement bidimensionnel. Dans les Polymères tridimensionnels lamellaires, la cohésion reste faible dans certaines directions de l'espace. Certains de ces composés peuvent se trouver sous forme de cristaux liquides, de liants pour les colles, peintures ou vernis.

Avec des degrés élevés de  $c_o$ -liaisons latérales, on obtient une structure fortement tridimensionnelle. Parmi ces derniers composés, on peut citer les produits fibreux, les élastomères, les matières plastiques et les thermoplastiques, les résines, certains revêtements de surface.

Par exemple, dans le caoutchouc vulcanisé, les liaisons latérales sont formées par des atomes de soufre. Les plastiques thermostables (comme l'ébonite ou les résines thermodurcissables) sont des exemples de polymères tridimensionnels ; leur structure est tellement rigide que, par chauffage, ils se décomposent ou brûlent, mais ne ramollissent pas. D'une façon générale, en jouant sur le degré de polymérisation, la composition chimique des monomères et les transformations thermiques, on peut obtenir toute une gamme de produits depuis l'état presque liquide à l'état de solide semi-cristallin.

#### **I. 4. Les types des polymères :**

Les nombreux différents types de polymères se subdivisent en trois catégories :

- polymères organiques de synthèse : Un polymère organique est un polymère dont la chaîne principale est faite essentiellement d'atomes de carbone par exemple le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène [8].
- polymères inorganiques : sont des polymères qui n'ont pas d'atomes de carbone dans leur chaîne principale, Le verre et le ciment comptent parmi les polymères inorganiques.
- Les bio polymères : Sont des polymères naturelles comme : l'ADN, l'ARN les protéines...

#### **I. 5. Conclusion :**

La grande diversité des polymères et les différences importantes soit dans leur composition chimique, soit dans leur comportement physique permettent d'élaborer des matériaux composites à base de polymère dont les propriétés peuvent être ajustées selon le besoin en agissant sur les différents facteurs qui contribuent à leur fabrication.

*Chapitre II :*

*Modification des surfaces*

*POLYMERIQUES*

## II .1. Introduction :

Plusieurs techniques de modification de surfaces des polymères ont été mentionnées dans la littérature pour remédier à ces handicaps. En effet le terme "modification " désigne, un changement de structure ou de composition entraînant une amélioration de certaines propriétés. Parmi ces techniques figure le greffage chimique. Cette technique offre la possibilité d'incorporer à la surface du polymère de nouvelles fonctions qui ont l'effet de modifier les propriétés de surface sans pour autant modifier les propriétés intrinsèques.

Nous décrirons dans ce chapitre les techniques de greffage à la surface des polymères. Nous évoquerons également les travaux qui ont été effectués sur le pvc et les intérêts de chaque cas.

Finalement, nous citerons les principaux tests expérimentaux pour caractériser les molécules de pvc modifié (greffé).

## II.2. Les différentes techniques de greffages :

Il existe principalement deux méthodes pour produire des surfaces greffées :

1. Une réaction directe de couplage à la surface des polymères entre fonctions chimiques antagonistes.
2. Greffage du monomère à la surface du polymère support par une polymérisation amorcée par des centres actifs créés à la surface du support.

### II.2.1.Réaction de "couplage" à la surface du polymère :

Cette réaction nécessite la présence de groupements réactifs à la surface du polymère support capables de réagir (de se combiner) avec d'autres groupements réactifs appartenant à l'entité à greffer. La littérature est riche de ces réactions de synthèse :

- **Bergbreiter** : [11] a révisé plusieurs méthodes analytiques associées à la modification chimique de surface des polymères.
- **Kramer** : [12] a proposé des expressions des cinétiques de greffage des groupements fonctionnels terminaux du polymère avec une interface réactive en assumant que l'énergie libre de la réaction est négative.

- **Kishida et al. : [13]** ont réussi à introduire des chaînes de poly (éthylène glycol) (PEG) à la surface de la cellulose par une réaction d'estérification. Cette modification s'effectue en deux étapes :
  - Introduction de groupements carboxyliques terminaux sur le PEG par estérification des hydroxyles terminaux par l'anhydride succinique.
  - Couplage des molécules de PEG ainsi modifiées sur la cellulose par estérification de ses groupements hydroxyles.

Cette dernière réaction s'effectue dans le toluène et en présence du carbodiimide.

- **Tezuka et al. : [14]** ont couplé des copolymères blocs à la surface du poly (alcool vinyle) (PVA) et du polyuréthane (PU).
- **Clark et al. : [15]** ont converti les groupements carboxyles terminaux du polystyrène en des groupements silane triethoxy terminaux par une réaction de couplage.

## **II.2.2. greffage des centres actifs :**

Plusieurs méthodes ont été proposées, La multitude de ces études met en évidence l'intérêt du greffage chimique dans la modification de surface des polymères pour leur conférer de nouvelles propriétés intéressantes et permanentes. Ces méthodes se basent sur le principe du greffage radicalaire dont le mécanisme de la réaction est constitué de trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Les méthodes d'amorçage citées dépendent à la fois du type de monomère et du support à greffer.

Les techniques les plus fréquemment utilisées pour amorcer la surface des polymères peuvent être classées en trois grandes catégories :

- 1) amorçage chimique
- 2) amorçage par plasma
- 3) amorçage par irradiation

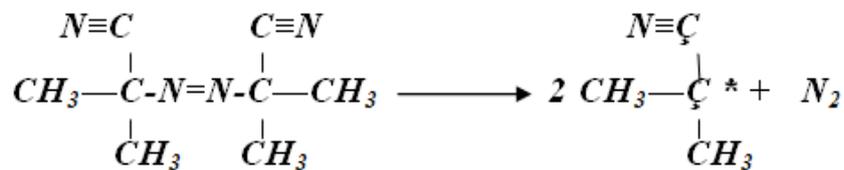
### **II.2.2.1- Amorçage chimique :**

L'amorçage chimique produit des sites actifs qui serviront à former des liaisons covalentes entre le polymère tronc (PVC) et le greffon. Nous présenterons dans ce qui suit les différentes techniques d'amorçage chimique.

**a. L'azobisisobutyronitrile (AIBN) :**

Il est l'un des amorceurs les plus utilisés pour l'amorçage de la polymérisation des monomères vinyliques. Bendak & Hebeish [16] ont utilisé l'AIBN pour amorcer la réaction de greffage du méthacrylate de méthyle sur la laine. Ils ont déduit que l'effet combiné de l'ion cérium et de l'AIBN favorise un bon rendement de greffage des monomères vinyliques sur la laine.

L'AIBN a été utilisé également par des chercheurs égyptiens pour greffer des monomères vinyliques sur le Nylon 6,6 [17], ils ont étudié l'influence de la température, du milieu réactionnel, du temps et de la concentration du monomère sur le rendement du greffage. Le mécanisme de décomposition de l'AIBN est illustré par le schéma réactionnel suivant:

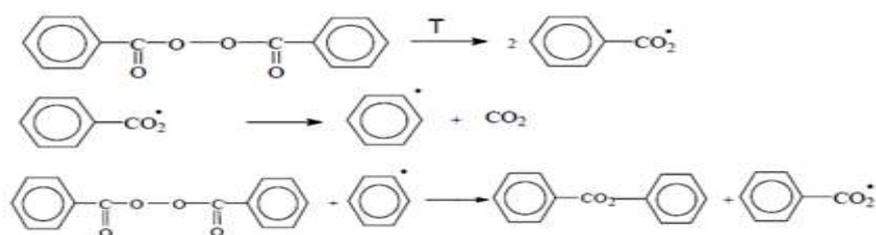


*Figure «05» : Les Peroxyde de benzoyle (POB)*

Le peroxyde de benzoyle a été utilisé pour greffer plusieurs monomères tels que le méthacrylate de méthyle, Pacrylate de méthyle, l'acide acrylique, le styrène sur les fibres de polyamide [18].

Il a été utilisé également pour greffer quelques monomères sur les fibres de poly (éthylène téréphtalate) tels que le méthacrylate d'hydroxyéthyle, la 2-méthyle-5-vinylpyridine (2M5VP), l'acide méthacrylique, le perfluorooctyl-2 éthanol acrylique ainsi qu'un mélange de perfluorooctyl-2 ethanol acrylique et de stéaryle méthacrylate afin d'incorporer des monomères fluorés à la surface du polyester, dans le but d'améliorer l'hydrophobie et la résistance aux salissures de cette fibre [19].

La Figure réactionnel de la décomposition du peroxyde de benzoyle se présente comme suit:



**Figure « 06 » : Schéma réactionnel de la décomposition du PBO.**

### II.2.2.2. Amorçage par plasma :

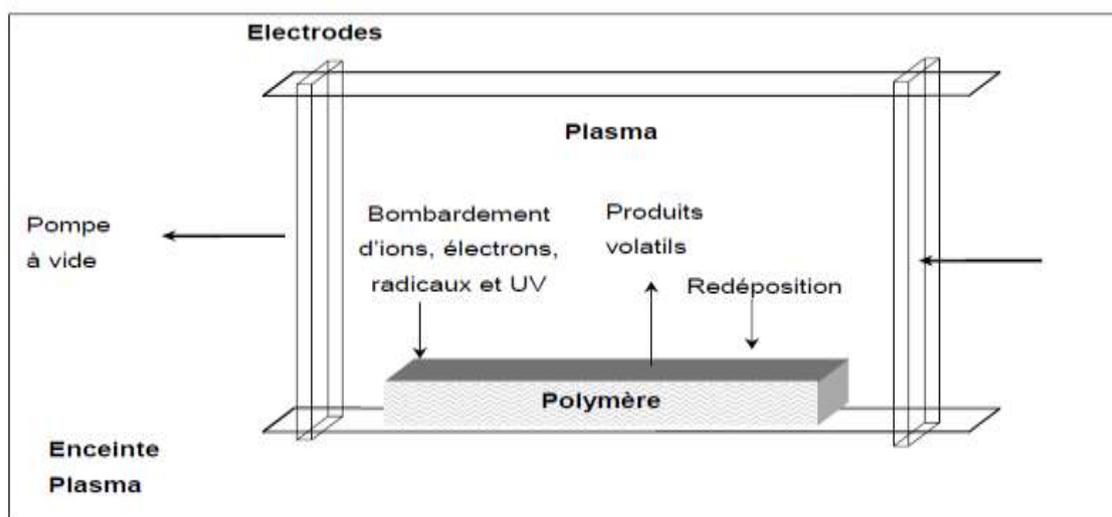
On désigne par plasma un milieu gazeux hors équilibre mettant en œuvre des espèces chargées (ions, électrons) et non chargées (molécules dissociées, particules excitées très réactives, radicaux...), ainsi que des radiations UV [20]. Les gaz sont des isolants électriques dans leurs états naturels, en effet ils ne contiennent pas de particules libres chargées mais seulement des molécules neutres. Néanmoins si ces gaz sont soumis à des champs électriques très intenses, ils deviennent conducteurs. Il se produit alors une décharge dans le gaz qui est due à l'apparition d'électrons et d'ions libres. Il apparaît un gaz ionisé qui contient des ions positifs et des électrons en quantité égale ainsi que des molécules neutres.

Il existe plusieurs sources d'énergie qui produisent des milieux plasmagènes : champ micro-ondes, induction radiofréquence, arc électrique, décharge couronne...

Un équipement peu coûteux peut être utilisé pour produire une large gamme de plasma et multiplier par conséquent, les applications industrielles.

D'un point de vue théorique, le seul inconvénient, est que la composition chimique finale de la surface traitée n'est pas bien définie. Ce qui fait du traitement plasma un procédé difficilement reproductible.

Dans un milieu plasmagène, la surface d'un polymère subit donc un bombardement d'électrons, d'ions, de radicaux libres et de radiations UV (Figure 7). Celui-ci entraîne un départ de produits volatils du substrat vers le plasma.



**Figure « 07 » : Présentation schématique de l'interaction plasma-polymère**

La technique de plasma trouve son application dans la modification de l'état de surface et le greffage des polymères. Le poly (éthylène téréphtalate) a été traité dans un milieu plasma suivi d'un greffage d'acide acrylique. La mouillabilité et les propriétés d'adhésion du PET ont été améliorées. Cette même technique a été utilisée sur le Nylon 6 pour greffer le 2-hydroxyéthyl méthacrylate [21].

Le greffage de l'acrylamide a été effectué sur la surface des fibres d'aramide (kevlar) après un traitement de plasma d'argon à froid et une exposition à l'air.

La surface du polyuréthane a été traitée également par un plasma d'argon froid afin de greffer à sa surface du poly (éthylène glycol) méthacrylate [22].

L'amorçage par le plasma a été utilisé lors des travaux de Inagaki [23] pour modifier la surface du poly (p-phénylène téréphtalamide) {PPTA : polyamide aromatique) et y greffer du glycidyl méthacrylate (GMA), dont l'objectif est d'améliorer l'adhésion entre les fibres de PPTA et une résine époxy.

La stabilité dimensionnelle des étoffes en laine a été améliorée par un traitement de la surface par un plasma d'oxygène suivi d'un greffage de polymères siliconés lors des travaux de Kim & Kang [24].

### **II.2.2.3. Amorçage par irradiation :**

C'est l'une des méthodes les plus importantes pour greffer une large gamme de monomères vinyliques sur une variété de polymères naturels et synthétiques.

En effet, avec cette méthode, des centres radicalaires peuvent être créés sur les chaînes macromoléculaires lorsqu'elles sont irradiées par la lumière ultraviolette (UV), ou des rayonnements ionisants, comme les rayons  $\gamma$  et les rayons x. Les molécules et les ions excités, induisent des radicaux libres capables d'amorcer une réaction de greffage.

Les sources qui sont habituellement utilisées pour l'amorçage par irradiation sont:

- irradiation par des rayonnements  $\gamma$ .
- irradiation par des rayonnements UV.

L'amorçage par irradiation se base sur deux techniques différentes :

▪ **La pré-irradiation :**

Des macro-radicaux sont créés par irradiation sous vide. Le greffage s'effectue ensuite sur polymère pré - irradié en présence d'air.

▪ **L'irradiation simultanée ou mutuelle :**

Le greffage s'effectue directement par irradiation simultanée du monomère et du substrat. La littérature à ce sujet est très riche.

En effet, la surface du polyester a été irradié par des rayonnements  $\gamma$  dans plusieurs travaux au cours desquels a été effectué le greffage du styrène, de l'acide acrylique de l'acide méthacrylique, de l'acrylonitrile et de l'acétate de vinyle. Pour chaque cas le taux de greffage est déterminé et une investigation des différents paramètres qui influencent le rendement de la réaction de greffage a été effectué. L'amorçage des fibres de Nylon 6 par des rayonnements  $\gamma$  a été effectué également pour greffer plusieurs monomères, à titre d'exemple, le styrène, l'acide méthacrylique et le méthacrylate de méthyle, l'acide acrylique, l'acrylonitrile [25].

La surface du polyéthylène à haut module a été également modifiée par irradiation  $\gamma$  afin d'y greffer de l'acide acrylique. L'objectif de cette modification est d'améliorer l'adhésion en modifiant l'état de surface de ce polymère. L'effet du greffage sur l'adhésion fibre/matrice a été étudié selon la longueur des chaînes greffées, et leurs interactions avec la matrice, la solubilité, la mobilité des chaînes greffées, et la topographie de la surface par la technique de la microscopie

électronique à balayage. De même l'hydrophilie du polyéthylène a été améliorée par un amorçage par rayonnement  $\gamma$  suivi d'un greffage de l'acrylamide à la surface de ce polymère.

L'amorçage par des rayonnements ultraviolets (UV) a été mentionné également dans de nombreuses études [26].

### **II.3. Modification du pvc par greffage chimique :**

Le Poly (chlorure de vinyle) (PVC) trouve une vaste application dans le domaine médical .Sacs pour le stockage de sang et ses composants, tuyaux pour la circulation extracorporelle et par voie intraveineuse et l'intubation endotrachéale cathéters sont quelques-uns des dispositifs médicaux de PVC. Le PVC n'est pas un polymère compatible avec sang en soi et peu contribuer à de nombreux effets néfastes en cas d'utilisation en contact avec les tissus ou le sang [27].

Plusieurs tentatives visant à améliorer la biocompatibilité des PVC ont été rapportés dans la littérature. Cette modification de surface de polymères comprend entre autres la fixation de l'héparine, l'immobilisation de l'albumine, un examen de PVC suivie par complexation à l'héparine, le greffage sur surface de PVC des polymères hydrophiles et de modification plasma.

Dans une étude récente, il a été démontré que la réaction de greffe du poly (éthylène glycol) (PEG) sur surface de PVC par le célèbre Williamson, en profitant de la nature labile d'atomes de chlore sur le PVC permet de générer un de protéines et de repousser la surface des plaquettes [28].

Bien que la modification de surface soit la clé a la modification des propriétés de surface du polymère, sans changer ses caractéristiques physiques et propriétés mécaniques, la méthode à ses inconvénients en ce que la modification est effectués sur le produit fini. Cella est souvent indésirable et la modification du polymère avant traitement serait plus avantageuse si l'on souhaite que les propriétés de surface soient conservées dans mesure du possible dans le produit fini.

C'est notamment le cas lorsque les dispositifs sont jetables après une seule utilisation. La plupart des dispositifs à base de PVC utilisés pour des applications médicales sont dans cette catégorie.

L'introduction de structures chimiques complexes sur la chaîne polymère avant traitement est recouru dans de nombreux cas, de permettre de produire l'objet final avec les caractéristique physiques, chimiques et propriétés biologiques voulues .Ce travail a été entreprit afin d'examiner si la modification chimique de la résine de PVC en utilisant les monomères MMA et 2-HEA peut

donner lieu à plus de compatible de la surface avec le sang. Ce travail fait état d'une procédure de greffe chimique du MMA et 2-HEA sur PVC et examine le comportement thermique du polymère greffe la résine et les propriétés de surface des films polymères préparés par coulée de solution [29].

#### **II.4. Conclusion :**

Le greffage chimique constitue une des techniques de la modification de la surface des polymères afin de leurs conféré certaines propriétés intéressantes, par exemple : l'affinité tinctoriale, la stabilité dimensionnelle, l'inflammabilité, la résistance aux salissures, les propriétés antistatiques, l'hydrophilie, l'hydrophobie,.....etc.

Des travaux antérieurs réalisés au sein du laboratoire portaient sur le greffage par voie chimique radicalaire des monomères vinyliques sur des granulées en PVC.

L'optimisation de la réaction de greffage ainsi que la caractérisation du PVC greffé, ont été les principales parties réalisés.

Nous allons mettre l'accent sur l'organisation des chaines greffées à la surface du PVC en fonction deux paramètres prépondérant pour le déroulement du greffage chimique radicalaire : la température et le temps.

Et puisque l'idée est d'étudier l'organisation des chaines greffées à la surface du PVC est très compliqué, on a fait seulement des tests de confirmation tel que : caractérisation par Spectroscopie Infrarouge IR, l'analyse Thermogravimétrique ATG, l'analyse Calorimétrique Différentielle DSC, et le tension superficielle.

*Chapitre III :*

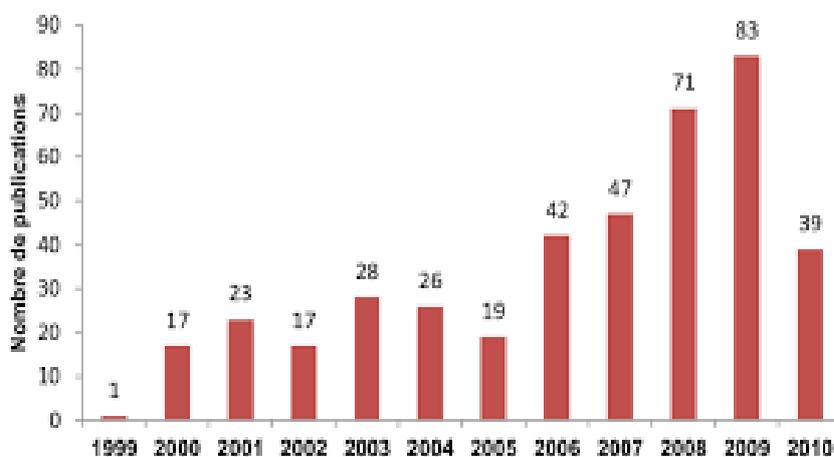
*POLYMERE Aux*

*PROPRIETES*

*ANTIBACTERIENNES*

### III.1. Introduction :

Les polymères antibactériens, aussi connus sous le nom de biocides polymériques, sont une classe de polymères avec une activité antibactérienne, ou la capacité d'inhiber la croissance des bactéries (bactériostatique). Afin d'éviter le risque d'infection bactérienne, par contaminations localisées, par exemple du matériel médical, sur des surfaces ou des meubles dans les hôpitaux, dans les systèmes de purification d'eau, dans les textiles ou même dans les emballages alimentaires, il est nécessaire de mettre au point des matériaux limitant, voire empêchant la prolifération bactérienne. Dans ce but, des approches différentes ont été envisagées, soit par la création directe d'un polymère possédant des propriétés antibactériennes intrinsèques, soit par le greffage d'un antibactérien à la surface d'un polymère, ou encore par l'incorporation de composés inorganiques métalliques à l'intérieur d'un polymère, lui conférant ainsi des propriétés antibactériennes. Cette chimie connaît un intérêt grandissant comme nous le montre la revue de A. Munoz-Bonilla et al.<sup>70</sup> de 2012 présentant une bibliographie de 439 publications regroupant uniquement les articles des 10 dernières années **Figure 8**.



*Figure « 08 » : Nombre de publications sur les supports antibactériens entre 1999 et 2010 référencés dans la revue de A. Munoz-Bonilla et al.<sup>0</sup>*

Une sélection non exhaustive des différentes approches et centrée sur la description de polymères chargés est présentée ci-dessous.

### **III.2. Les polymères possédant des propriétés antibactériennes :**

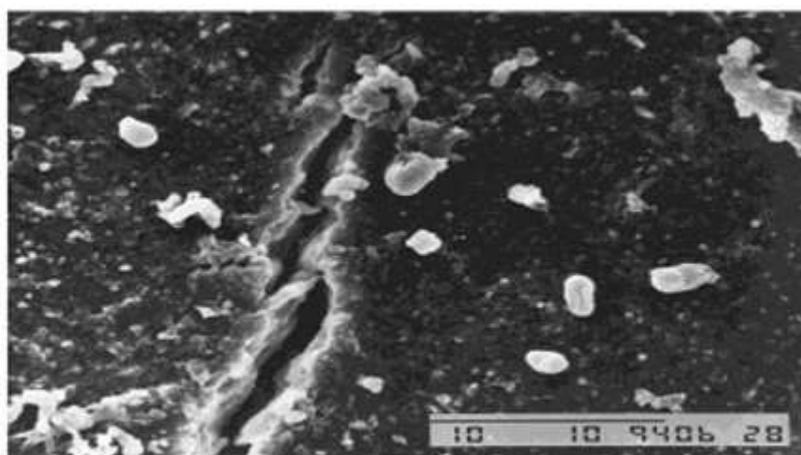
En partant du principe que la paroi bactérienne est globalement chargée négativement puisqu'elle contient 70% de phosphatidylsérine (ou céphaline), de nombreux polymères chargés positivement ont été élaborés afin d'utiliser des propriétés électrostatiques qui engendrent la détérioration de la paroi bactérienne. Il est généralement accepté que le mécanisme de l'action bactéricide de ces polymères cationiques passe par :

1. La liaison de la bactérie au polymère
2. La diffusion à travers la paroi bactérienne
3. La perturbation de la membrane cytoplasmique
4. La mort cellulaire Ces polymères peuvent se classer chimiquement en plusieurs grandes familles :

#### **III.2.1. Les dérivés ammoniums quaternaires :**

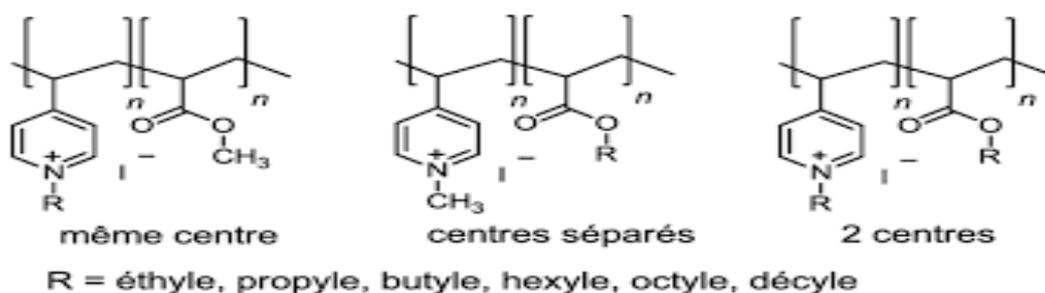
La plupart des exemples connus de polymères cationiques portant des ammoniums quaternaires contiennent des structures aromatiques, hétérocycliques et sont le plus souvent issus de modifications du polystyrène (PS) ou de poly (vinylpyridine). Par exemple, Li et Shen1 ont synthétisé un copolymère soluble de 4-vinylpyridine (4-VP), styrène et de divinylbenzène (DVB) qui est ensuite transformé en ammonium quaternaire par l'ajout de dérivés halogénés (bromure de benzyle,  $C_4H_9Cl$ ,  $C_4H_9Br$  et  $C_4H_9I$ ). Ces nouveaux polymères sont mis en contact avec des suspensions bactériennes d'E. Coli mortes (chauffées à 70°C pendant 50 min) et les concentrations bactériennes résiduelles sont quantifiées par la mesure de la densité optique à 660 nm. Les résultats montrent clairement une diminution de deux à trois logs de la concentration bactérienne initiale (qui reste identique dans le témoin). Li et al. Supposent la capture des bactéries à la surface du polymère et confirment ce résultat par microscopie électronique à balayage (SEM) en montrant visuellement les bactéries présentes sur la surface du polymère

**Figure 9.**



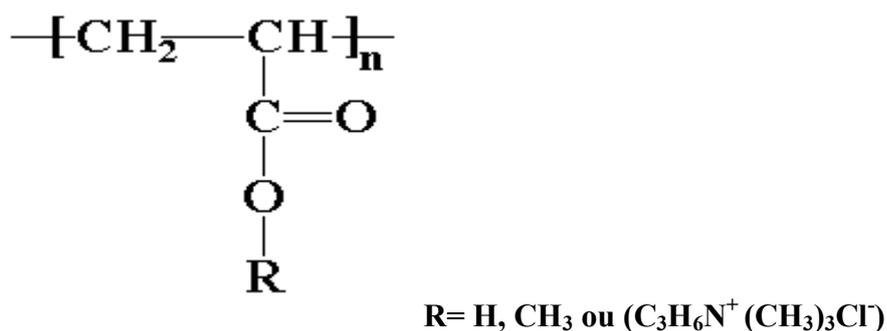
**Figure « 09 » : Microscopie électronique à balayage par Li et al.2 montrant la capture de bactéries *E. coli* (formes blanches) par le polymère Q-A3 (fond noir).**

Au-delà de l'activité antibactérienne, il est indispensable de tester également d'autres facteurs tels que l'activité hémolytique (destruction des globules rouges), la biocompatibilité, la biodégradabilité ou la balance hydrophile/lipophile. L'équipe de Sambhy et al.3 a conçu par exemple une série de polymères de type poly (4-vinylpyridine) (P4VP) copolymérisés pour moitié avec du méthacrylate de méthyle (MMA) (**Figure 10**). Cette publication décrit l'influence de la position d'une chaîne alkyle (apportant un caractère lipophile) par rapport aux charges positives de l'ammonium. Les résultats montrent que la séparation de la queue lipophile et de la charge positive entraîne à la fois une forte hausse de l'activité antibactérienne, hémolytique et de la toxicité cellulaire.



**Figure « 10 » : Copolymères de méthacrylate et d'iodure de 4-vinylpyridinium par Sambhy et al.3**

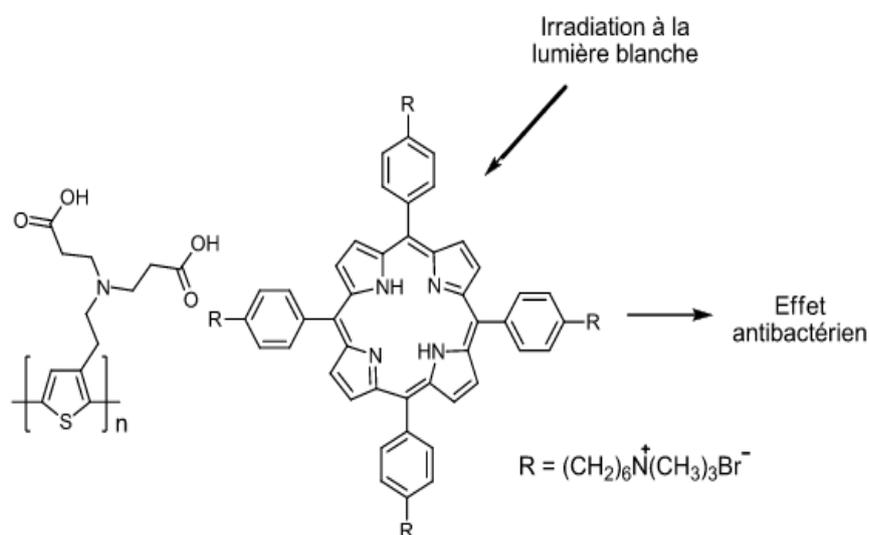
D'autres paramètres permettent de faire varier ces facteurs, comme par exemple : les contre-anions<sup>74</sup>, le type d'hétérocycle (imidazolidinium<sup>5</sup>, pyrrolidinium<sup>6</sup>), la balance hydrophile/lipophile<sup>7</sup> (par l'ajout de chaînes alkyles), ou la charge. Gottenbos et al.<sup>8</sup> décrivent notamment un copolymère de polyméthyle méthacrylate et d'acide méthacrylique (PMMA/MAA) chargé négativement (**Figure 11**). Ce copolymère est déposé sur des lames et lamelles de verre précédemment silanisées. Le potentiel zeta ( $\zeta$ ) du film obtenu est mesuré donnant une valeur de -18 mV qui permet de conclure quant à la charge négative globale du polymère. Contrairement aux polymères cationiques, ce polymère chargé négativement empêche beaucoup plus longtemps la fixation initiale des bactéries (grâce aux interactions électrostatiques répulsives) et par conséquent la formation de biofilms. Cependant, la croissance bactérienne sur ces matériaux devient exponentielle une fois les bactéries fixées.



**Figure « 11 » : Copolymères chargés négativement (H et CH<sub>3</sub>) ou positivement (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Cl) par Gottenbos et al.<sup>78</sup>**

Un autre paramètre important est la réutilisation du matériau antibactérien sur plusieurs cycles. Mc Cubbin et al.<sup>9</sup> décrivent des surfaces de polymères greffés avec des ammoniums quaternaires fixés sur du polyéthylène (PE) perdant toute leur activité antibactérienne après leur première utilisation. Ils émettent l'hypothèse que le polymère adsorbe à sa surface les cellules mortes ou les protéines cellulaires et n'est plus disponible pour en capter de nouvelles. Au contraire, Dong et al.<sup>10</sup> décrivent la fonctionnalisation d'un polymère de type poly [2-(diméthylamino)éthyl méthacrylate] (PDMAEMA) sous forme de bromure d'éthyle ammonium et incorporant des nanoparticules de magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Ces dernières permettent de capturer les billes avec un aimant et de les réutiliser/recycler après la capture. Une fois récupérées, les billes peuvent être réutilisées 8 fois de suite sans perdre leurs propriétés antibactériennes. De nombreux autres exemples de résines ammonium sont décrits dans la littérature utilisant par

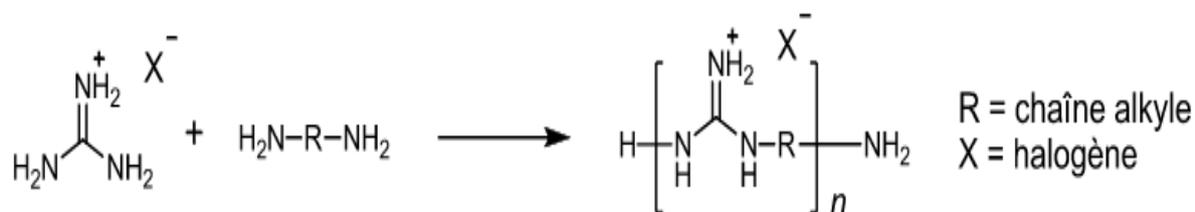
exemple, des polyélectrolytes à cations conjugués par Xing et al.<sup>11</sup> (**Figure 12**), des polysiloxanes<sup>12</sup>, des polyéthylèneimines<sup>83</sup> ou des oxazolines<sup>84</sup>.



**Figure « 12 » : Synthèse de polyélectrolytes conjugués par Xing et al. 11**

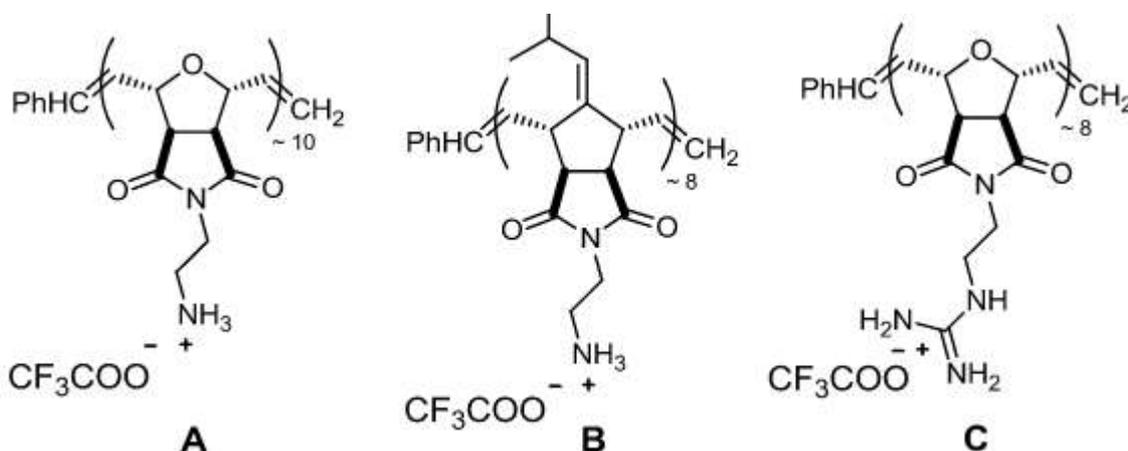
### III.2.2 Les dérivés contenant des guanidines :

L'activité antibactérienne des guanidines a suscité l'intérêt des chercheurs ces dernières années, notamment en solution par l'utilisation, par exemple, de pyridylguanidines par SaidM. et al.<sup>15</sup>, mais également au sein de notre laboratoire où Mourer et al.<sup>12</sup> ont développé des calixarènes portant des guanidines sur la partie haute aux propriétés antibactériennes démontrées. Cette activité antibactérienne a pu être transférée à l'état solide, en copolymérisant des monomères de guanidines comme décrit par Zhang Y. et al.<sup>86</sup> (schéma13). Plus récemment, Wei et al.<sup>17</sup> ont décrit la synthèse d'un copolymère de polyhexaméthylèneguanidine (PHEG) hydrochlorure et d'acrylonitrile (AN) possédant à la fois des propriétés mécaniques intéressantes et une bonne activité antibactérienne.



**Figure « 13 » : Copolymérisation de guanidines par Zhang Y. et al.86**

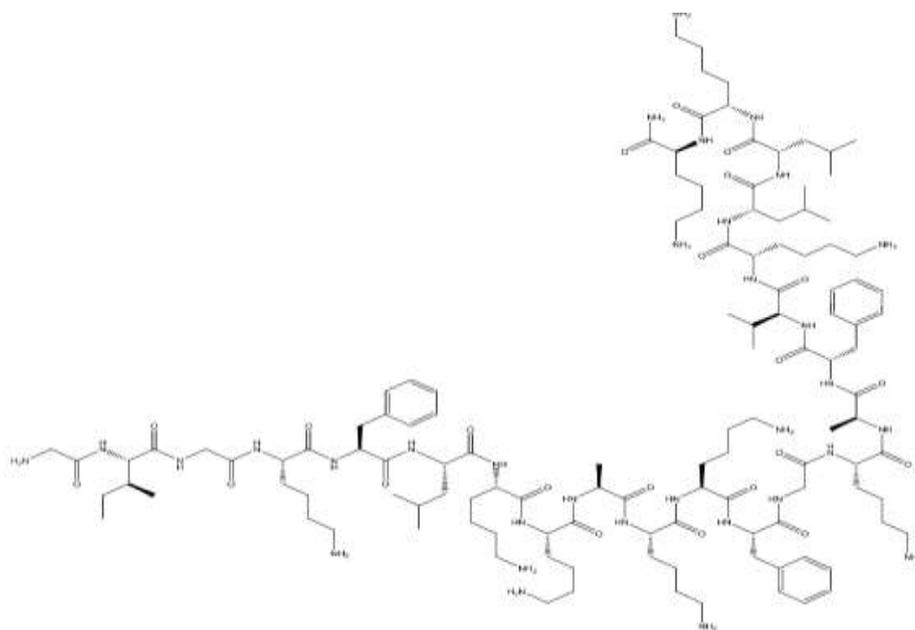
Les avantages principaux des guanidines sont leur grande solubilité dans l'eau, leur action en tant que biocides et en même temps leur faible toxicité. On retrouve également dans certaines synthèses de polymères mimant l'action de peptides naturels, l'utilisation de chaînes de type trifluoroacétate d'éthyle-ammonium ou -guanidinium. Les dérivés de polynorbornènes décrits par Ilker et al.18 et Gabriel et al.19 montrent une grande sélectivité entre les propriétés antibactériennes et cytotoxiques. Une fois de plus, l'introduction du dérivé guanidinium permet à la fois d'induire une activité antibactérienne et une non-toxicité du polymère **Figure 14**.



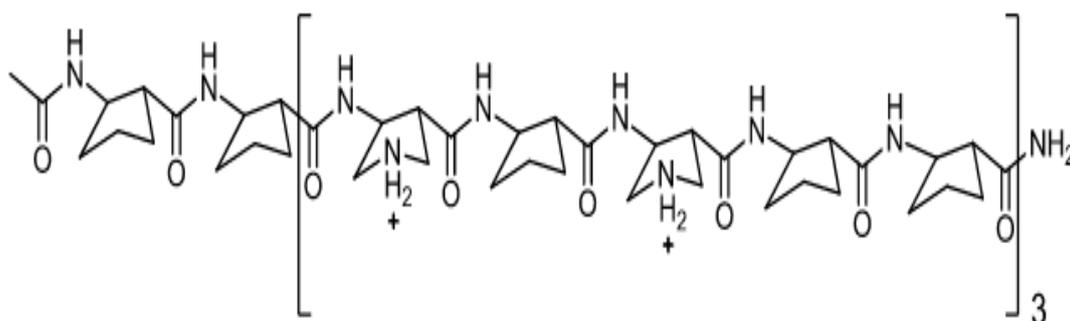
**Figure « 14 » : Polynorbornènes par Ilker et al.88 (A et B) et polynorbornène décrit par Gabriel et al.19 (C).**

### III.2.3 Les dérivés mimant l'action de peptides naturels :

La littérature est très riche en exemples de synthèses d'oligomères ou de polymères mimant l'action de peptides naturels. Par exemple, Gellman et al. 20– 22 ont comparé l'activité de la mangainine 23 **Figure 15**, peptide naturel naturellement présent sur la peau de grenouilles africaines *Xenopus laevis*, à l'activité d'un peptide synthétique **Figure 16**.



**Figure « 15 » : Peptide naturel antibactérien, la magainine**



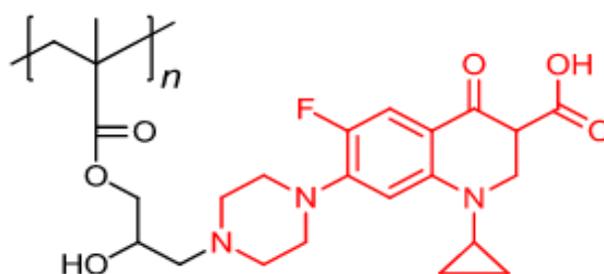
**Figure « 16 » :  $\beta$ -peptide synthétique par Gellman et al.**

Les différentes structures obtenues permettent d'avoir une excellente sélectivité (MHC/MIC) ce qui rend le matériau antibactérien (MIC basse) mais non-hémolytique (MHC élevé).

### III.2.4. Les dérivés halogénés :

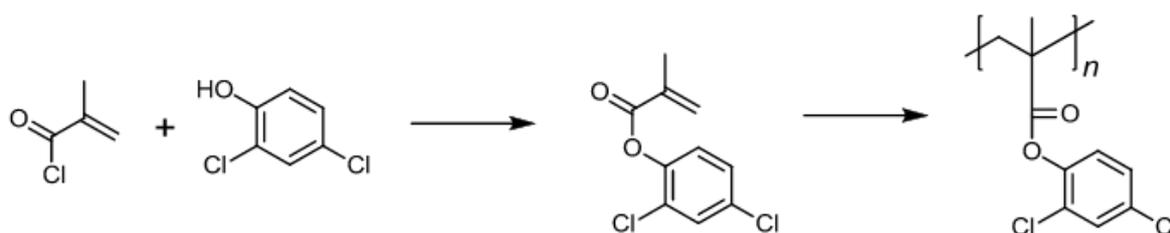
Les polymères fluorés Parmi les polymères halogénés, les polymères fluorés sont les plus étudiés à cause de leurs propriétés uniques : stabilité chimique, thermique ainsi qu'une surface très hydrophobe entraînant une activité antibactérienne importante. Si l'on ajoute à ça

l'incorporation d'antibiotiques tel que la ciprofloxacine (Ciflox) ou la norfloxacine (Noroxine) qui sont des dérivés de fluor quinolones, on obtient les polymères synthétisés par Woo et al.24–26 (**Figure 17**). Ces polymères présentent également une faible cytotoxicité, mesurée par la dégradation du 3,4,5-diméthylthiazol-2-2yl-2,5-diphényl-tétrazolium (MTT) par les cellules vivantes. Un dérivé du même polymère incorporant du  $^{14}\text{C}$  radioactif ( $t_{1/2} = 5730$  ans) a été conçu afin de tester la biodégradabilité du polymère en présence d'une enzyme macrophage. Le résultat par la mesure de l'activité montre une dégradation de 30% du polymère en seulement 30 jours.



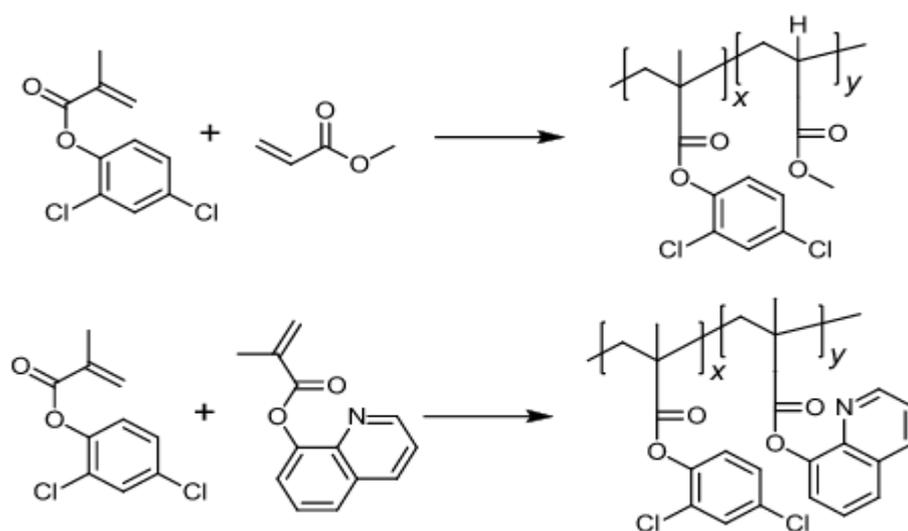
**Figure « 17 » : Polymère incorporant la ciprofloxacine (en rouge) par Woo et al.24–26**

Les polymères chlorés Les polymères chlorés sont une famille de polymères largement décrits par Patel et al.27,28 Dans ces travaux, ils décrivent entre autres, la synthèse et la caractérisation d'un homopolymère de 2,4-dichlorophényl méthacrylate (2,4-DMA) synthétisé à partir de l'estérification de chlorure de méthacryloyle et de 2,4-dichlorophénol (**Figure 18**).



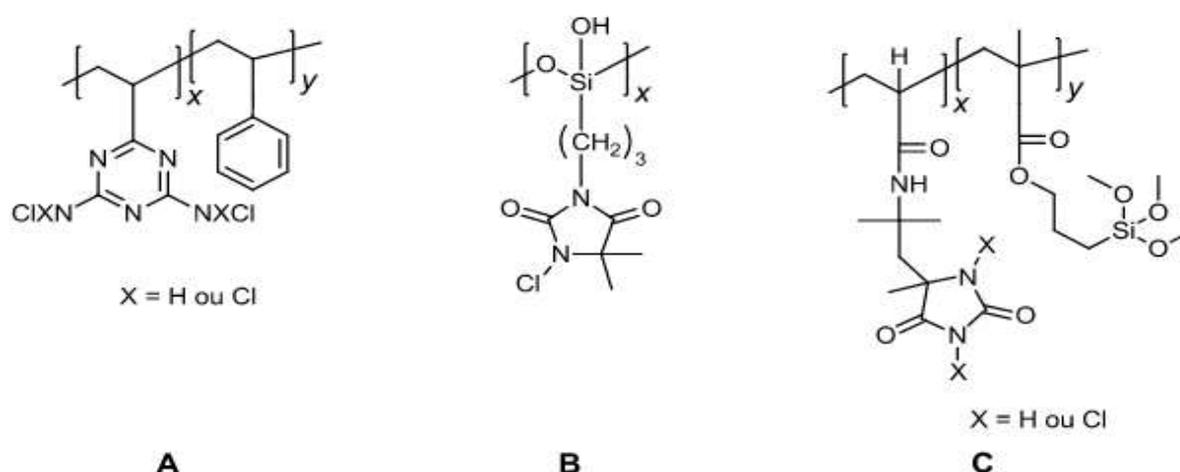
**Figure « 18 » : Synthèse d'un homopolymère chloré de 2,4-dichlorophényl méthacrylate par Patel et al.27, 28**

Ils fabriquent par la suite des séries de copolymères en mélangeant en différentes proportions le 2,4-DMA avec soit la 8-quinolinyll méthacrylate (8-QMA) 27, soit le méthyle acrylate (MA) 28 (**Figure 19**). Les résultats prouvent que l'incorporation d'un monomère chloré confère aux co-polymères des propriétés inhibitrices de la croissance de bactéries, de champignons ou de levures.



**Figure « 19 » : Copolymères de 2,4-DMA avec du MA ou 2,4 DMA avec 8-QMA par Patel et al.27, 28**

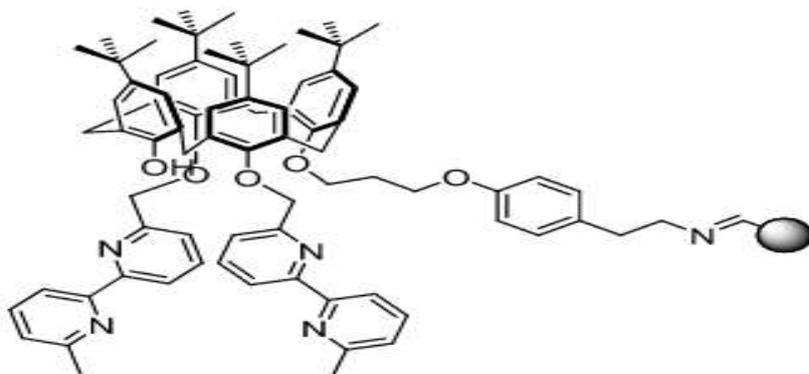
Parmi les polymères chlorés, il existe la famille des polymères incorporant des N-halamines, c'est à dire des molécules comportant des azotes substitués par un halogène. Ces N-halamines sont très connus pour leurs impressionnantes activités biocides. Ils ont été synthétisés sur des supports de type poly-2-vinyl-4,6-diamino-1,3,5-triazine (PVDAT)<sup>29</sup> (**Figure 20A**), ou de type poly-siloxanes<sup>100</sup> (**Figure 20B**) ou encore de type polyacrylamide<sup>101</sup> (**Figure 20C**).



**Figure « 20 » : Polymères incorporant des N-halamines : A : PVDAT par Chen et al.29 B : Poly-siloxanes par Liang et al.30. C : Polyacrylamides par Kocer et al.31**

Ces polymères sont capables de faire chuter la concentration bactérienne initiale d'E.coli ou de S. aureus de 7 à 8 logs. Une revue a été publiée en 2013 par Hui et al.<sup>32</sup> regroupant les synthèses, les caractérisations et les applications de cette famille de polymères.

Egalement plus récemment, les travaux d'un autre doctorant du laboratoire, De Gaetano et al. Montrent le greffage d'un calixarène bipyridine sur résine de Wang benzaldéhyde (**Figure 21**), capable d'extraire sélectivement les ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Zn}^{2+}$  en présence d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  en excès.



*Figure « 21 » : Résine de Wang benzaldéhyde greffée avec un calixarène substitué sur sa position basse par des bipyridines par De Gaetano et al.<sup>32</sup>*

*Chapitre IV :*

*PARTIE*

*EXPIRIMENTALE*

## IV.1. Produits et méthodes expérimentales:

### IV.1. 1. Produits et réactifs :

#### 1. Le polychlorure de vinyle « PVC » :

Le Polychlorure de vinyle utilisé comme initiateur de polymérisation est le PVC de grade 4000 M, il a été fourni par L'E.N.I.P. de Skikda, ses caractéristiques sont les suivantes [30]:

**Tableau«01» : Caractéristique du polychlorure de vinyle :**

Caractéristique	Unité	Valeur	Norme
Aspect	-	Poudre blanche	-
Valeur K	-	65 à 67	-
Degré de polymérisation	-	970 à 1070	-
Densité apparente	g/ml	0,50 à 0,54	ASTM D-1895-67
Stabilité à la chaleur	Mn	65	ISO-R-182
Impuretés	Nbre	5	-
Teneur en cendres	%	0,03	-

#### 2. Réactifs utilise :

##### a) L'Ethylenediamin :

---

Formule chimique :  $\text{H}_2\text{N}-[\text{-CH}_2\text{-}]_2\text{-NH}_2$

Masse molaire 60,0983 g/mol

<b>Masse Volumique</b>	0.9 g/mL
<b>Pureté</b>	≥ 99%
<b>Température d'ébullition</b>	116°C
<b>Température de fusion</b>	8°C
<b>Solubilité – dans l'Eau :</b>	totale (20°C)

---

### B) Ethanol C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH :

---

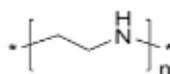
<b>Formule</b>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH.
<b>Propriétés physiques</b>	liquide ; incolore ; odeur agréable
<b>Masse moléculaire</b>	46,07 g/mole
<b>Point d'ébullition</b>	78,5 °C
<b>Point de fusion</b>	-117 °C
<b>Densité (à 20 °C)</b>	0,81 g/cm <sup>3</sup>

---

### C) Polyethyleneimine PEI :

---

**Formule**



<b>forme linéaire</b>	H(NHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> NH <sub>2</sub>
<b>Propriétés physiques</b>	liquide ; incolore
<b>Masse moléculaire</b>	43.04 g/mole (unité répétitive),
<b>Point de fusion</b>	73–75°C

Densité (à 20 °C)

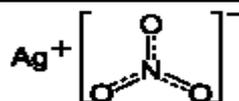
1.050g/cm<sup>3</sup>

---

**d) Nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub> :**

---

**Formule chimique :**



**Masse molaire :**

169.873 g·mol<sup>-1</sup>

**Température de fusion :**

212°C

**empérature d'ébullition :**

444 °C

**Solubilité dans l'eau :**

2340g L<sup>-1</sup>g/L (25°C)

---

**IV.2. Méthodes expérimentales :**

**IV.2. 1. Montage expérimentale :**



**Figure « 22 » : Montage expérimental**

Ce dernier est équipé par les verreries et les accessoires suivants :

- |  |                                    |
|--|------------------------------------|
| 1-La hotte.                              | 6-Agitateur plaque chauffante.     |
| 2-Réfrigérons.                           | 7- Elévateur                       |
| 3-Thermomètre                            | 8-Tube de circulation d'eau froide |
| 4-Ballon tri-cols 100 ml                 | 9- Pinces.                         |
| 5-Cristalliseur ½ L pour huile thermique | 10-Source d'azote N <sub>2</sub> . |

**Autres :**

- |                             |                   |
|-----------------------------|-------------------|
| -Barreaux magnétiques 2 cm. | -Eprouvettes.     |
| -Papier filtre wattman 42.  | -Entonnoirs.      |
| -Bichers.                   | -Pipetes pasteur. |
| -Etuve.                     |                   |

**1. La méthode du chauffage à reflux:**

Le chauffage à reflux permet d'accélérer les réactions chimiques lors d'une synthèse. En effet, la vitesse de réaction augmente avec la température. Le montage « à reflux » permet de s'assurer que les espèces chimiques qui doivent réagir ou qui ont été produites ne vont pas être perdues dans l'air en s'évaporant. Il existe deux types de montage à reflux : avec un réfrigérant à air ou avec un réfrigérant à eau. Ici nous avons utilisé un réfrigérant à eau pour une meilleure protection et qui est constituée principalement de :

1-Support, 2-Plaque chauffante, 3-Cristalliseur, 4- Huile paraffine, 5-Ballon à 3 cols, 6- Milieu réactionnel, 7-Thermomètre, 8-Bouchon 9-Réfrigérant 10-Barreau Magnétique.

#### **IV.2.2. Protocole expérimentale :**

##### **IV.2.2.1. Etape Réticulation à l'EDA :**

A l'aide d'une balance analytique on pèse **15 g** du PVC, introduit dans un ballon tri-cols, puis on y ajoute 100 ml de solvant eau/éthanol (80/20), sous une agitation très modérée à savoir environ 300 tr/min à la température de réaction du PVC soit environ 80°C température qui permet aussi de gonfler complètement les particules de PVC.

Les solutions solvant (eau/ éthanol) est choisie et préparée afin d'éviter que nos particules ne soient dissous à la température de réaction.

Plaçons le ballon sous réfrigérant dès que les réactifs sont introduits, puis l'ajout de l'EDA eu dernier.

La réaction de greffage se déclenche dès-que la température du milieu a atteint 80°C, et ne sera arrêté que après un temps bien définie incluse dans l'intervalle (20h-24h).

#### **Paramètres mis en jeu dans l'étude des réactions de greffage:**

##### **- La température :**

La température est le paramètre le plus important dans l'étude de ces réactions. Indispensable dans l'activation des réactions de notre synthèse, cette dernière est mis en jeu par une plaque chauffante équipée d'un agitateur qui permet d'homogénéiser la température dans le milieu réactionnel, assurant un réglage de la température aux valeurs désirées, et adéquates pour chaque expérience, et qui sont incluses dans l'intervalle (80-110°C).

**-Le temps :** c'est le deuxième paramètre qui intervient lors de la synthèse, et qui est compris entre (4 -12h).

##### **IV.2.2.2. Etape Greffage (substitution) du PEI :**

Dans un ballon tri-cols, contenant environ 100 ml d'un mélange eau-éthanol (80/20), on introduit :

15g des particules de PVC préalablement réticulées, ensuite une masse d'environ 0,1g de PEI liquide (ramifier) pesée à la balance analytique et on laisse réagir toute une nuit à 75°C, sous une agitation très modérée à savoir environ 300 tr/min.

En faisant attention à ce que le réfrigérant soit alimenté en eau du robinet avec un débit qui permettra le meilleur refroidissement,

**NB/ toutes les préparations sont faites sous la hôte.**

A la fin on récupère les particules de PVC modifié au PEI selon le protocole décrit ci-après au paragraphe **IV. 2. 2. 3.**

**Remarque :** On peut effectuer dans le même montage, les deux étapes de synthèse d'une manière continue afin d'éviter toute la procédure entre les deux étapes. Nous supposant que l'éthylène-diamine étant entièrement consommé.

**Paramètres mis en jeu dans l'étude des réactions de greffage:**

**- La température :**

La température est le paramètre le plus important dans l'étude de ces réactions. Indispensable dans l'activation des réactions de notre synthèse, cette dernière est mise en jeu par une plaque chauffante équipée d'un agitateur qui permet d'homogénéiser la température dans le milieu réactionnel, assurant un réglage de la température aux valeurs désirées, et adéquates pour chaque expérience, et qui sont incluses dans l'intervalle (80-110°C).

**-Le temps :**

C'est le deuxième paramètre qui intervient lors de la synthèse, et qui est compris entre (4 -12h).

**IV.2.2. 3. Etapes de récupérations des différents produits de synthèses**

**Précipitation, lavage et séchage :**

A la fin des réactions après chacune des étapes précédentes (réticulation + greffage), les solutions obtenues sont refroidies à température ambiante.

Les produits des réactions sont récupérés, dans un premier temps, après décantation dans le mélange eau/éthanol, pour éliminer la solution contenant tous les produits de la réaction. Ensuite les particules ainsi modifiées sont filtrées à travers un papier filtre (papier Whatman 0,3), et lavées abondamment à l'eau distillée et à l'éthanol plusieurs fois jusqu'à l'élimination de toutes les traces d'impuretés et des restes solubles de la réaction. Enfin le produit récupéré est mis à sécher dans une étuve à température modérée environ 40°C pendant 24 heures.

**IV.2.2.4. Etape de fixation des ions AgNO<sub>3</sub>:**

- Dans une première étape prenez le bécher et recouvrez par l'aluminium et on pèse 4g de AgNO<sub>3</sub> puis on y verse la masse dans un bécher puis ajoute 25ml de l'eau distillée et agite pour rendre le mélange homogène.

- Dans une deuxième étape on pèse 2g du pvc de PEI dans un erlenmeyer et recouvrir par l'aluminium puis on y ajouter la solution de la première étape suivie par une agitation pendant 24heure. puis filtrés sur papier filtre à l'eau. Enfin le produit récupéré est mis a séché pendant 24heure.

### IV.3. Méthodes de caractérisation :

#### IV.3.1. Caractérisation par spectroscopie IR :

Les spectres FTIR du PVC, du PVC modifié et des copolymères du poly (PVC-g- PANi) ont été obtenus avec un spectrophotomètre FTIR (Shimadzu, 8400S), effectués sur des échantillons secs (0.01 g)

Elles sont mélangé et broyer fortement avec du KBr (1 g, grade IR), ensuite presser pour former des pastilles pour analyse.

La caractérisation de la modification des surfaces de PVC a été suivie par spectroscopie IR des échantillons de produits synthétisés. Les différents spectres des échantillons obtenus sont comparés à des spectres de référence :

#### Spectromètre à balayage « double faisceau »

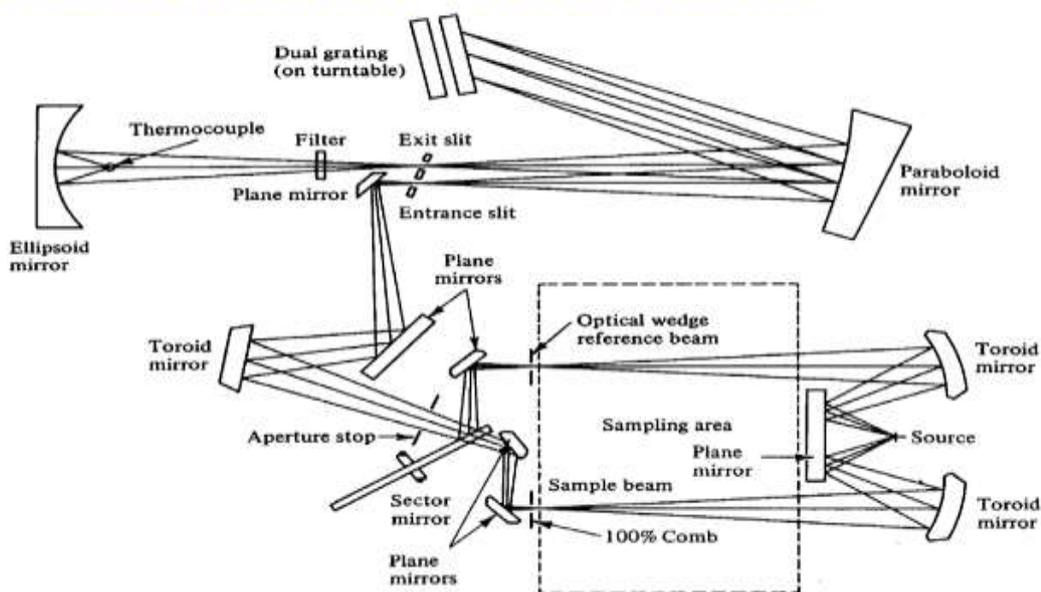


Figure « 23 » : Figure d principe du Spectromètre IR.

### **IV.3.2. Caractérisation chimique : Dosage volumétrique:**

#### **a- Dosage acido-basique des ions $Cl^-$ :**

Le dosage s'effectue directement sur les molécules de HCl générées lors des réactions de substitution. Un échantillon de la solution récupérée à la fin de la réaction est doser par la méthode standard acide fort base forte en présence d'un indicateur coloré. On notera le volume au point d'équivalence qui donnera la quantité d'atome de chlore substitué par gramme du matériau.

#### **b- Dosage indirect des ions Chlorures :**

Un échantillon du matériau préparer est mis à se décomposer dans une solution concentrée de soude. Afin de générer en solution les chlorures contenu dans ce matériau. Les ions  $Cl^-$  se trouvant ainsi en solution sont titrés par une solution de nitrate d'argent. C'est un dosage par précipitation en milieu neutre. On utilise une solution titrée de nitrate d'argent. L'indicateur de fin de réaction est une solution de chromate de potassium. Il se forme un précipité de chromate d'argent Méthode de Mohr.

### **IV.3.3. Caractérisation Biologique :**

#### **IV.3.3.1. Activité antibactérienne :**

- **Les souches microbiennes testées :**

Le matériel microbiologique est constitué de 4 souches bactériennes. Ce sont des bactéries à Gram positif et à Gram négatif pathogènes pour l'homme, Elles proviennent du laboratoire de microbiologie appliquée de l'Université Mohamed El Bachir El Ibrahimy B.B.A. Les souches bactériennes sont : Escherichia coli G- (09), Bacillus cereus G+ (02), Salmonella typhimurium G-(07), Staphylococcus aureus G+(10).

- **Milieux de culture :**

Le milieu de culture utilisé pour l'évaluation de l'activité antibactérienne de l'extrait sec de Marrubium vulgare : Mueller-Hinton.

- **Antibiotique :**

Afin de comparer les effets antibactériens des extraits secs de Marrubium vulgare avec ceux des antibiotiques, on a utilisé La gentamicine comme standard. La gentamicine est un

antibiotique de la famille des aminoglycosides utilisé pour traiter divers types d'infections bactériennes, en particulier celles provoquées par des bactéries à Gram négatif.

- **Mode opératoire :**

L'activité antibactérienne in vitro des différents extraits de Marrubium vulgare a été étudiée par la méthode de diffusion sur puits contre : Escherichia coli G-, Bacillus cereus G+, Salmonella typhimurium G-, Staphylococcus aureus G+. En utilisant la gélose de Mueller-Hinton.

Les boîtes de Pétri ont été incubées à 37°C pendant 24 heures et le diamètre de la zone d'inhibition est mesurée en mm. Pour le témoin on a utilisé l'antibiotique Amoxicilline et le DMSO. Les solutions des extraits sont préparées dans le DMSO et les dilutions sont préparées de façon à obtenir des concentrations ½ à partir de la solution mère.

- **Technique des puits :**

Selon le protocole décrit par **Yollande**, (2009) l'inoculum a été ensemencé à l'aide d'un écouvillon stérile sur toute la surface du milieu, préalablement trempé dans la suspension microbienne, et déchargé au maximum, sur la totalité de la surface gélosée en stries serrées. L'opération a été répétée deux à trois fois, en tournant la boîte à chaque fois sans oublier de faire pivoter l'écouvillon sur lui-même. Finir l'ensemencement en passant l'écouvillon sur la périphérie du milieu. Après 15 min, des puits ont été découpés à l'aide de pipettes Pasteur. Et une goutte d'extrait a été ajoutée dans chaque puit (une concentration différente pour chaque puit). Ensuite, 25 µl de l'extrait sont distribués dans chaque puits. Les boîtes sont incubées dans une étuve à 28°C pendant 72 heures. Des essais témoins sont effectués in vitro pour le DMSO pur vis-à-vis de chaque type de souche microbienne. L'action inhibitrice se manifeste par la formation d'une auréole autour des puits. La lecture des résultats s'effectue par la mesure des diamètres des zones d'inhibitions. Un produit est considéré actif, si le diamètre de la zone d'inhibition est supérieur à 8 mm.

#### **IV.4. Résultats et discussion :**

##### **IV.4.1. Analyse chimique :**

**Tableau «02» : Résultats des analyses des dosages chimiques, détermination des chlorures :**

	<b>Dosage Argentimétrique Des chlorures dans PVC<sub>R</sub></b>
/	
<b>Masse de l'échantillon</b>	<b>0.5</b>
<b>Volume titrant, <math>v_{eq}</math></b>	<b>0.2</b>

<b>Normalité du titrant</b>	<b>1M</b>
<b>Nbre Cl<sup>-</sup> par g PVC</b>	<b>0.4*10<sup>-3</sup></b>
<b>Taux de substitution en %</b>	<b>2.5</b>

\*Le dosage volumétrique permet de déterminer les quantités d'ions chlorures substitués par gramme de résine ou substrat dans les différentes étapes de synthèse.

Le **calcul du rendement** de la réaction de substitution des atomes de chlore a permis de déterminer l'efficacité des conditions de synthèse. L'intérêt de cette étape était de déterminer des conditions opératoires permettant de l'optimiser pour s'approcher le plus près possible d'un taux de réticulation d'environ 2% dans notre cas nous avons obtenus un taux de 2,5% qui sera très satisfaisant. Ce taux est très favorable à la suite des étapes de synthèse, un taux plus important aurait un effet négatif par la suite sur les réactions de synthèse et rendrait la réaction d'amination avec les macromolécules du PEI plus difficile à cause des difficultés de pénétration des macromolécules plus enchevêtrées.

#### **IV.4.2. Analyse spectroscopique FTIR :**

Afin de démontrer le greffage effectif de ces molécules par le protocole déjà détaillé précédemment, des analyses par IR de ces surfaces greffées ont été réalisées.

Ces analyses permettent de valider définitivement le protocole de greffage chimique du PVC. **Tableau «03»** présente les résultats quantitatifs relatifs à l'analyse des spectres des surfaces de PVC modifiées.

**Tableau «03»a** représente le spectre infrarouge de PVC et le **Tableau «04»** regroupe les principales bandes caractéristiques de ce dernier.

Le spectre FTIR du PVC vierge est représenté dans **Tableau «03»**. Les bandes de vibration du PVC sont obtenues à 2969,5 cm<sup>-1</sup> (CH de CH-Cl-H), 2920 cm<sup>-1</sup> (C-H du CH<sub>2</sub>), 1429,30 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub>, 1329 cm<sup>-1</sup>, C-H de CHCl, 1250,9 cm<sup>-1</sup> C-H de CHCl, 1094,6 cm<sup>-1</sup> C-C, 961,5 cm<sup>-1</sup> CH<sub>2</sub>, 682,8 cm<sup>-1</sup>, C-Cl et une bande caractéristique d'élongation des C-Cl entre 770 et 540 cm<sup>-1</sup>.

Le spectre FTIR dans la gamme de fréquences 4000-400 cm<sup>-1</sup> dans le mode de la transmittance. Du PVC réticulé-EDA illustré par les figures **Tableau «03»b**.

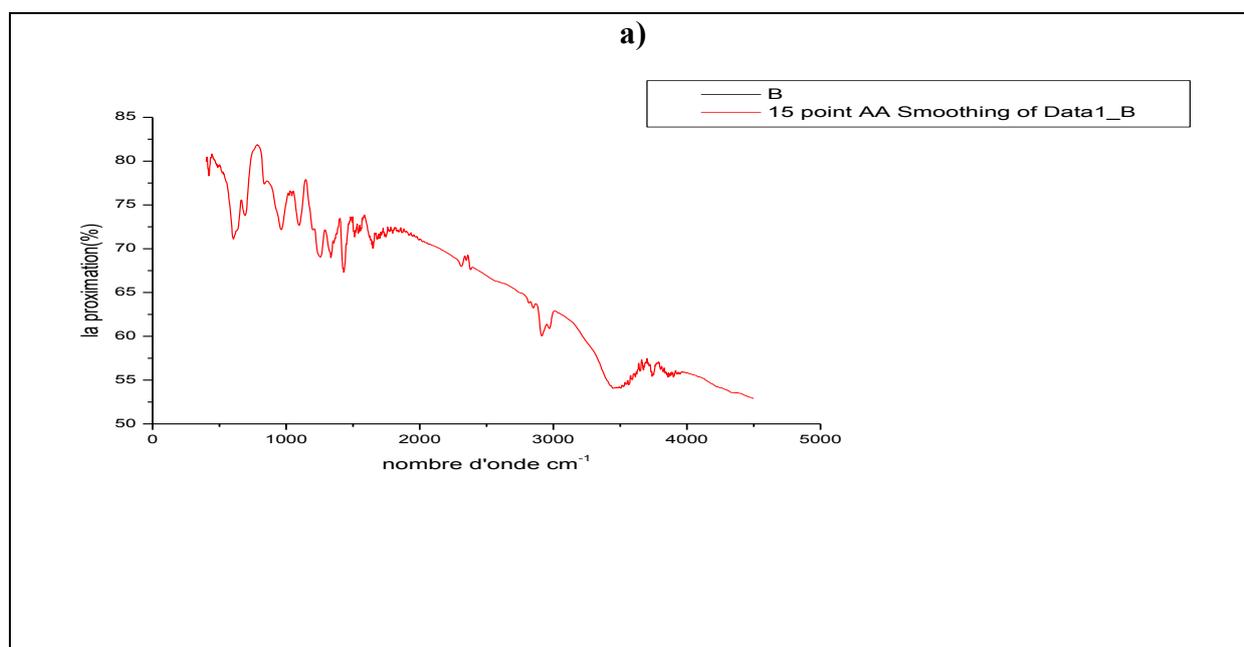
Le polymère a été partiellement déchloré d'une partie de ces atomes de chlore lors de la réaction de synthèse donc contient toujours du chlore dans sa structure et a des taux qui restent encore très élevés, une absorption due aux liaisons C-Cl de ces derniers est toujours observée.

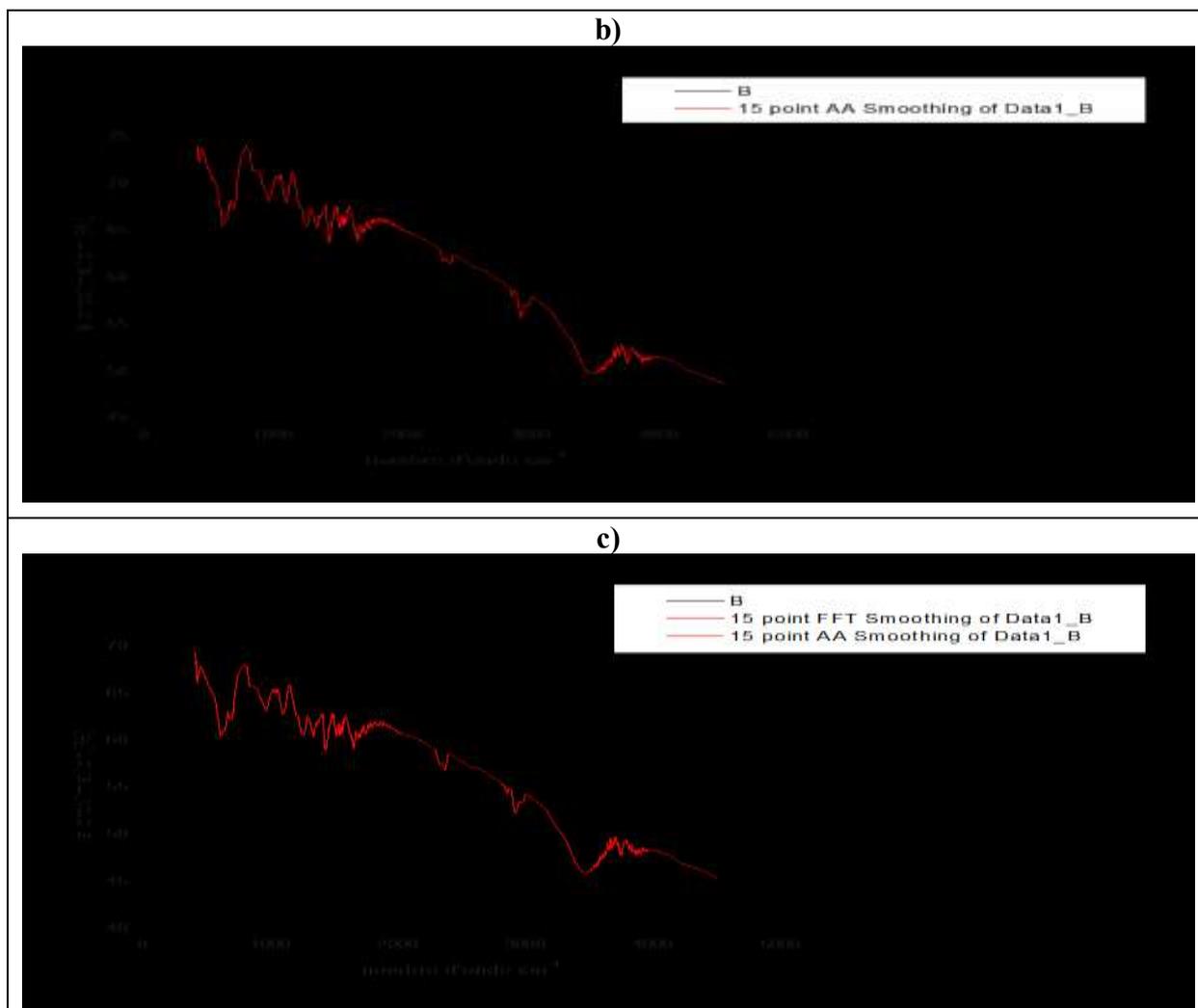
Les liaisons résultantes EDA sont caractérisées essentiellement par la liaison dans C-C-N-H d'une amine secondaire car elle possède un spectre assez caractéristique, dans les régions qui apparaissent dans le tableau ci-après **Tableau «04»**. On observe un doublet chez les amines primaires qui est dû au couplage entre les deux vibreurs N-H n'ayant pas réagi mais dont l'intensité est très faible. Les vibrations peuvent être symétriques ou non symétriques.

De même pour les produits de la réaction d'amidification du PVC par le PEI qui produisent des liaisons de type amine secondaires, dues aux réactions des groupes amines primaires mais et aussi des liaisons de type amine tertiaires résultants des réactions des groupes amines secondaires du PEI.

Contrairement à ce qui été observé dans la première étape. Le polymère a été totalement ou presque démunie de ces atomes de chlore lors de la réaction de synthèse, toutefois, il contient toujours du chlore dans sa structure mais cette fois à des taux qui restent très faibles, une absorption due aux liaisons C-Cl de ces derniers est toujours observée quoiqu'elle soit presque insignifiante. Chose que nous pouvons observée sur les différents spectres obtenus.

**Tableau «03 » : Spectre IR des différents produits de synthèse : a)PVC références, (b) PVC réticulé, (c) PVC greffé :**





**Tableau «04 » : Tableaux d’attribution des différentes fréquences d’absorption pour les compositions (spectres IR) :**

	Amine		Secondaire	Amine tertiaire
$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )	3500 – 3310	1600 – 1490	1350 – 1250	1220-1020
Vibration	élongation N-H (simple) moyenne	déformation N-H dans plan Faible	C-N, amine Faible	élongation, aliphatique C-N, amine Faible

**IV.4.3.Aspect visuel :**

Une modification considérable de l'aspect physique pour les échantillons ayant subits une modification accompagnée d'un changement de couleur (blanc au jaune) qui montre que la réaction a bien eu lieu, puisque elle commence à partir de la surface du polymère.

Egalement un changement de l'aspect physique (au toucher) des particules qui semblent devenir plus moles, plus poreuses et enfin il semble que le diamètre est devenu plus important.

#### **IV.4.4. Caractérisation chimique : Dosage volumétrique:**

##### **a. Dosage acido-basique des ions $Cl^-$ en solution :**

- Préparation d'une solution NaOH(1M).
- Avec une pipette propre bien rincée avec la solution pvc après la filtration, prendre 1ml de cette solution et verser la dans un erlenmeyer bien propre.
- Ajouter 2 à 3 gouttes d'indicateur coloré (phénolphtaléine).
- Rincer puis remplir la burette avec la solution du NaOH préparée.
- Poser l'erlenmeyer sur une feuille blanche au-dessous de la burette.
- Commencer le titrage en ouvrant le robinet de la burette doucement, tout en agitant la solution de pvc au moyen de mouvements circulaires.
- Titrer la solution de pvc jusqu'au point d'équivalence (fermeture du robinet). La solution devient transparente (auparavant elle était rose).
- Noter le volume du NaOH versé.
- Refaire le titrage 2 autres fois. La différence entre deux valeurs successives de NaOH ne doit pas dépasser 13ml.

##### **b. Dosage indirect des ions Chlorures :**

- Préparation d'une solution NaOH (1M).
- On pèse 0.5 g de  $PVC_R$ .
- A bécher on mélange 25ml de solution de NaOH avec 0.5g de  $PVC_R$ .
- Mettre le mélange sur l'agitateur plaque chauffante à  $80\text{ }^\circ\text{C}$  pendant 30 min.
- Ensuite, nous pesons 0,8 g de nitrate d'argent et y ajoutons 10 ml d'eau distillée.
- La solution de  $PVC_R$  résultante après chauffage, nous la mettons dans le bécher et ajoutons 3 gouttes de dichromate de potassium (indicateur coloré).
- Rincer puis remplir la burette avec la solution de  $AgNO_3$ .
- Commencer le titrage en ouvrant le robinet de la burette doucement, tout en agitant la solution.

- Titrer la solution de pvc jusqu'au point d'équivalence (fermeture du robinet), la solution devient marron.

#### IV.4.5. Analyses biologiques :

Les propriétés antibactériennes des surfaces greffées ont ensuite été évaluées par des mesures d'adhésion bactérienne consistant en un dénombrement des bactéries adhérentes (flore totale et cellules viable cultivables). Le résultat montre que les surfaces greffées PEI présentent des propriétés bactériostatiques/bactéricides efficaces et modulables selon que le matériau tester contient ou non des ions Ag le type de PI, associées à un effet pro-adhésif intéressant.

- **Activité antimicrobienne :**

L'activité antimicrobienne c'est la capacité des extraits de neutraliser les développements des bactéries dans un milieu de culture.

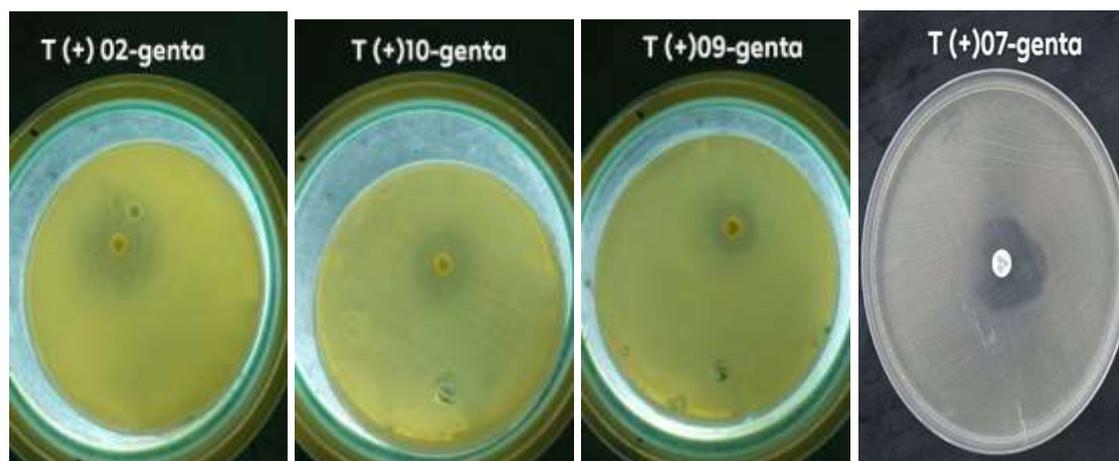
Les différents extraits de PVC : PVC réticulé et PVC du  $\text{AgNO}_3$  ont été dissous dans du DMSO de façon à obtenir des concentrations de 200mg/ml et 100 mg/ml et 50mg/ml et 25mg/ml, à partir de ces concentrations nous avons effectué une série de dilutions afin d'obtenir des concentrations  $\frac{1}{2}$  à partir de la solution mère. Après une incubation de 24 H à  $37^\circ\text{C}$ , les résultats ont montré que l'extrait de PVC réticulé n'exerce aucun effet inhibiteur contre les souches bactériennes utilisées, contrairement aux résultats de PVC du  $\text{AgNO}_3$  et gentamicine.

- Les résultats de l'extrait du  $\text{AgNO}_3$  sont montrés sur **Figure 24** en dessous :



*Figure « 24 » : photos montrant les zones d'inhibition induites par l'extrait du PVC-Ag*

- Les résultats de gentamicine sont montrés sur **Figure 25** en dessous :



*Figure « 25 » : photos montrant les zones d'inhibition induites par l'extrait de la  
Gentamicine*

L'activité antibactérienne des extraits sont estimées dans le **Tableau 05** :

**Tableau « 05 » : L'activité antibactérienne des extraits**

Souche	Pvc de AgNO <sub>3</sub>	Pvc réticulé	Gentamicine	DMSO
<b>E. coli</b>	11	/	36	00
	10.25	/		
	9.5	/		
<b>Salmonella</b>	10.5	/	22.58	00
	10	/		
	10	/		
<b>S. aureus</b>	10	/	21	00
	11	/		
	10.25	/		
<b>B. cereus</b>	10.25	/	33	00
	10.25	/		
	9.75	/		

**Discussion :**

Les résultats obtenus indiquent clairement que l'extrait du PVC activé à l'AgNO<sub>3</sub> soit le substrat PVC-Ag à 200 mg/ml, 100mg/ml, 50g/ml et 25mg/ml a montré une activité remarquable contre E. coli, Salmonella, S. aureus et B. cereus. Par contre d'autre extrait du PVC réticulé n'ont aucune activité contre toutes les bactéries testées.

L'extrait du PVC-Ag qui donne des zones d'inhibition (11mm, 10,25mm) contre les bactéries E. coli, et S. aureus et donne des zones (10,5mm, 10mm, 10mm) (10,25mm, 10,25mm, 9,75) contre Salmonella et B. cereus respectivement. Cette différence peut être due au fait que la sensibilité d'un microorganisme à une extrait dépend non seulement de l'extrait, mais aussi du microorganisme lui-même et de l'environnement ou se situe l'action.

#### **IV.5. Conclusion:**

De cette étude qui avait pour but d'évaluer in-vitro l'activité antibactérienne des extraits aqueux des produit synthétisés issue de la modification chimique d'un polymère connu pour son usage dans la production matériels médicaux, le PVC, vis-à-vis de bactéries multi résistantes, il ressort que:

- Toutes les souches multi-résistantes étudiées ont été relativement sensibles à l'extrait;
- La détermination de la sensibilité des souches aux différents extraits dépend des concentrations des extraits;
- L'extrait aqueux a exercé un pouvoir bactéricide sur les différentes souches à l'exception des souches de Salmonella Typhi pour laquelle il a eu un pouvoir bactériostatique;
- La sensibilité des différentes souches à ce l'extrait revêt une grande importance dans le traitement des risques pathologiques qui leur sont associées car ces souches présentent des résistances élevées vis-à-vis des antibiotiques utilisés en pratique courante.

Cette étude permet de justifier le bien-fondé quant à nos objectifs, accordés à cette approche qui consiste à renforcer ces propriétés, ces vertus antimicrobiennes par l'incorporation d'ions Ag.

*Conclusion*

*Générale*

Le choix du PVC comme précurseur de nouveaux matériaux antibactériens :

On retrouve le PVC dans diverses gammes de produits allant de matériels médicaux tels que tuyaux médicaux et sacs de sang. En bref près de 30% des dispositifs médicaux à usage unique utilisés à l'hôpital sont fabriqués par du polychlorure de vinyle. En tant que matériau, le polychlorure de vinyle présente de nombreux avantages dont la stabilité chimique, la possibilité de stérilisation, et le faible coût. Toutefois, le polychlorure de vinyle pourrait constituer un véritable atout pour la santé humaine lorsqu'il est modifié pour améliorer ou induire de nouvelles propriétés à la fin d'applications spécifiques. Tous ces avantages constituent un facteur encourageant dans le choix du précurseur de notre synthèse objet de ce travail.

Ainsi nous avons suivi, dans le cadre de cette étude la comparaison de deux protocoles de greffage utilisant deux différentes surfaces des matériaux préparés en termes de leur caractère hydrophile et de la présence d'ions Ag. Afin de démontrer le greffage effectif de ces molécules par le protocole déjà détaillé précédemment, des analyses par spectroscopie IR des surfaces greffées ont été réalisées. Ces analyses ont permis de valider assurément le protocole de greffage chimique du PVC.

Le complexe PEI/Ag à la surface du matériau synthétisé a été choisi comme catalyseur (effet synergique) en termes d'effet antibactérien.

L'analyse par spectroscopie IR a été employée pour caractériser le copolymère résultant PVC/PEI. Les résultats ont prouvé que le complexe PVCr/PEI/Ag peut être efficace en termes de surface antibactérienne. Le complexe ainsi préparé a été choisi comme en termes de hydrophilie et de l'aptitude du PEI à chélater les ions métalliques.

A l'aide de différentes techniques, nous avons pu caractériser de façon physico-chimique, les différentes surfaces synthétiques qui sont pour certaines, mises en contact avec le milieu biologique. Nos choix se sont portés sur certains paramètres comme :

- le temps et la température des réactions de synthèse.
- les propriétés de surface (PEI) et plus particulièrement le caractère hydrophile / hydrophobe des surfaces étudiées.

Nous avons pu constater que la composition du polymère, et la nature de la surface du matériau et le greffage d'un polycation. Sont les paramètres susceptibles d'influencer l'ensemble

des propriétés caractéristiques physico-chimiques et donc antibactériennes des polymères étudiés.

**Perspectives de travail :**

- L'étude de l'influence de la longueur (masse moléculaire) et de la mobilité des chaînes (taux de ramification) à la surface des matériaux sera étudiée :

- L'influence de ces caractéristiques sur le comportement bactérien sera étudiée.

- Nous essaierons par la suite de corréler les différents résultats obtenus : Corrélation du caractère hydrophile/hydrophobe des polymères au comportement antibactérien. Nous avons noté précédemment que le taux d'hydratation des polymères additionné à la présence d'ions métalliques influençait le caractère hydrophile des surfaces mais nous n'avons pas montré de corrélation entre ces deux paramètres. C'est pourquoi, nous allons nous

Intéresser à comparer les corrélations qui peuvent se dégager entre chacun de ces paramètres.

# *Bibliographie*

## LISTE DES REFERENCES

- [1]: Li, G.; Shen, J. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, 78, 676–684, "A study of pyridinium-type functional polymers. IV. Behavioral features of the antibacterial activity of insoluble pyridinium-type polymers".
- [2]: Li, G.; Shen, J.; Zhu, Y. *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 67, 1761–1768, "Study of pyridinium-type functional polymers. II. Antibacterial activity of soluble pyridinium-type polymers".
- [3]: Sambhy, V.; Peterson, B. R.; Sen, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 1250–1254, "Antibacterial and Hemolytic Activities of Pyridinium Polymers as a Function of the Spatial Relationship between the Positive Charge and the Pendant Alkyl Tail".
- [4]: Sharma, S. K.; Chauhan, G. S.; Gupta, R.; Ahn, J.-H. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2010, 21, 717–724, "Tuning anti-microbial activity of poly(4-vinyl 2-hydroxyethyl pyridinium) chloride by anion exchange reactions".
- [5]: Anderson, E. B.; Long, T. E. *Polymer* 2010, 51, 2447–2454, "Imidazole- and imidazolium-containing polymers for biology and material science applications".
- [6]: Timofeeva, L. M.; Kleshcheva, N. A.; Moroz, A. F.; Didenko, L. V. *Biomacromolecules* 2009, 10, 2976–2986, "Secondary and Tertiary Polydiallylammonium Salts: Novel Polymers with High Antimicrobial Activity".
- [7]: Gelman, M. A.; Weisblum, B.; Lynn, D. M.; Gellman, S. H. *Org. Lett.* 2004, 6, 557–560, "Biocidal activity of polystyrenes that are cationic by virtue of protonation".
- [8]: Gottenbos, B.; Gripsma, D. W.; C. van der Mei, H.; Feijen, J.; Busscher, H. J. *J. Antimicrob. Chemother.* 2001, 48, 7–13, "Antimicrobial effects of positively charged surfaces on adhering Gram-positive and Gram-negative bacteria". 289
- [9]: McCubbin, P. J.; Forbes, E.; Gow, M. M.; Gorham, S. D. *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, 100, 381–389, "Novel self-disinfecting surface".
- [10]: Dong, H.; Huang, J.; Koepsel, R. R.; Ye, P.; Russell, A. J.; Matyjaszewski, K. *Biomacromolecules* 2011, 12, 1305–1311, "Recyclable Antibacterial Magnetic Nanoparticles Grafted with Quaternized Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) Brushes".

- [11]: Xing, C.; Xu, Q.; Tang, H.; Liu, L.; Wang, S. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 13117–13124, "Conjugated Polymer/Porphyrin Complexes for Efficient Energy Transfer and Improving Light-Activated Antibacterial Activity".
- [12]: Mizerska, U.; Fortuniak, W.; Chojnowski, J.; Hałasa, R.; Konopacka, A.; Werel, W. *Eur. Polym. J.* 2009, 45, 779–787, "Polysiloxane cationic biocides with imidazolium salt (ImS) groups, synthesis and antibacterial properties".
- [13]: Gao, B.; Zhang, X.; Zhu, Y. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2007, 18, 531–544, "Studies on the preparation and antibacterial properties of quaternized polyethyleneimine".
- [14]: Waschinski, C. J.; Barnert, S.; Theobald, A.; Schubert, R.; Kleinschmidt, F.; Hoffmann, A.; Saalwächter, K.; Tiller, J. C. *Biomacromolecules* 2008, 9, 1764–1771, "Insights in the Antibacterial Action of Poly(methyloxazoline)s with a Biocidal End Group and Varying Satellite Groups".
- [15]: Said, M.; Badshah, A.; Shah, N.; Khan, H.; Murtaza, G.; Vabre, B.; Zargarian, D.; Khan, M. *Molecules* 2013, 18, 10378–10396, "Antitumor, Antioxidant and Antimicrobial Studies of Substituted Pyridylguanidines".
- [16]: Zhang, Y.; Jiang, J.; Chen, Y. *Polymer* 1999, 40, 6189–6198, "Synthesis and antimicrobial activity of polymeric guanidine and biguanidine salts".
- [17]: Wei, D.-F.; Zhou, R.-H.; Zhang, Y.-W.; Guan, Y.; Zheng, A.-N. *J. Appl. Polym. Sci.* 2013, 130, 419–425, "Acrylonitrile copolymers containing guanidine oligomer: Synthesis and use for the preparation of nonleaching antimicrobial acrylic fibers".
- [18]: Ilker, M. F.; Nüsslein, K.; Tew, G. N.; Coughlin, E. B. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 15870–15875, "Tuning the Hemolytic and Antibacterial Activities of Amphiphilic Polynorbornene Derivatives".
- [19]: Gabriel, G. J.; Madkour, A. E.; Dabkowski, J. M.; Nelson, C. F.; Nüsslein, K.; Tew, G. N. *Biomacromolecules* 2008, 9, 2980–2983, "Synthetic Mimic of Antimicrobial Peptide with Nonmembrane-Disrupting Antibacterial Properties".
- [20]: Epan, R. F.; Raguse, L.; Gellman, S. H.; Epan, R. M. *Biochemistry (Mosc.)* 2004, 43, 9527–9535, "Antimicrobial 14-Helical  $\beta$ -Peptides: Potent Bilayer Disrupting Agents †".

- [21]: Schmitt, M. A.; Weisblum, B.; Gellman, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 6848–6849, "Unexpected Relationships between Structure and Function in  $\alpha,\beta$ -Peptides: Antimicrobial Foldamers with Heterogeneous Backbones".
- [22]: Schmitt, M. A.; Weisblum, B.; Gellman, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 417–428, "Interplay among Folding, Sequence, and Lipophilicity in the Antibacterial and Hemolytic Activities of  $\alpha/\beta$ -Peptides".
- [23]: Zasloff, M. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1987, 84, 5449–5453, "Magainins, a class of antimicrobial peptides from *Xenopus* skin: isolation, characterization of two active forms, and partial cDNA sequence of a precursor". 290
- [24]: Woo, G. L. Y.; Yang, M. L.; Yin, H. Q.; Jaffer, F.; Mittelman, M. W.; Santerre, J. P. *J. Biomed. Mater. Res.* 2002, 59, 35–45, "Biological characterization of a novel biodegradable antimicrobial polymer synthesized with fluoroquinolones". X\$
- [25]: Woo, G. L. Y.; Mittelman, M. W.; Santerre, J. P. *Biomaterials* 2000, 21, 1235–1246, "Synthesis and characterization of a novel biodegradable antimicrobial polymer".
- [26]: Yang, M.; Santerre, J. P. *Biomacromolecules* 2001, 2, 134–141, "Utilization of Quinolone Drugs as Monomers: Characterization of the Synthesis Reaction Products for Poly(norfloxacin diisocyanatododecane polycaprolactone)".
- [27]: Patel, P.; Shah, B.; Ray, A.; Patel, R. J. *Polym. Res.* 2004, 11, 65–73, "Acrylic Homo- and Co-polymers Based on 2, 4-dichlorophenyl Methacrylate and 8-quinolinyl Methacrylate".
- [28]: Patel, M. V.; Dolia, M. B.; Patel, J. N.; Patel, R. M. *React. Funct. Polym.* 2005, 65, 195–204, "Synthesis and characterization of novel acrylic copolymers: Determination of monomer reactivity ratios and biological activity".
- [29]: Chen, Z.; Sun, Y. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2005, 43, 4089–4098, "Antimicrobial polymers containing melamine derivatives. II. Biocidal polymers derived from 2-vinyl-4, 6-diamino-1, 3, 5-triazine".
- [30]: Fiche Technique publiée par ENIP-Skikda.