

I.1. Introduction générale :

Bien que l'homme ait depuis longtemps utilisé des polymères naturels, comme les fibres textiles par exemple, il faut attendre 1830 pour que la science s'y intéresse. Au départ, on a transformé chimiquement des polymères naturels pour générer des polymères artificiels. La vulcanisation du caoutchouc en 1844 par Goodyear et la production de nitrocellulose pour remplacer la soie en sont les deux grands exemples. Le terme polymère est pour la première fois utilisé en 1866 par Berthelot lors d'une de ses observations, il désigne ainsi probablement le premier polymère synthétique reconnu, le polystyrène. Ce n'est cependant qu'au cours de la décennie suivante que la théorie macromoléculaire a définitivement remplacé la théorie micellaire à laquelle elle était opposée.

Les polymères sont omniprésents en odontologie, que ce soit en odontologie conservatrice comme matériaux de reconstitution ou en prothèses comme matériaux d'infrastructure, cosmétiques ou à empreinte. Ils rentrent également dans la constitution de cires ou des fils de sutures. Les mécanismes d'action de ces polymères au contact des différents tissus bucco-dentaires font appel à une stratégie chimique de plus en plus élaborée pour tenter de répondre convenablement et durablement à des conditions cliniques variées. Pour mettre en œuvre correctement ces matériaux, il est important de connaître leur mécanisme de réaction avec leurs avantages et leurs inconvénients spécifiques. Le but de ce chapitre est d'expliquer clairement et simplement la chimie macromoléculaire intéressant notre discipline et de permettre ainsi aux chimistes et aux praticiens d'apprécier les progrès technologiques et l'évolution des composites et autres matériaux de reconstitution cosmétiques ainsi que des matériaux prothétiques.

Le mot polymère vient du grec « polus » plusieurs, et « meros » partie. 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. Les travaux de Staudinger dans les années 1920 constituent la

base de la science des polymères (Nobel en 1953) ou macromolécules. Flory énoncera plus tard les principes fondamentaux sur les polymères (Nobel 1974).

I.2.Définition de polymère :

Les polymères sont formés de l'association de beaucoup de plus petites unités, certaines s'étendent en fil dans une seule dimension, tandis que d'autres forment des couches ou peuvent également s'arranger dans un réseau à trois dimensions. Il n'existe pas de restriction formelle à la composition d'un polymère, ainsi nous trouvons des polymères sur plusieurs formes. Les polymères sont des matériaux constitués de molécules de grande dimension (macromolécules) construites par la répétition d'un motif appelées monomères (ou motifs monomères). Leur masse molaire est très élevée et souvent supérieure à 10 000 g/mol. [1]

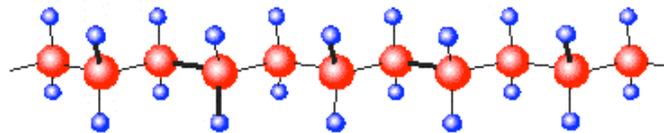


Fig-1- polymère constitué d'un motif de monomère

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère ou bien sous l'effet des fréquences lumineuses peuvent se répéter pour donner un enchainement covalent selon une ou plusieurs dimensions, on dit que les unités de monomère forme une grande molécule appelée polymère. Contrairement au polymère, un monomère a une faible masse moléculaire Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère. Il se peut former deux sorte de macromolécules [2]:

Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques.

Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plus sortes différentes.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines... Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyimides...

Ces macromolécules peuvent s'écrire simplement selon la notation $[-M-]_n$ ou

M est le motif monomère (motif de répétition)

n est le degré de polymérisation ; nombre de fois que l'on rencontre M dans la macromolécule.

Il n'existe pas de restriction formelle à la composition d'un polymère, ainsi nous trouvons des polymères :

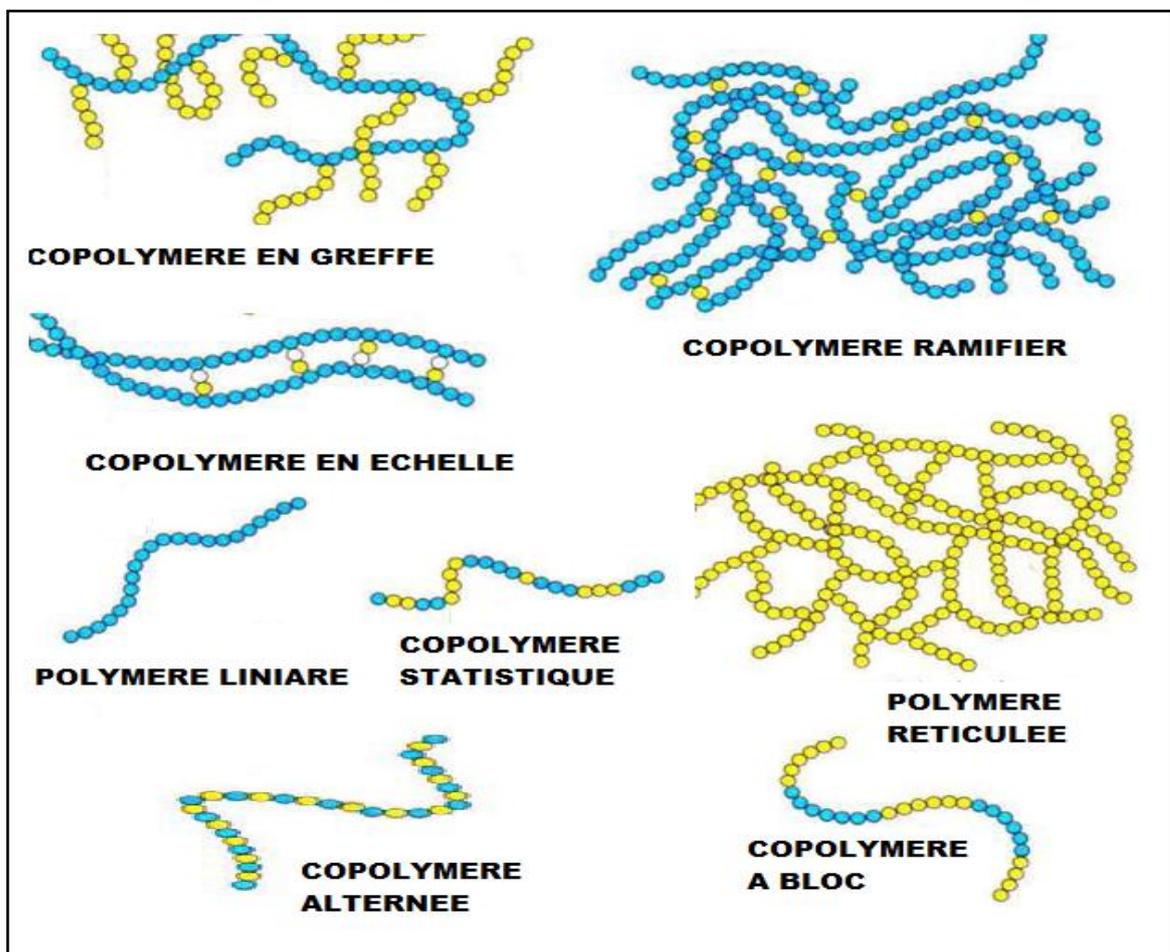


Fig-2- Les différents types des polymères et copolymères

La **polymérisation** est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée

I.3. Les étapes de polymérisation en chaîne :

La principale caractéristique de cette polymérisation en chaîne est qu'elle se déroule en trois phases. Elles ne se déroulent pas les unes à la suite des autres dans le temps mais on assiste à un mélange des étapes.

I.3.1. La première phase est la phase d'amorçage.

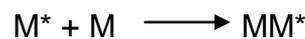
Elle correspond à l'activation d'une molécule de monomère. L'activation d'un monomère M se fait grâce à un amorceur A. Ainsi le début de l'équation de polymérisation en chaîne est de la forme :



M* est le monomère activé ou centre actif.

I.3.2. La deuxième phase est la phase de propagation.

Elle correspond à la propagation du centre actif à d'autres monomères. L'activité de ce monomère activé se propage à d'autres monomères.



Ainsi la propagation va être la répétition de cette forme d'équation :

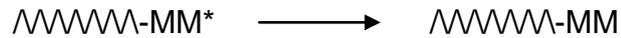


Pour symboliser $M_n M^*$, on va écrire simplement M^* . Cela veut dire que le monomère activé M^* est équivalent du point de vue thermodynamique ou cinétique au polymère terminé par M^* ($M_n M^*$).

On s'aperçoit que la réactivité de ces deux espèces est absolument identique, ce qui va nous permettre la simplification des calculs de cinétique. En effet, les équations cinétiques ne vont pas dépendre de la longueur de la chaîne.

I.3.3. La troisième phase est la phase de terminaison.

Elle correspond à la rencontre d'un polymère ayant un monomère activé en bout de chaîne et d'une espèce qui désactive ce monomère.



Ainsi, l'écriture du polymère est identique à celle du monomère. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ et $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$

Le polymère a donc la même structure chimique que le monomère dans la polycondensation en chaîne. [3] ;[4]

I.4. Les différents types de polymères

On divise les polymères en 3 classes en fonction de leurs propriétés. Ces dernières étant intimement liées à l'architecture moléculaire, les critères de distinction sont essentiellement d'ordre structural.

I.4.1. Les thermoplastiques

Ils sont constitués de macromolécules linéaires ou branchées qui ne sont liées entre elles que par des liaisons faibles (van der Waals ou hydrogène : quelques kJ/mole à quelques dizaines de kJ/mole). Les liaisons intramoléculaires sont covalentes fortes (quelques centaines de kJ/mole).

Comportement des thermoplastiques

$$T < T_g = \text{Température de transition vitreuse}$$

Comportement vitreux (cassant)

L'énergie thermique n'est pas suffisante pour rompre les liaisons faibles ; il y en a un grand nombre entre deux macromolécules voisines.

$$T_g < T < T_f = \text{Température de fusion}$$

Comportement caoutchoutique

Les liaisons faibles sont partiellement rompues

Les macromolécules sont entrelacées et forment des enchevêtrements : points où les molécules se nouent les unes aux autres à cause de leur flexibilité et de leur longueur. Sous contrainte, les molécules glissent par reptation sauf au

niveau des enchevêtrements. Ces derniers donnent au matériau une mémoire de forme.

$T_f < T$ (T_f voisine de $1,4 T_g$) Ecoulement visqueux

Les liaisons secondaires fondent et même les points d'enchevêtrement peuvent glisser Perte de la forme initiale ; c'est dans ce régime que sont mis en forme les thermoplastiques

Architecture des thermoplastiques : on site plusieurs formes géométriques :

- Macromolécules linéaires
- Macromolécules greffées (branchées) : possédant les trois synchronisations
 - isotactiques
 - syndiotactiques
 - atactiques
- Polymères semi-cristallins ou amorphes

Lorsque le polymère est fondu, sa structure est celle d'un plat de spaghetti . Au refroidissement, les spaghetti peuvent se figer sans se réarranger : le polymère est alors amorphe. Mais ils peuvent aussi se déplacer et s'aligner partiellement pour former localement de petits cristaux : le polymère est alors semicristallin. Le repliement des chaînes conduit à la formation de plaquettes cristallines ($L = 1 \mu\text{m}$, $e = 100-1000 \text{ \AA}$).

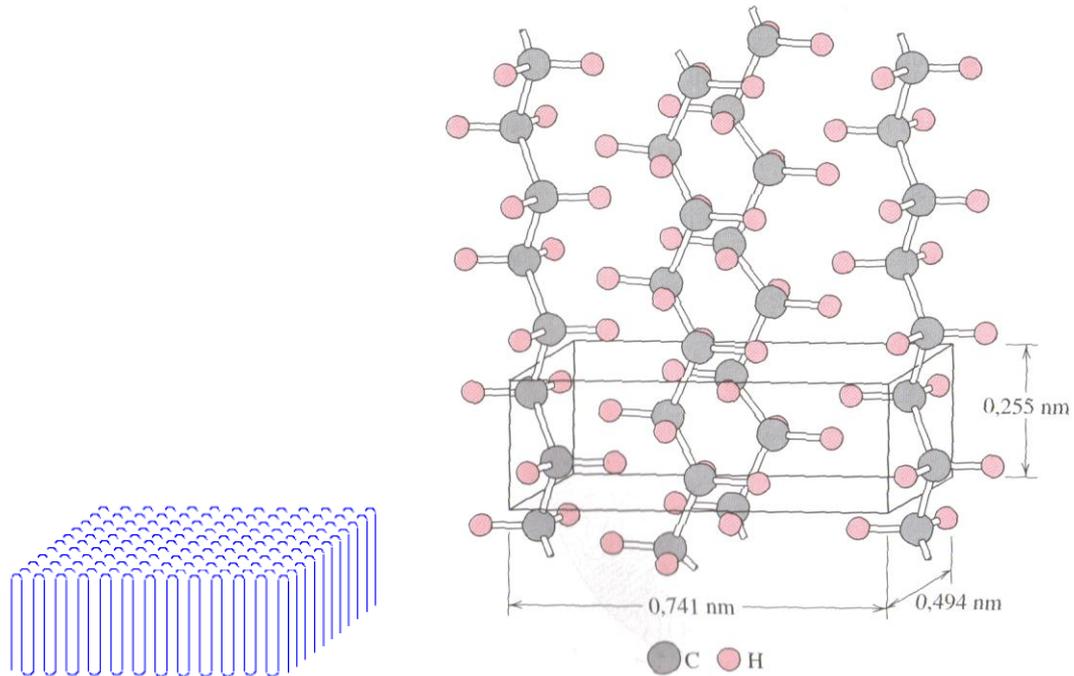


Fig-3- Maille du polyéthylène

Un même polymère peut être amorphe ou semi-cristallin. Tout dépend des conditions d'élaboration. La contrainte peut augmenter la cristallinité entre T_g et T_f . Les polymères peuvent cristalliser à molécules linéaires, isotactiques et syndiotactiques. . [3] ;[4]

Exemple : PE, PVC, PVDC, PS, PMMA, PP

I.4.2. Les thermodurcissables

Les polymères thermodurcissables ou thermodurcis sont constitués d'un réseau tridimensionnel de macromolécules :

- il y a des liaisons fortes dans les macromolécules et entre les macromolécules
- il y a également des liaisons faibles entre les molécules

Les thermodurcissables sont obtenus à partir de monomères polyfonctionnels par polycondensation ou polyaddition. Les monomères réagissent entre eux ou avec de petites molécules servant de liant.

Comportement des thermodurcissables

Les températures des thermodurcissables sont généralement inférieures à la température de transition vitreuse. $T < T_g$

Comportement vitreux dû aux innombrables liaisons faibles entre molécules.

$$T_g < T$$

Comportement caoutchouteux en raison de la fusion progressive des liaisons faibles, mais il reste des ponts de liaisons fortes d'où la mémoire de forme du matériau. Les thermodurcissables ne fondent pas en raison de la présence des liaisons fortes entre molécules. Il n'y a pas d'écoulement visqueux, seulement décomposition à plus haute température. La mise en forme d'un thermodurcissable est réalisée par injection des monomères et du catalyseur éventuel dans un moule chaud. La réaction se déroule dans le moule.

Architecture des thermodurcissables

Les thermodurcissables sont amorphes : les liaisons fortes s'établissent au hasard donc il n'y a pas d'ordre. Il est également possible de partir d'un polymère linéaire et d'établir des ponts. Résines époxydes : bakélite, kevlar, araldite.

I.4.3. Les élastomères

Polymères de haute masse moléculaire et à chaînes linéaires faiblement réticulées (1% des monomères sont pontés).

$$T < T_g$$

Comportement vitreux

$$T_g < T$$

Comportement caoutchouteux. La faible réticulation rend possible de très grandes déformations (1000%). Le caoutchouc est obtenu par vulcanisation du polyisoprène

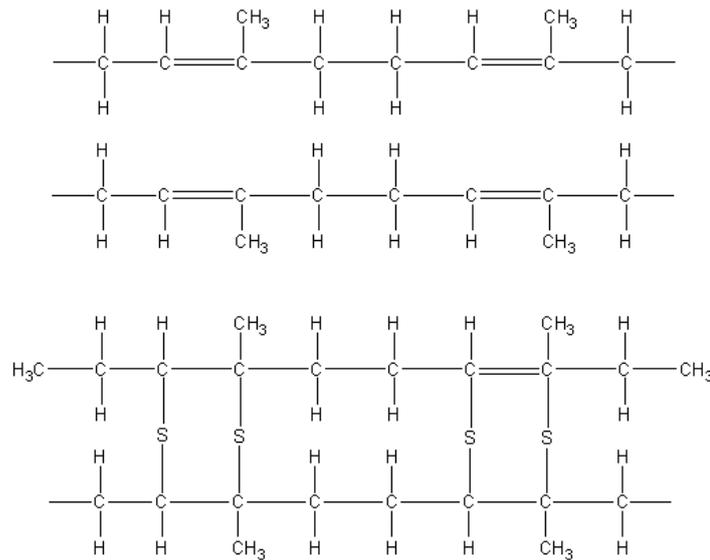


Fig-4- Le caoutchouc

I.5. Propriétés mécaniques :

En général, les polymères formés à partir de chaînes linéaires non réticulées et flexibles sont souples (à certaines températures) tandis que les polymères très réticulés, formant un réseau tridimensionnel sont plus rigides. Les premiers donnent lieu à des polymères thermoplastiques, les seconds à des polymères thermodurcissables.

I.5.1. Thermoplastique : se ramollit lorsqu'on la chauffe au dessus d'une certaine température, mais qui redevient solide en dessous. Cette matière conserve de façon réversible sa thermoplasticité initiale. Exemple : PE, PVC, PP....

I.5.2. Thermodurcissable : commence par se ramollir (si pas déjà mou) sous l'action de la chaleur puis se durcit progressivement pour atteindre un état solide qu'elle conservera sous forme irréversible. Exemple : résines phénol/formol ; bakélite, galalith...

I.5.3. Elastomères :

Ce sont des matériaux amorphes, mais avec quelques pontages entre les chaînes macromoléculaires linéaires, ces liaisons sont assurées par des atomes C, S ou O. La réaction permettant d'établir ces liaisons covalentes est la vulcanisation. Cette opération confère aux élastomères une structure tridimensionnelle très souple et très déformable, car le taux de réticulation est faible. Au delà de leur T_g , les caoutchoucs ont une grande capacité de déformation réversible qui eut dépasser 1000%. Les pontages assurent la mémoire de l'état initial.[5]

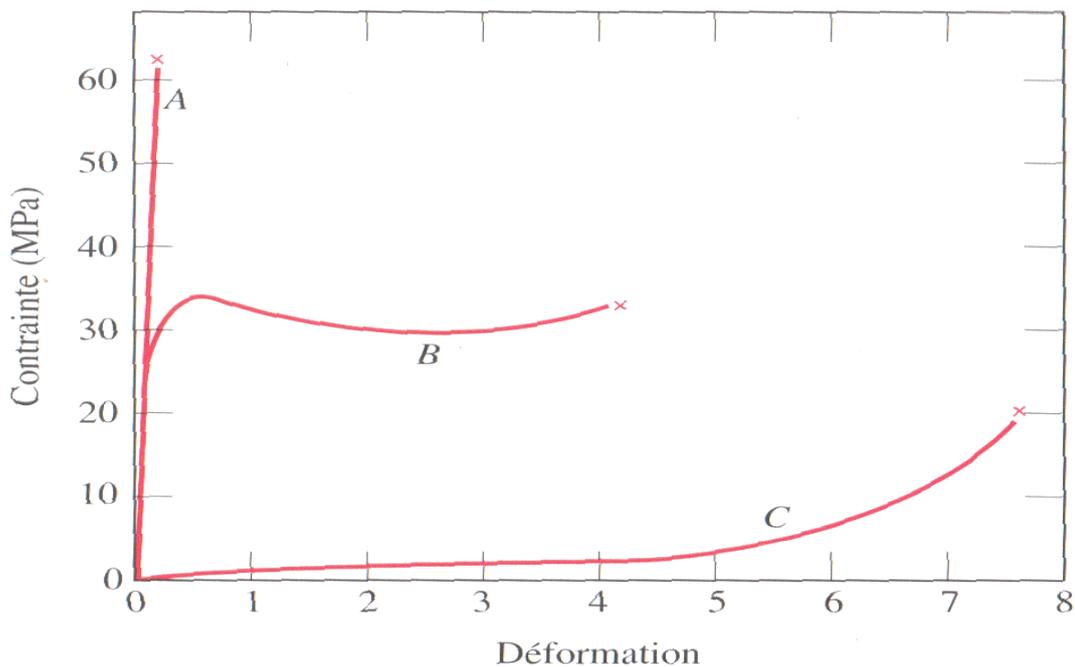
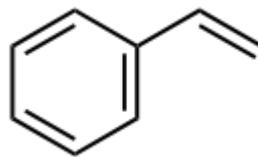


Fig-5- a. Polymère fragile, b. polymère plastique, c. élastomère

I.6.Styrène :

Le styrène est un composé organique aromatique de formule chimique C_8H_8 . C'est un liquide à température et à pression ambiantes. Il est utilisé pour fabriquer des plastiques, en particulier le polystyrène. Le styrène est un composé chimique incolore, huileux, toxique et inflammable. Il est naturellement présent en faibles quantités dans certaines plantes, et est produit industriellement à partir du pétrole. De faibles concentrations de styrène sont également présentes dans les fruits, les légumes et la viande. [6]

Le styrène est produit majoritairement par la déshydrogénation de l'éthylbenzène surchauffé. La réaction nécessite un catalyseur tel que de l'oxyde de fer. Le styrène autrefois s'extrayait du benjoin, provenant du styrax, arbuste indonésien. Sa formule développée est : [7]

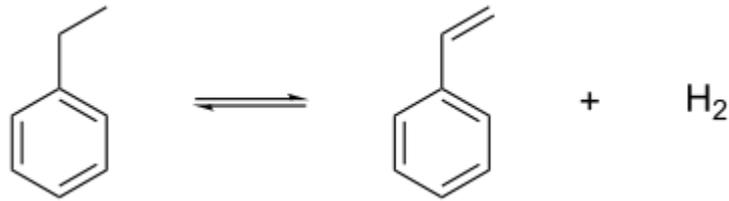


Il est reconnue sous plusieurs noms on site le Cinnamène, le ethenyl benzène et le vinylbenzène.

I.6.1 .La production du styrène :

Avant 1930, date à laquelle des procédés de fabrication du styrène commencent à être développés, il est obtenu par séparation lors du raffinage du pétrole. Il existe principalement deux procédés de fabrication du styrène à l'échelle industrielle. [8]

Le premier est un procédé de type déshydrogénation catalytique. Le styrène est fabriqué par chauffage vers 600 à 650 °C d'éthylbenzène (EB) en présence d'un catalyseur, généralement de l'oxyde de magnésium ou de l'oxyde de zinc. La réaction chimique est réversible (c'est un équilibre chimique) et endothermique. Le rendement est augmenté en travaillant sous pression réduite.[9]



Le second procédé, moins utilisé, s'effectue en plusieurs étapes. L'éthylbenzène est d'abord oxydé à 150 °C sous une pression de 2 bar. Le produit formé (un peroxyde) réagit ensuite avec du propène à 115 °C sous pression élevée et en présence de silice pour former de l' α -phényléthanol. Ce dernier subit ensuite une déshydratation à 200 °C environ en présence d'alumine pour former le styrène.

I.6.2. Les réactions :

Le comportement chimique du styrène est similaire à celui du benzène, le styrène étant toutefois plus réactif. Il réagit principalement au cours de réactions de type substitution radicalaire, de substitution électrophile aromatique (par exemple la sulfonation ou la nitration) ainsi que d'addition radicalaire. Les réactions de type substitution nucléophile sont nettement moins fréquentes. Il s'oxyde en oxyde de styrène.

Le comportement du styrène vis-à-vis des réactions de polymérisation est assez inhabituel : il peut subir des polymérisations de type radicalaire, tout comme des polymérisations anioniques ou cationiques. Il peut ainsi copolymériser avec du chlorure de fer par polymérisation cationique. Le styrène seul polymérise par un mécanisme radicalaire pour former le polystyrène. Cette dernière réaction est initiée plus facilement en présence d'un catalyseur (plus exactement un initiateur dans le cas du polystyrène), de type peroxyde la plupart du temps.[10]

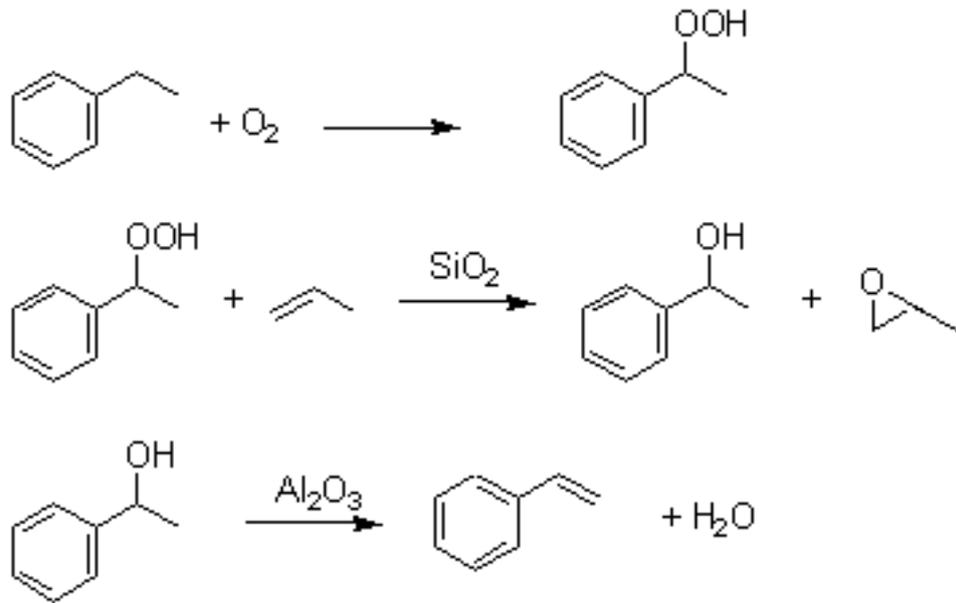


Fig-6- Mécanisme de formation de styrène à partir de éthyl-benzène

I.6.3. Propriétés physico-chimiques du styrène :

Le styrène possède une odeur agréable à faibles concentrations, mais rapidement insupportable si la concentration augmente. L'odeur est détectable entre $0,43 \text{ mg/m}^3$ et 866 mg/m^3 . Le styrène possède des propriétés lacrymogènes dès que la concentration dépasse 10 mg/m^3 . Il est peu soluble dans l'eau, mais il possède une bonne solubilité dans l'acétone, l'éther, le disulfure de carbone et les alcools. Le styrène s'évapore facilement. La molécule de styrène possédant un groupement vinyle, et donc une double liaison carbone-carbone, elle peut polymériser. Le styrène liquide commence à polymériser à la température ambiante en formant un liquide jaune visqueux. Il peut être stabilisé par l'ajout de 50 ppm d'hydroquinone. Cependant, la stabilisation n'est possible qu'en présence de faibles quantités d'oxygène. La polymérisation est très nettement accélérée par la lumière. Le styrène doit donc être stocké au frais dans des récipients opaques.[11]

I.6.4. Les effets du styrène sur la santé :

L'inhalation de concentrations élevées de styrène peut occasionner des troubles du système nerveux, tels que de la dépression ou des difficultés de concentration, de la faiblesse musculaire, des nausées ainsi qu'une irritation des yeux, du nez et de la gorge.

Des études sur des animaux ont révélé que la respiration de vapeurs de styrène pendant de courtes durées entraîne un endommagement des cloisons nasales. Une exposition plus longue occasionne des dégâts au foie. Aucune donnée n'est disponible concernant l'effet sur la santé humaine de la présence de faibles concentrations de styrène dans l'air respiré pendant de longues périodes.

Il n'y a également que peu de données sur les effets sur la santé humaine d'une exposition au styrène par ingestion ou contact avec la peau. Les études sur des animaux ont montré que l'ingestion de concentrations élevées de styrène sur plusieurs semaines occasionnent des dommages au foie, aux reins, au cerveau et aux poumons. Le contact direct sur la peau de lapins entraîne une irritation.[12]

Les études sur des animaux ont également montré un effet négatif de l'exposition à de très hauts taux de styrène pendant de courtes périodes sur la reproduction et le développement du fœtus. Aucune donnée n'est disponible pour l'homme. D'après le Centre international de recherche sur le cancer, le styrène pourrait être cancérigène pour l'homme. Plusieurs études effectuées sur une population de salariés exposés au styrène ont mis en évidence un risque de leucémie. Des études sur des animaux ont montré que le styrène est faiblement cancérigène par inhalation ou ingestion. En juin 2011, l'institut Nationale de santé (Institutes National of Health) a classé le styrène dans la liste des molécules cancérigènes chimiques et biologiques [18].

I.6.5. Les effets du styrène sur l'environnement :

Sur l'échelle du MARPOL, le styrène a une toxicité Y, c'est-à-dire qu'il est toxique mais peu persistant dans l'environnement. Il persiste dans un milieu marin pendant quelques jours, et est peu bioaccumulable. En revanche, en faible dose, le styrène peut induire une modification de couleur ou de goût des aliments marins.

I.6.6. Utilisation et sources d'émission :

Le styrène est utilisé pour fabriquer des polymères tels le polystyrène, et copolymères tels que l'ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène), le SAN (styrène-acrylonitrile), le SBR (caoutchouc de styrène-butadiène), le SBL (latex de styrène-butadiène) et de l'UPR (résines de polyester insaturé), ce dernier étant utilisé avec la fibre de verre pour la fabrication d'objets en polyester stratifié. Il peut servir de solvant pour certains caoutchoucs synthétiques et certaines résines. .[13]

Au Québec, la fabrication d'objets en polyester stratifié constitue le principal secteur d'activité où le styrène est utilisé. Les résines, enduits gélifiés (gelcoat) et mastics qu'on y utilise contiennent généralement du styrène. Une grande variété de produits peuvent être fabriqués en polyester stratifié tels :

- tuyaux et raccords de tuyaux, en plastique renforcé
- portes et fenêtres en plastique renforcé (portes de garage, portes extérieures et portes-fenêtres)
- appareils sanitaires
- produits pour le bâtiment, en plastique renforcé
- produits domestiques ...etc.

Le styrène peut être émis lors de la décomposition thermique de certains polymères tels : polystyrène, ABS, SAN, SBR, SBL et l'UPR.

I.6.7 .Identification spectroscopique de styrène :

I.6.7.a .Analyse par spectroscopie Infrarouge : de la molécule de styrène sur pastille KBr.

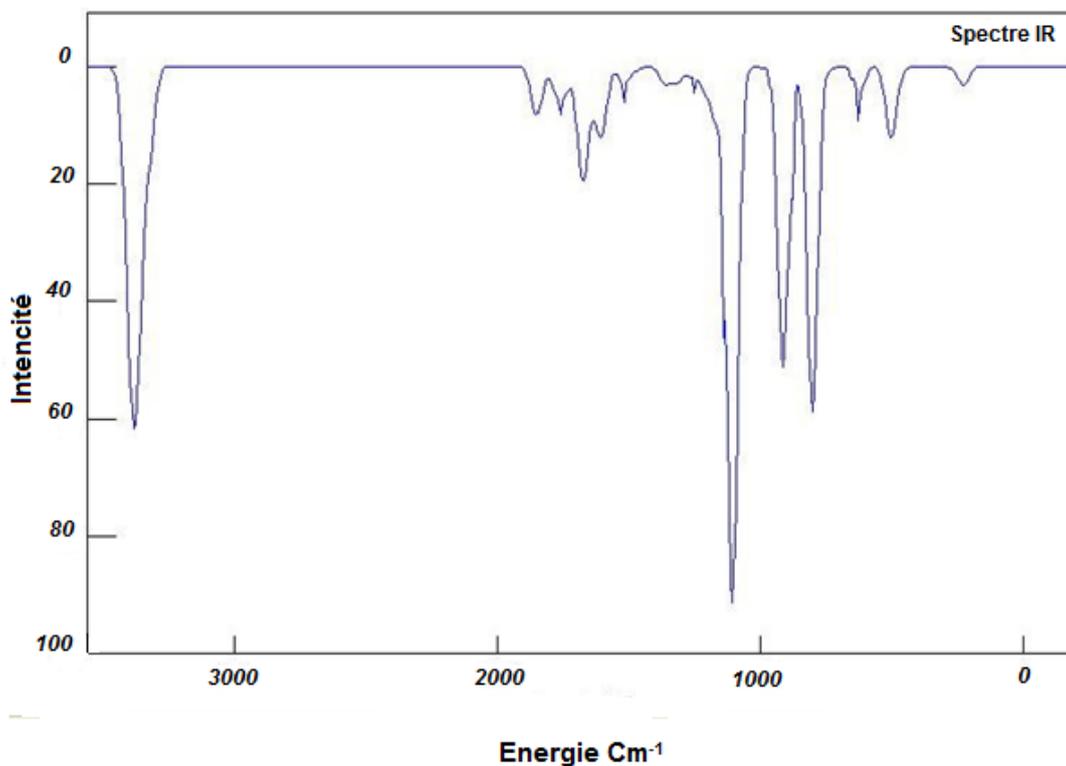
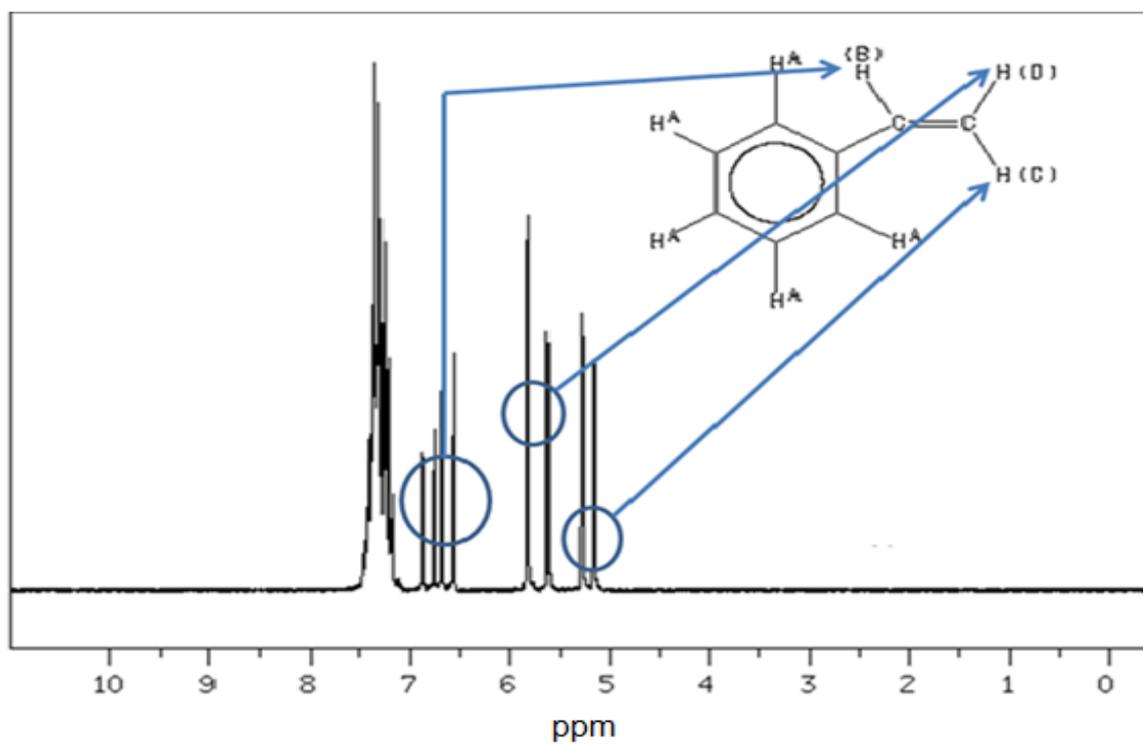


Fig -7- Spectre infrarouge du Styrène

Attribution de la bande	Fréquence γ en Cm^{-1}
$\nu_{\text{C-H}}$ (arom)	3074
$\nu_{\text{C-H}}$ (alcène)	700 et 800
$\nu_{\text{C=C}}$ (élongation)	1645
$\gamma_{\text{CH=CH}}$ (vinyle)	907et990

I.6.7.b. Analyse par spectroscopie RMN¹H:Fig. -8- Spectre RMN¹H du Styène

Attributions	Quantité	Déplacement (δ en ppm)
δ H c	Doublet	5.3
δ H d	Doublet	5.8
δ H b	Quadruplet	6.6
δ 5 H	Multiple	7.5

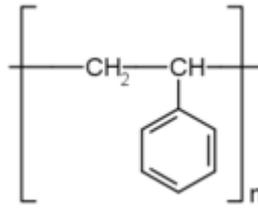
I.7.Le polystyrène :

Les polymères, appelés communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités, des plus visibles aux plus cachés, des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires. Les termes "styréniques" et "polymères styréniques" sont utilisés pour désigner une famille de matières plastiques importantes qui utilisent du styrène comme constituant de base.[14]

La découverte du polystyrène remonte à 1839, mais son exploitation à grande échelle, en Allemagne et aux États-Unis, date des années 30, la première fabrication industrielle ayant eu lieu en 1933.[15]

I.7.1.Définition de polystyrène :

Le polystyrène (PS) est le polymère de formule $-(CH_2-CH(Ph))_n-$, obtenu par polymérisation du monomère styrène $CH_2=CH-Ph$, Celui-ci est un produit issu de la pétrochimie obtenu par alkylation du benzène par l'éthylène pour former l'éthylbenzène puis déshydrogénation conduisant à l'oléfine recherchée. Le polystyrène est un polymère vinylique .[16] Structurellement, c'est une longue chaîne d'hydrocarbures, avec un groupe phényle attaché sur certains atomes de carbone. A son état Solide est dur, il peut être mélangé à un gaz pour créer un matériau très léger. Le polystyrène sert d'isolant thermique ou acoustique, d'emballage (protection contre les chocs) ou de remplissage à faible densité (pour obtenir une flottabilité par exemple). Ce polymère thermoplastique peut se ramollir à la chaleur et peut être transformé en produits semi-finis tels que des films et des feuilles, ainsi qu'en une vaste gamme de produits finis.[17]



parmi les propriétés physique que possède le polystyrène , une température de transition vitreuse 95 °C, un Paramètre de solubilité δ 18,72 MPa (à 35 °C), et une Masse volumique de 1,05 g·cm⁻³. [16-19]

Sans aucun ajout, le polystyrène est solide à 20°C et pâteux à 120°C, la fusion s'opérant entre 150°C et 170°C. Le polystyrène est généralement inflammable et combustible, la dégradation commençant dès 350°C et l'auto-inflammation vers 490°C. D'une densité réelle de 1,03 à 1,05, le polystyrène est soluble dans les hydrocarbures chlorés et aromatiques.

On distingue trois types de polystyrènes : le polystyrène "cristal" (PS, non cristallin mais portant ce nom à cause de son aspect transparent), le polystyrène "choc" et le polystyrène expansé (PSE). [18]

1.7.2.Le polystyrène cristal :

Le polystyrène de base, appelé PS « cristal » pour son aspect transparent, est une matière dure et cassante, pouvant être colorée. Ses propriétés mécaniques et thermiques peuvent être modifiées par l'ajout de plastifiants pour en faire un polystyrène dit « choc ». C'est un matériau très facile à transformer, par injection d'un polymère ou b extrusion. D'une manière pratique, on le reconnaît à son côté cassant avec un blanchissement sur les zones de contraintes. La façon la plus simple de reconnaître un plastique est de le brûler pour observer la flamme, la fumée, et en sentir l'odeur ; ce qu'il vaut mieux éviter étant donné la toxicité des gaz lors de la combustion de certains plastiques. Le polystyrène est facilement reconnaissable à sa fumée noire et à son odeur caractéristique. On peut également le distinguer au bruit métallique qu'il produit en subissant un choc, par exemple en tombant sur une surface dure.[19]

Le polystyrène, outre son côté cassant, souffre aussi d'une faible résistance chimique et d'une faible résistance à la fissuration sous contrainte (ESCR). L'acétone le dissout très facilement, les corps gras le fragilisent rapidement.

Le procédé de fabrication, mettant en œuvre une suspension aqueuse, est encore utilisé pour obtenir des masses molaires élevées : en milieu aqueux inerte au diazote, en présence de plastifiant (fluidifiant, par exemple : huile minérale) et de catalyseur peroxydique (peroxyde de benzoyle et hydroperoxyde de tertio-butyle), le monomère, structuré sous forme de gouttelettes dans la suspension grâce à l'action d'un surfactant (polyalcool vinylique et phosphate tricalcique), polymérise sous forme de perles. A la fin, la polymérisation, en plusieurs étapes de 95°C à 120°C, atteint 99,95 %.

Le procédé masse continu consiste à effectuer la polymérisation - en plus du catalyseur et du plastifiant - en présence d'un diluant, l'éthylbenzène (0 à 15 % en masse, recyclé en fin de polymérisation), qui diminue la viscosité du milieu réactionnel et autorise un meilleur contrôle des températures (de 80°C à 170°C).

Le polystyrène est livré sous forme de billes de 0,2 à 0,3 mm de diamètre.

1.7.3. Le polystyrène choc :

Il est obtenu en ajoutant au milieu réactionnel de 2 % à 10 % de polybutadiène. Il possède une très bonne résistance aux chocs, mais il est non transparent. En présence de quantités plus importantes de butadiène, on obtient des copolymères styrène-butadiène (SBR), traités au chapitre caoutchoucs, élastomères et résines styréniques.

I.7.4. Le polystyrène expansé (PSE) :

Il est constitué à 98 % d'air. Il existe deux types de PSE : les polystyrènes expansés moulés (PSE-M) et les polystyrènes expansés extrudés (PSE-E).

I.7.5. Le polystyrène expansé moulé (PSE-M) :

Le polystyrène expansé moulé a été inventé en 1944 par Ray Mc Intire (1919-1996) alors qu'il travaillait pour Dow Chemical sur les caoutchoucs flexibles. Cette découverte fût le fruit du hasard : l'idée de départ était de copolymériser du styrène et de l'isobutène sous pression. Le styrène fut le seul à se polymériser et l'isobutène se vaporisa, s'immisçant dans la matrice du polymère. Commercialisé sous le nom de Syrofoam, ce matériau rigide de faible densité a d'abord été utilisé comme isolant thermique pour le bâtiment

Le polystyrène expansé est fabriqué à base de pétrole brut. Son processus de fabrication consiste à lier entre elles une multitude de billes par compression lors d'un moulage qui va emprisonner l'air sec immobile. Le polystyrène expansé est principalement utilisé en panneaux d'isolation intérieure et extérieure et en vrac pour les bétons allégés.[20]

I.7.6. Avantages et inconvénients du polystyrène expansé :

Les avantages les plus connus marqués pour le polystyrène expansé sont :

- bonne capacité d'isolation ;
- perméabilité à la vapeur d'eau ;
- matériau très léger ;
- résistance mécanique élevée ;
- facile à travailler ;
- économique.

Les propriétés suivantes sont considérées comme des inconvénients pour les polystyrènes expansés :[20]

- isolation acoustique médiocre ;
- longévité faible ;
- mode de fabrication polluant ;
- dégagement de gaz toxiques en cas d'incendie.

1.7.7.Le polystyrène expansé extrudé (PSE-E) :

Le polystyrène extrudé est un matériau isolant thermique utilisé dans le monde de la construction. Tout comme le polystyrène expansé, son grand concurrent, le polystyrène extrudé est composé de pétrole brut et d'une mousse uniforme. Il est obtenu à partir d'un mélange de polystyrène et de gaz, qui donne un matériau léger de couleur bleue, souvent appelé de son nom commercial Polyfoam. Il se présente sous forme de grandes plaques qui peuvent servir pour l'isolation des chapes et de l'extérieur, principalement.

1.7.8.Avantages et inconvénients du polystyrène extrudé :

Le polystyrène extrudé possède plusieurs avantages sur l'expansé, comme sa meilleure résistance à la compression et à l'humidité, sa légèreté ou encore son poids qui est de 30 à 40 kg/m³. De plus, cet isolant thermique résiste particulièrement bien aux chantiers en conditions extrêmes, ainsi qu'au froid et à la chaleur. Cependant, le polystyrène extrudé n'est pas sans inconvénients. Il est assez cher, ne résiste pas au feu, et souffre d'une très mauvaise isolation acoustique, ce qui exclut son utilisation dans cette optique.

1.7.9.Choix du matériau

Le choix du matériau dépendra des connaissances suivantes :

a. Son mode de transformation : le produit doit être adapté à la technique de mise en œuvre. Cette dernière fait passer le matériau granulé à l'état fondu pour ensuite lui donner les formes de l'objet fini. La science de l'écoulement, rhéologie, permet de connaître les propriétés d'aptitude à la mise

en œuvre en fonction de la température de travail et des sollicitations mécaniques que subit le produit.

b. *Son usage final* : selon les conditions d'usage de la pièce finie, on devra connaître.

- la résistance mécanique ;
- la résistance thermique ;
- la résistance aux agents de vieillissement ;
- la tenue aux agents corrosifs.

La connaissance des résistances physique, physico-chimique et mécanique est indispensable.

1.7.10. Elaboration des copolymères styréniques :

Un copolymère est une macromolécule qui renferme des motifs monomères de plusieurs sortes, issue de la copolymérisation d'au moins deux types de monomère, chimiquement différents, appelés comonomères. Il est donc formé d'au moins deux motifs de répétition. Le terme copolymère s'oppose à homopolymère.

L'intérêt des copolymères se trouve dans leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques qui sont intermédiaires avec celles obtenues sur les homopolymères correspondants. Les copolymères à enchaînement aléatoire, alterné et statistique sont des matériaux homogènes. Il en est différemment avec les copolymères séquencés (nommés aussi copolymères blocs) : du fait de leur structure hétérogène, il est possible d'observer au moins deux températures de transition vitreuse (T_g).

Lors de l'opération de polymérisation des monomères on peut s'apercevoir à la formation des entités différentes en structures, c'est la naissance des copolymères. Le procédé est plus élaboré qu'un mélange et les produits obtenus sont employés dans des applications plus techniques.

Les copolymères du type styrène-butadiène (SBC) permettent d'augmenter la résistance au choc en gardant la transparence. La teneur en butadiène est plus élevée que dans un PS choc et le mode de polymérisation est différent. Ces copolymères sont utilisés soit seuls, soit en mélange avec le polystyrène cristal. Ces mélanges PS cristal et SBC sont communs en extrusion.

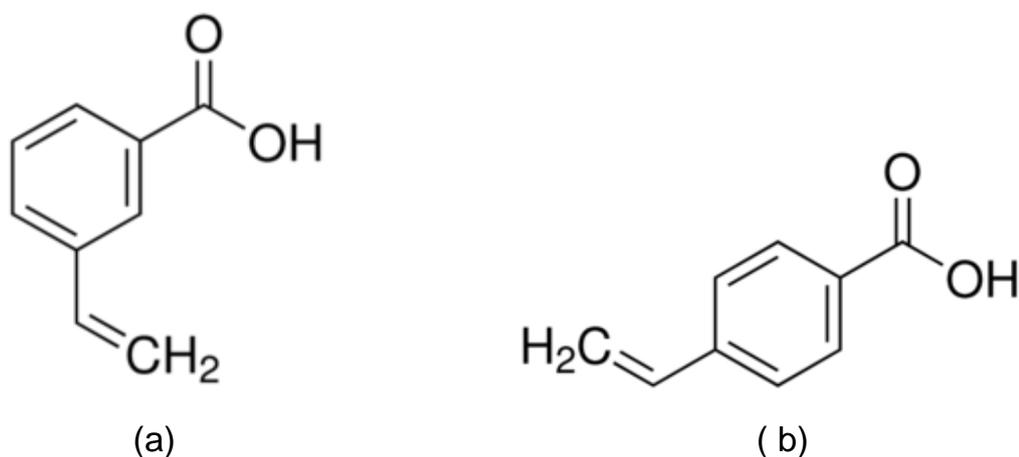
I.7.11. Les avantages des polymères styréniques :

Les termes "styréniques" et "polymères styréniques" sont utilisés pour désigner une famille de matières plastiques importantes qui utilisent du styrène comme constituant de base. Cette famille de produits offrent une large palette d'avantages à de nombreuses industries, Les fabricants utilisent des résines à base de styrène pour produire une large palette de produits usuels allant des tasses aux ustensiles de cuisine, aux meubles et équipements de salle de bain et de cuisine, aux fournitures hospitalières et scolaires, aux bateaux, aux équipements sportifs et de loisir, à l'électronique grand public, aux pièces d'automobiles et aux emballages légers et durables de toutes sortes, ils sont caractérisés par :

- légèreté, résistance à l'eau et excellentes caractéristiques d'isolation thermique
- dans les emballages alimentaires, ils offrent de hauts niveaux de protection contre le gaspillage
- rigidité, avec un bon rapport solidité/poids qui permet de faire des économies d'énergie en transport et offre une excellente rentabilité économique
- peuvent être imbrissables et transparents si nécessaire
- bonne isolation électrique
- facilité de traitement et de production dans une palette de couleurs attrayantes
- facilité de recyclage

II.1.Introduction :

Le vinyl benzaldéhyde noté VBA est un monomère issu de réactif principale chlorométhylmé styrène (CMS), il est préparé par la réaction de Sommelet. C'est un liquide huileux de couleur jaune pale, d'odeur axfixiante. Ce composé est stocké pour le conservé en abrit et a une température inferieur de 10 °C. C'est un aldéhyde aromatique de formule brute C₉H₈O. il est obtenue généralement sous forme un mélange en méta et para vinyl benzaldéhyde, la séparation de ce mélange est difficile, elle se faite généralement par une chromatographie haute performance.

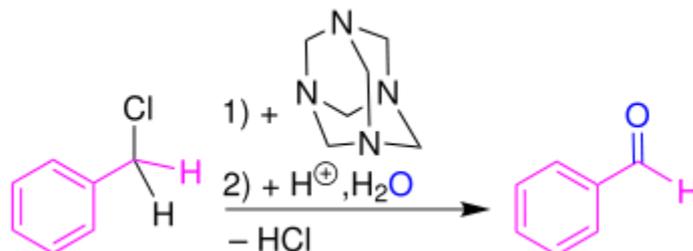


**Fig.9. structure développée : (a) méta-vinylbenzaldehyde
(b) para-vinylbenzaldehyde**

II.2.Réaction de Sommelet :

La réaction de Sommelet, découverte par Marcel Sommelet en 1913[21], est une réaction de chimie organique au cours de laquelle un halogénure de benzyle est converti en aldéhyde par l'action d'hexamine et d'eau[23][24].

La réaction de Sommelet s'est révélée très utile pour la préparation des aldéhydes à partir d'amines et d'halogénures. Elle permet la synthèse de différentes espèces de composés aromatiques hétérocycliques, ainsi que de quelques aldéhydes et amines aliphatiques.[25]



II.3.Synthèse du monomère : m,p-Vinylbenzaldehyde (VBA) :

Mode opératoire :

Suivant la méthode de Sommelet, 0.3 mole de Chlorométhylstyrène (CMS) fraîchement distillé sont placés dans un bicol de 500 ml équipé d'un réfrigérant. On ajoute 0.6 mole d'Hexaméthyltétramine (HMTA). On verse dans le mélange 125 ml d'acide acétique glacial, et 125 ml d'eau avec quelques traces d'antioxydant (2,6 ditertiobutylcathécol). Le mélange est maintenu à reflux à 100 °C pendant deux heures sous forte agitation. On ajoute ensuite 100 ml de HCl concentré et on continue à chauffer à reflux pendant encore 15 min. La phase organique extraite à l'éther est lavée plusieurs fois avec une solution de Na₂CO₃ à 10 % et avec de l'eau jusqu'à pH neutre. La phase organique neutre est ensuite séchée sur Na₂SO₄ anhydre pour éliminer les traces d'eau. Après élimination de l'éther au rotavapor, on récupère une huile de VBA.

Le rendement de cette synthèse est un peu faible ne dépasse pas les 40 % théoriquement , nous avons obtenu un volume de 5.7 ml (soit 31% en rendement).[26]

Nous avons obtenus une huile jaunâtre, d'odeur fixée et axfixiante apparue comme celle des aldéhydes aromatiques. Le huile est ensuite récupérée et conservé à l'abrit sous température de 10°C.

II.4.Caractérisation du monomère :m,p-Vinylbenzaldehyde (VBA)

II.4.1.Caractérisation par spectroscopie Infrarouge :

Nous avons réalisé un spectre infrarouge d'huile obtenue, le spectre est enregistré sur un appareil Spectrophotomètre Infrarouge- PERKINELMER INSTRUMENTS Analyst 400 / Flamme.

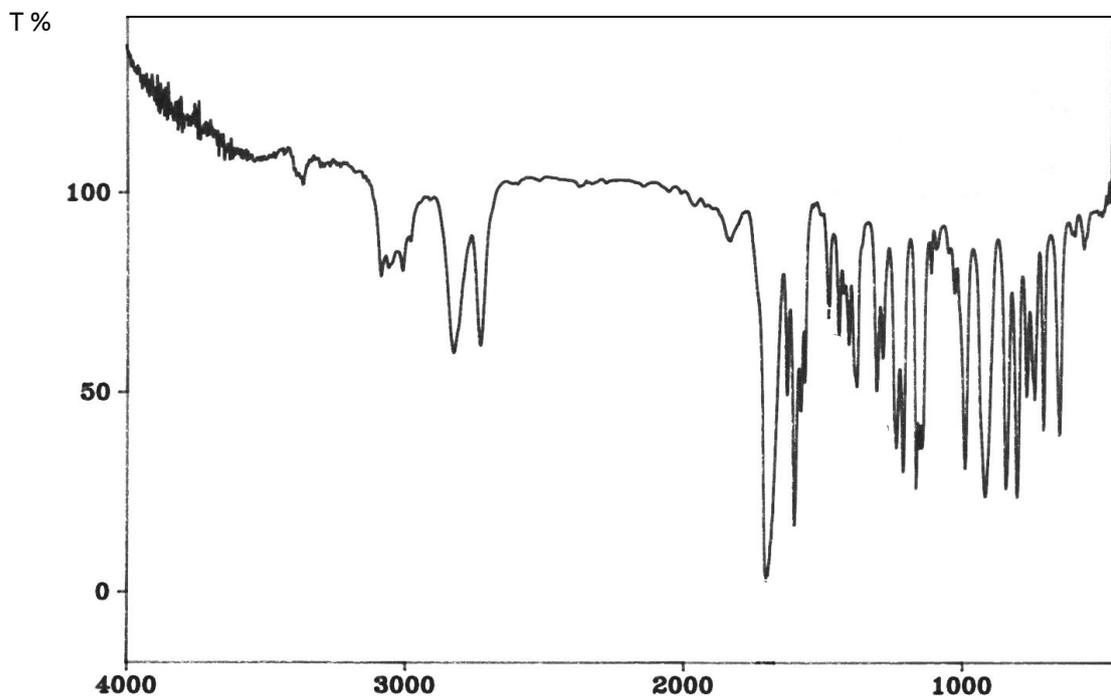


Fig-10- Spectre IR (FTIR) du VBA.

Identification des principales bandes spectroscopiques :

L'analyse par spectroscopie infrarouge de notre produits à montrer les intensités caractéristiques suivantes :

Attribution de la bande	Fréquence γ en Cm^{-1}
$\nu_{\text{C-H}}$ (arom)	3074
$\nu_{\text{C-H}}$ (aldéhyde)	2900 et 820
$\nu_{\text{C=O}}$ (carbonyl)	1707.1
$\nu_{\text{CH=CH}}$ (arom)	1602.9
$\gamma_{\text{CH=CH}}$ (vinyl)	989 et 918

II.4.2.Caractérisation par spectroscopie Raman (RMN ^1H) :

L'étude spectroscopique par résonance magnétique nucléaire RMN de notre produit confirme la structure présentée.le spectre RMN ^1H est enregistré sur un appareil *Spectromètre* RMN 300 Mhz Bruker (RMN ^1H) traité dans le CDCl_3/TMS .

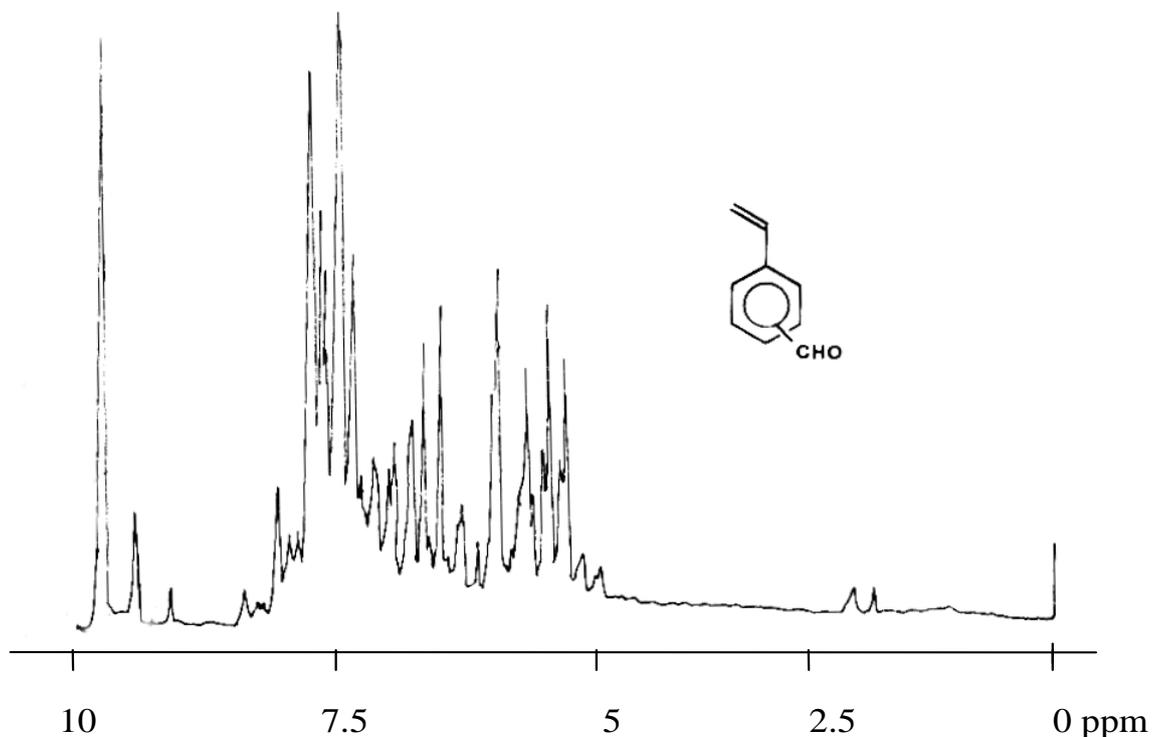


Fig-11- Spectre RMN ^1H du VBA monomère dans le CDCl_3/TMS [33]

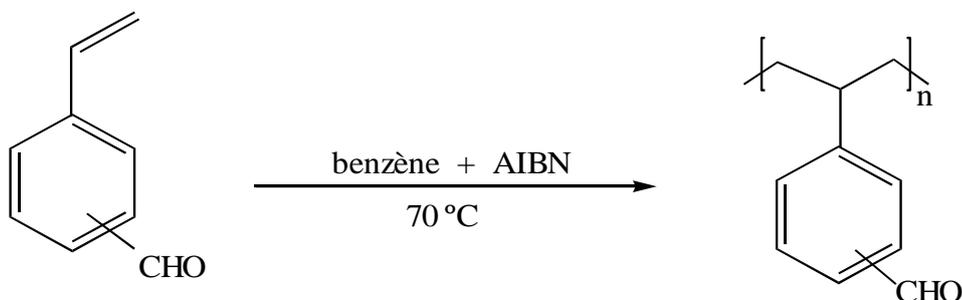
Identification des principaux déplacements spectroscopiques

Les signaux observés correspondant parfaitement à la structure proposée, on note les déplacements chimiques caractéristiques suivants :

Attribution	Déplacement(δ en ppm)	Nombre H
δ CH ₂ -	5.0 – 5.9 ppm	2H
δ CH-	7 – 7.8 ppm	1H
δ H (arom)	7.0 – 8.5 ppm	4H
δ CHO-	10.0 – 10.5 ppm	1H

II.5.Synthèse du polymère : poly- m,p-Vinylbenzaldehyde (PVBA) :

Nous essayons de polymériser notre monomère afin d'obtenir le poly-m,p-Vinylbenzaldehyde (PVBA) selon le schéma réactionnel suivant :



a. Mode opératoire :

Le solvant de polymérisation choisi est le benzène pur. On prend 02 g (soit 02 ml) de VBA avec 02 ml de benzène pur. On verse la solution dans un tube à bouchon (jupe) rabatteur, en présence de 1 % d'AIBN (l'asobis iso butyro nitrile).

On fait barboter de l'azote liquide environ 10 mn, en ferme bien le tube puis on le place dans un bain d'huile équipé d'un homogénéateur de température et d'un thermomètre porté à 70 °C pendant 15 heures. On fait précipiter ensuite le polymère dans du chloroforme puis on le recristallise dans le méthanol absolu plusieurs fois. Le produit est porté à sécher à une température de 25 °C jusqu'à une masse constante. On obtient un taux de conversion de 50-60 %.

Les polymères obtenus sont des solides blanc très solubles dans divers solvant (THF ou Chlorure de méthylène).

II.6. Caractérisation du polymère : poly- m,p-Vinylbenzaldehyde (PVBA)

II.6.1. Caractérisation par spectroscopie Raman (RMN1H) :

La caractérisation spectroscopique du polymère est réalisée par l'étude du spectre RMN1H. Les signaux observés correspondant parfaitement à la structure de polymère, on note les déplacements chimiques caractéristiques suivants :

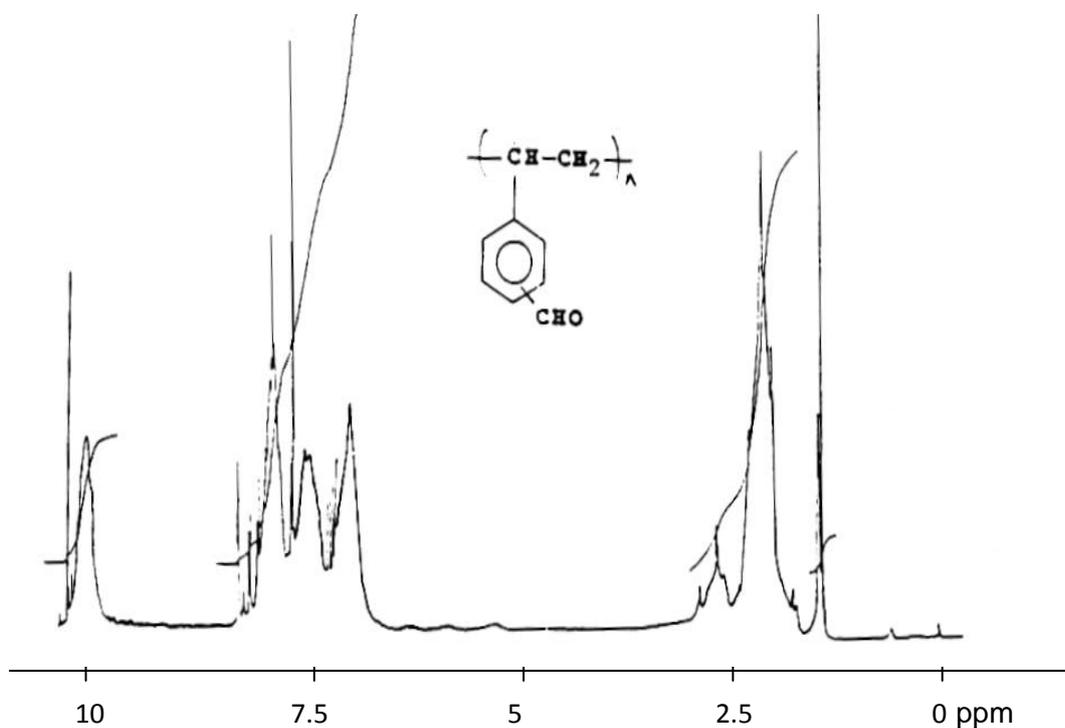


Fig-12- Spectre RMN H¹ du Poly-VBA dans le CDCl₃/TMS

Attribution	Déplacement(δ en ppm)	Nombre H
δ -CH ₂ -	2.0 – 2.5 ppm	2H
δ -CH-	2.5 – 3.1 ppm	1H
δ -H (arom)	7.0 – 8.5 ppm	4H
δ -CH- aldéhyde	10.0 – 10.5 ppm	1H

II.7.Activation de polymère :

Un copolymère est un polymère issu de la polymérisation d'au moins deux types de monomère, chimiquement différents, appelés comonomères. Il est donc formé d'au moins deux motifs de répétition. Le terme copolymère s'oppose à homopolymère. La copolymérisation est une polymérisation permettant l'incorporation des unités constitutives de deux ou plusieurs monomères A, B, C... dans une même chaîne macromoléculaire.

L'intérêt des copolymères se trouve dans leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques qui sont intermédiaires avec celles obtenues sur les homopolymères correspondants. Les copolymères à enchaînement aléatoire, alterné et statistique sont des matériaux homogènes. Il en est différemment avec les copolymères séquencés (nommés aussi copolymères *blocs*) : du fait de leur structure hétérogène, il est possible d'observer au moins deux températures de transition vitreuse (T_g).

Soient deux monomères, que nous appellerons A et B. A et B peuvent servir à faire un copolymère de différentes façons :

- Quand les deux monomères alternent sur la chaîne, le polymère est appelé *copolymère alterné*.



Copolymère alterné

- Quand les deux monomères se suivent dans n'importe quel ordre, le polymère est dit copolymère statistique:



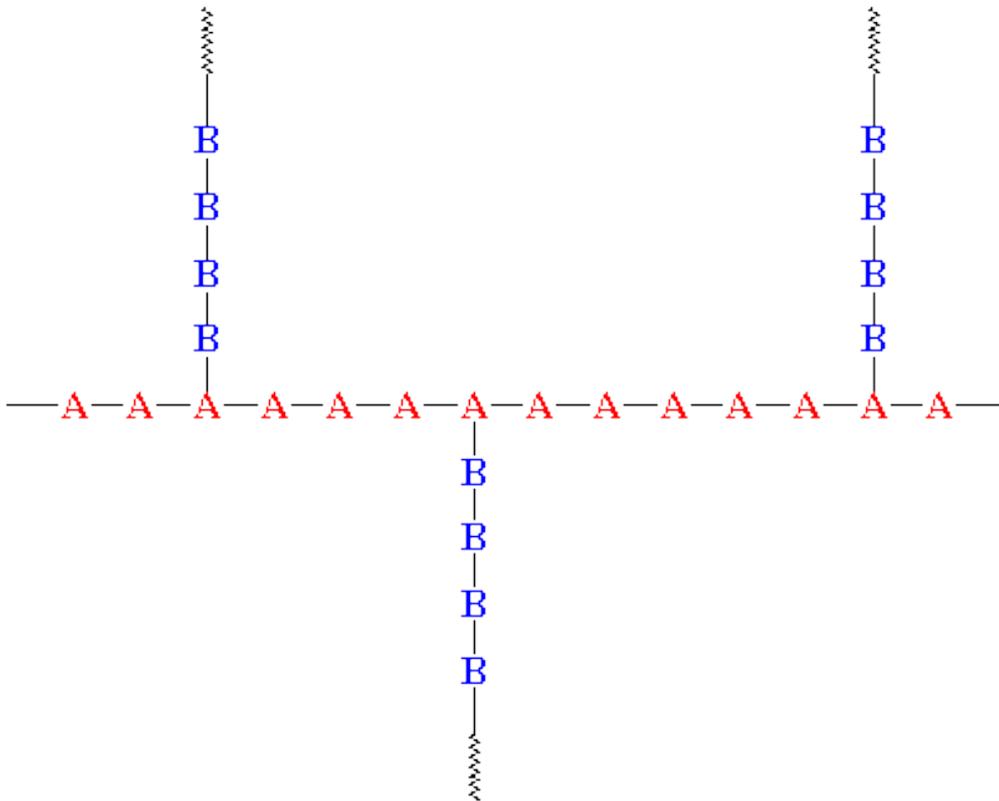
Copolymère statistique

Dans un copolymère bloc, les monomères identiques sont groupés. Un copolymère bloc peut être considéré comme deux homopolymères réunis par leurs extrémités:



Copolymère bloc

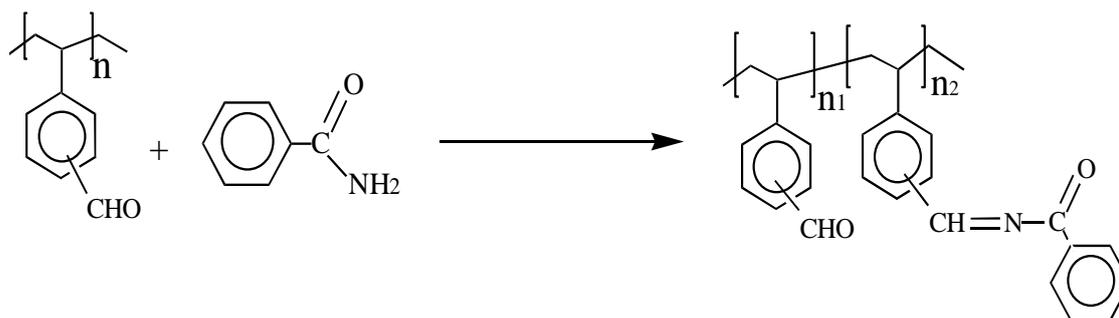
Quand les chaînes de polymère B sont greffées sur une chaîne de polymère A, on a un *copolymère greffé*.



Copolymère greffé

On note que le polystyrène choc (HIPS: High Impact Polystyrene) cité dans le premier chapitre est un type de copolymère greffé. C'est une chaîne principale de polystyrène avec des chaînes de polybutadiène greffées dessus. Le polystyrène donne au matériau sa résistance, et les chaînes de polybutadiène (qui est un caoutchouc) lui donnent sa ténacité, c'est-à-dire le rendent moins fragile.

II.8.Modification du PVBA (m,p) par le Benzamide :



a) Mode opératoire

On condense le polymère du vinyle benzaldéhyde avec le benzamide pur mole à mole dans les mêmes conditions que dans le cas du monomère, le solvant utilisé dans ce cas est le THF anhydre au lieu du benzène à cause de l'insolubilité de polymère. Le solide obtenu à la fin de la réaction est dissout dans le chloroforme suivi de plusieurs (dissolution - précipitation) dans le méthanol.

b) Caractérisation du polymère modifié :

Pour la DSC, on utilise des creusets en Aluminium a une vitesse de chauffe de 10 °C/min, une durée d'expérimentation de 30 min et une masse de 20 mg.

- Thermogramme du poly-VBA modifié

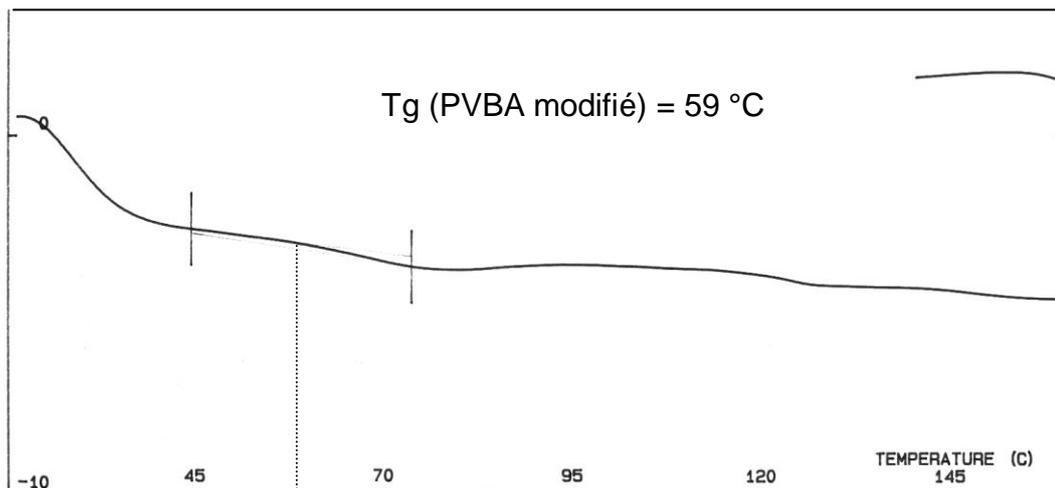


Fig-13- Spectre DSC du PVBA modifié

- Thermogramme de poly-VBA

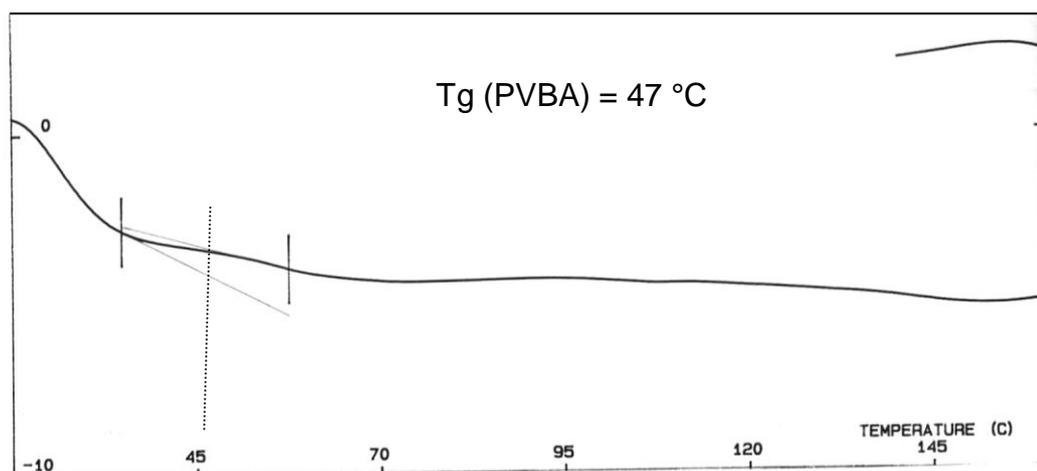


Fig-14- Spectre DSC du PVBA

D'après ces deux spectres, il est remarquable que le polymère soit bien modifié par le benzamide. Il possède une température de transition vitreuse très différente que celle du polymère. [27]

III.1. Propriétés du polymère modifié :

Nous essayons dans cette partie de montrer l'importance que porte la notion de l'activation de polymère par modification ou greffage d'une substance naturelle ou synthétique sur la matrice principale de polymère en question.

Le domaine thérapeutique utilise les polymères comme matrice de greffage, on fixe une substance dite principe actif ou bien cette substance contient un principe actif dans sa structure. Ce principe actif est greffé plusieurs fois dans la chaîne de matrice polymère. D'autre parts ces copolymères sont connus par une solubilité délicate dans les solvants usuelles spécialement l'eau. Cette insolubilité provoque une nouvelle notion dans le domaine médicale appelée libération retardée du principe actif.[28]

Dans le domaine de la médication, il est important de connaître la définition du médicament ou encore le rapport bénéfice-risque d'un médicament. Avant de prendre un médicament, il est indispensable de connaître sa composition, notamment pour éviter les allergies : principe actif et excipient.

III.2. Principe actif d'un composant à l'effet thérapeutique

Tous les médicaments, y compris les médicaments homéopathiques et les médicaments à base de plantes, possèdent un principe actif et un excipient. Le principe actif, aussi appelé substance active, est le ou les composants qui vont avoir un effet thérapeutique. Il est présent en très faible quantité dans le médicament.[29]

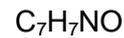
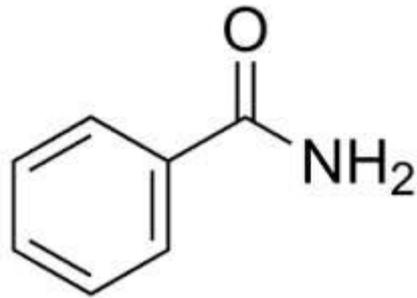
Le principe actif peut être composé :

- ❖ d'une substance chimique,
- ❖ d'un ensemble de substances chimiques,
- ❖ d'une substance naturelle :
 - minérale,
 - animale
 - à base de plantes

Pour permettre la fabrication d'un médicament en grande quantité, la molécule active est copiée en laboratoire : elle devienne un principe actif. Afin de permettre un dosage précis lors de la création du médicament, une fois le principe actif disponible, les laboratoires pharmaceutiques font déterminer la meilleure forme galénique à donner au médicament et procéder à[30] :

- ❖ sa création,
- ❖ ses tests,
- ❖ sa demande de mise sur le marché,
- ❖ sa commercialisation.

La diffusion du principe actif (quantité et temps de diffusion) dans l'organe ciblé fait un intérêt majeure de plusieurs travaux. Nous essayons par la suite de montrer la diffusivité de notre principe actif benzamide apartir de polymère, nous essayons d'étudier la quantité en matière de benzamide libérée ceci entraine la notion de dose admissible qui ne provoque pas des intoxications sur l'organe ciblé.[31]

III.3. Analyse spectroscopique du principe actif benzamide :**III.4. Spectre Infra-rouge de la benzamide :**

Nous avons enregistré le spectre infrarouge de la pastille de la molécule de benzamide, après dispersion de 5% dans le KBr. Les principales bandes sont les suivantes :

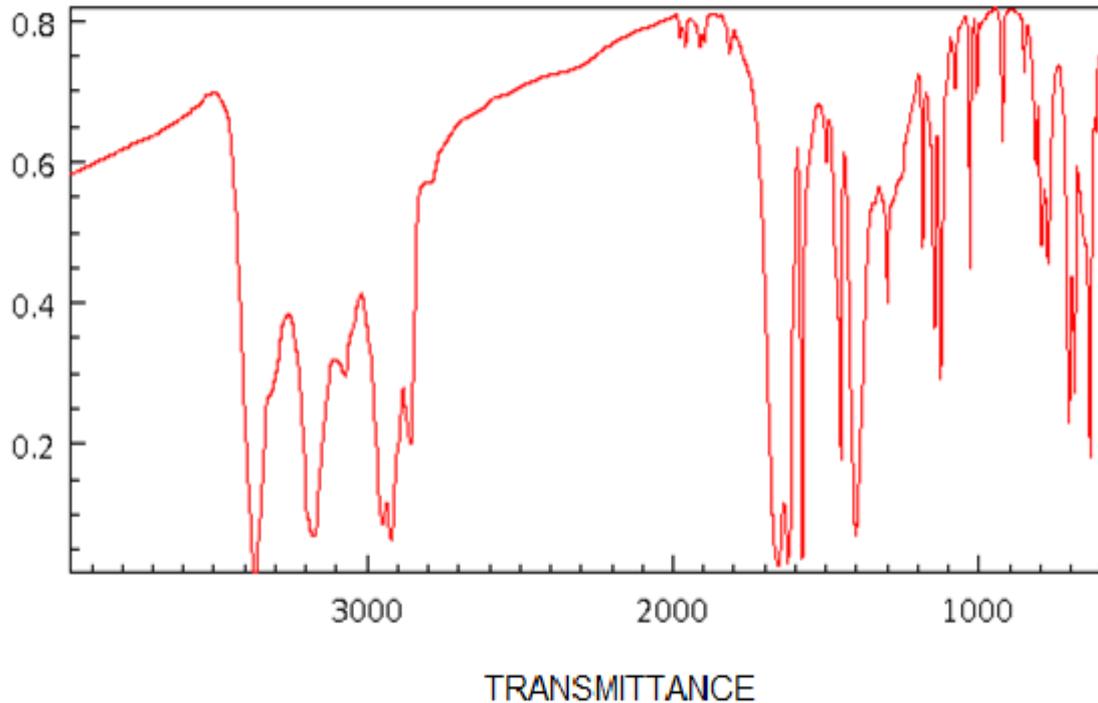


Fig -15- spectre infra-rouge de la benzamide

Attribution de la bande	Intensité	Fréquence γ en Cm^{-1}
N-H	Elongation forte	3480 cm^{-1}
C=O	Elongation forte	1670 cm^{-1}
$\nu\text{C}=\text{C}$	aromatique	1620 cm^{-1}
$\nu\text{C}-\text{H}$	aromatique	3160 cm^{-1}

III.5. Spectre Uv-Visible de la benzamide :

Le maximum d'absorption de la molécule de benzamide est marqué vers 230 nm

Selon le spectre suivant :

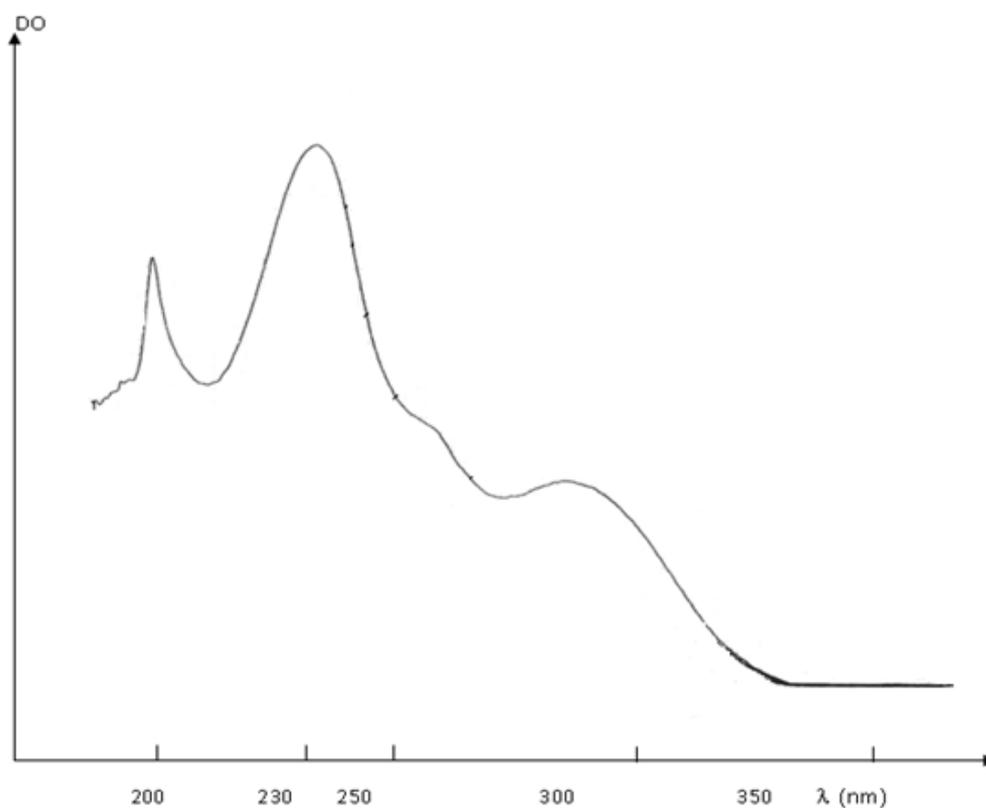


Fig-16- Evolution de l'Uv-Visible de la benzamide

III.6. Le système à gonflement

Le principe actif est dissous ou dispersé au sein de la matrice polymère [32] sans être capable d'en sortir. Avec l'entrée du solvant, le polymère solide à l'état vitreux, gonfle. [33.34] La température de transition vitreuse diminuant, le polymère passe à l'état caoutchouteux pour ressembler à un gel. Il se crée ainsi un front de séparation gel – solide qui progresse vers le centre du système [35]. Avec la relaxation macromoléculaire associée à la transition à l'état caoutchouteux, le principe actif est alors capable de diffuser vers l'extérieur [36]. Le système à gonflement est particulièrement intéressant pour la libération de protéines parce qu'il est le seul type à laisser diffuser ces molécules de masse molaire élevée, grâce aux canaux de fluide présents dans la matrice à l'état de gel [37]. Le système à gonflement typique est l'hydrogel, polymère très hydrophile, qui absorbe le solvant en grande quantité.

La diffusion du principe actif dans la phase caoutchouteuse est généralement de type fickien lorsque le système a atteint son équilibre de gonflement (gonflement limité). Cependant, si cet équilibre n'est pas atteint (gonflement continu), la diffusion est de type anormal, voire même de type cas II (cinétique d'ordre zéro) quand le front de séparation avance à une vitesse constante [38]. Quel que soit le type de diffusion, la vitesse de libération du principe actif est proportionnelle à celle de la pénétration du solvant dans la matrice polymère [39]. À la différence des systèmes de libération contrôlée par diffusion, le système à gonflement a l'avantage de donner un type de libération indépendant des propriétés du principe actif. Il n'est pas nécessaire ainsi, d'établir une nouvelle formulation pour un principe actif ayant des propriétés différentes [39]. Le système à gonflement peut tout de même être considéré comme un système matriciel particulier [40].

III.7.Libération de principe actif :

Aux cours de toutes nos expériences (à une température environ 37 °C) nous avons gardé pratiquement le même protocole opératoire. La concentration de la solution devrait être identique en tout point de la solution, cela permettra d'avoir des prises d'essai homogènes pendant la manipulation.

Le pH du milieu a une grande influence sur la vitesse d'hydrolyse, il a un effet sur le taux de libération de la substance active, des solutions de pH tampons ont été préparés afin d'obtenir plusieurs zones de pH acides. On s'intéresse à un pH proche d'estomac (entre 3 et 3.7)

La libération du benzamide en milieu acide à partir de polymère modifié a été suivie par l'intermédiaire d'un spectrophotomètre UV-Visible PERKIN-ELMER 550S. Le mécanisme d'hydrolyse des imides styréniques s'écrit comme dans la figure qui suite : [40]

On forme ainsi dans le milieu d'étude des cations ammonium. Ces cations organiques sont transformés en amide libéré à la neutralisation. L'analyse par spectroscopie Infrarouge des substances libérées après hydrolyse et extraction dans des solvants organiques révèle la présence de bande d'absorption vers 3480 cm^{-1} relative à la fonction amide. L'analyse infirme la participation du groupement carbonyle au mécanisme d'hydrolyse. L'appareil utilisé est calibré préalablement à la longueur d'onde λ_{max} de la molécule libérée.

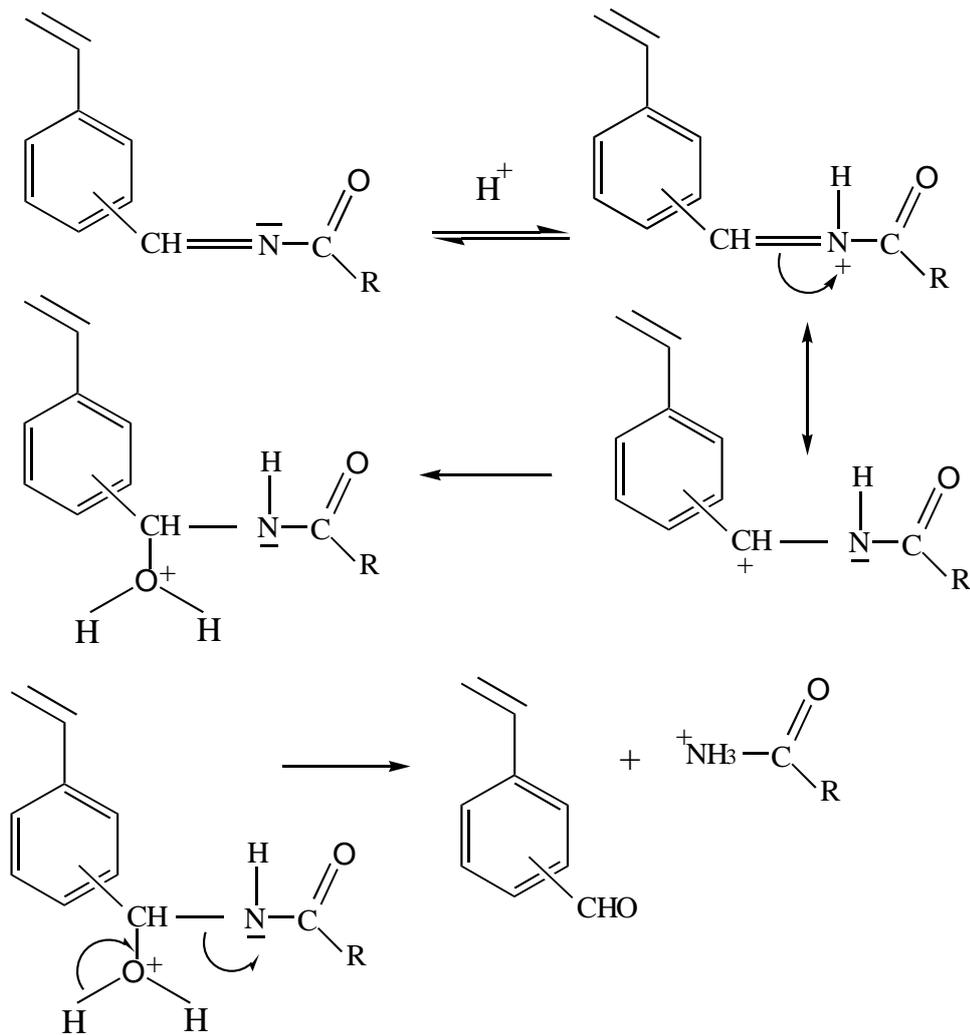


Fig-17- mécanisme de libération de benzamide .

III.8. Calcul de coefficient d'absorption moléculaire :

Nous utilisons la loi de Beer-Lambert pour calculer le coefficient d'absorption moléculaire dit aussi coefficient d'extinction moléculaire de la benzamide. Cette loi énonce de réalisé plusieurs dilutions de notre matières et de lire les absorptions dans une longueur d'onde vers 230 nm correspond au maximum d'absorption de la benzamide dans le domaine ultra-violet visible.

Les résultats de l'absorption en fonction des concentrations permis de tracer la linéarisation, ou la pente correspond a la valeur de coefficient d'absorption moléculaire elle est de la valeur de $7301.32 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$.

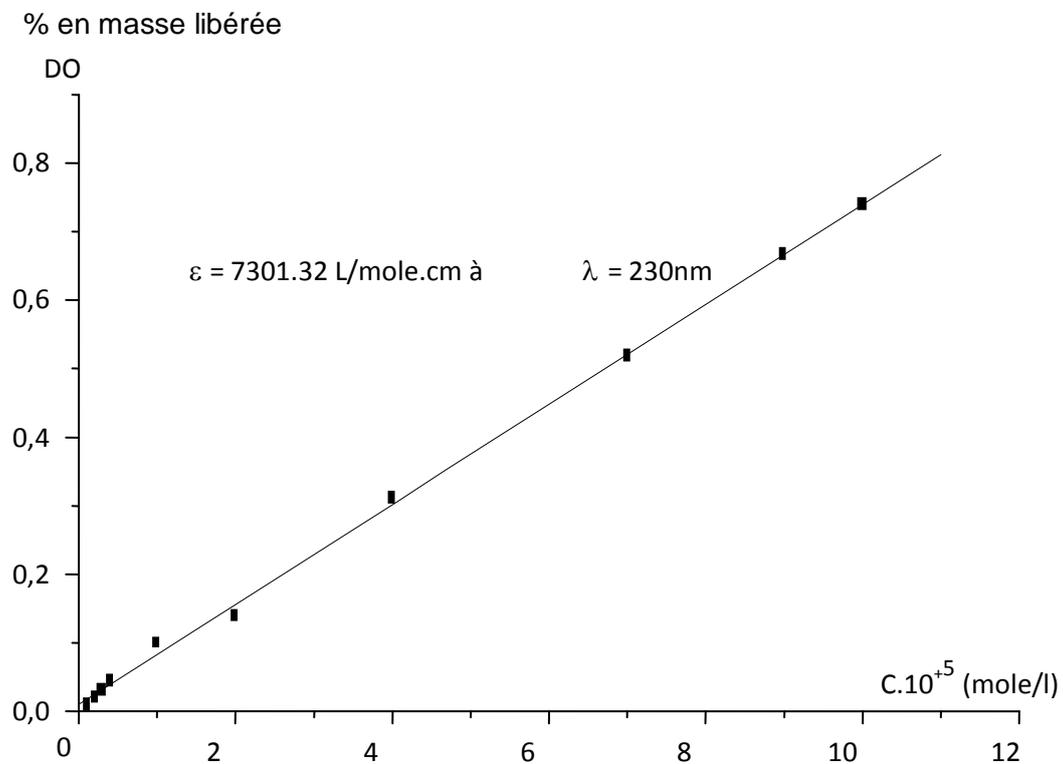


Fig.-18- Calcul du coefficient d'adsorption moléculaire

De la benzamide à pH =3.5 et T = 37 °C

Nous essayons de calculé le pourcentage en masse de la benzamide libéré en fonction du temps dans les conditions suivantes :

- La température de milieu de libération est 37°C correspond à la température de corps humain.
- La libération est effectuée à pH constant d'une solution tampons, le pH pris est celle de l'estomac pH= 3.5.

La courbe de la libération de benzamide est une courbe de maximum qui ne dépasse pas les 25% en masse de benzamide dispersée initialement, cette libération suivie une vitesse lente, on note le maximum de libération dure presque 1heure et demi.

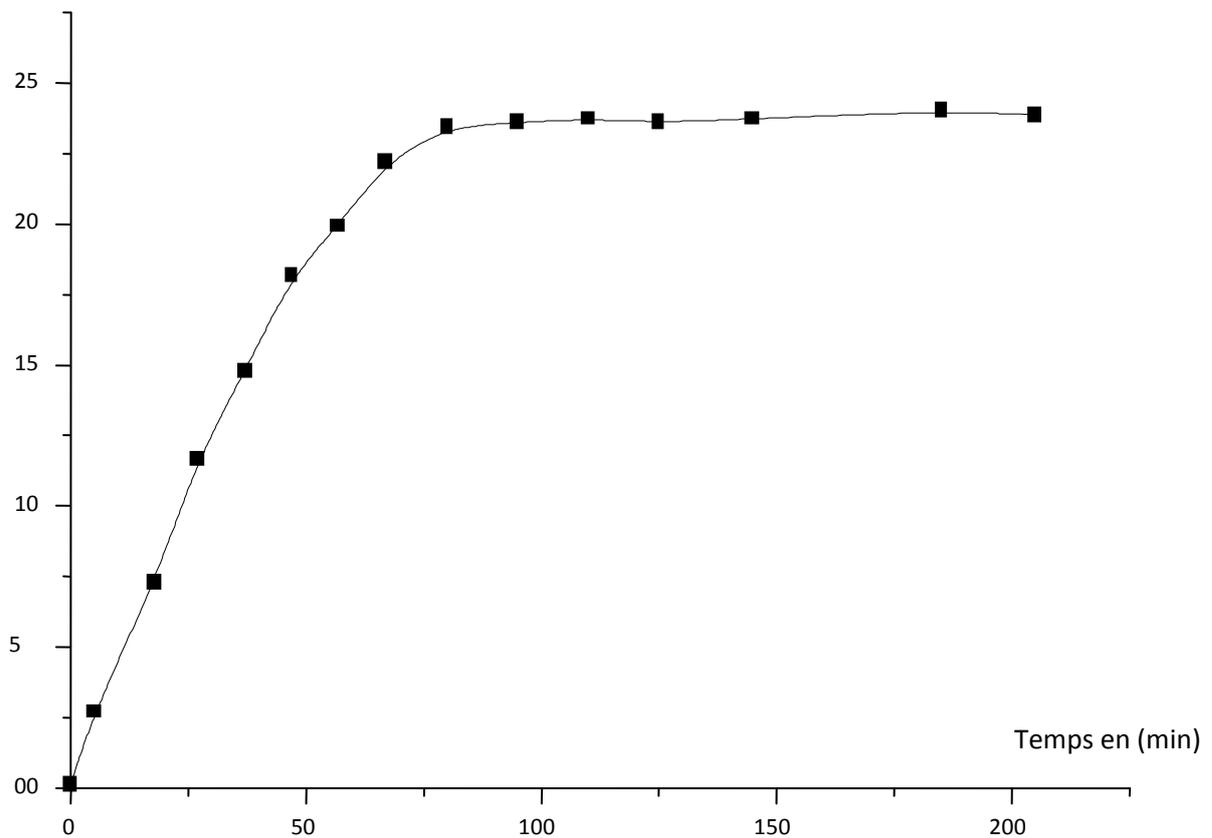


Fig-19- Libération du benzamide à PH=3.5 et à T=37°C

Spectre représentant le phénomène de diffusion

La figure suivante montre l'évolution de la diffusion de la quantité transférée du benzamide en fonction du temps dans la solution tamponnée à pH=3.5. D'après les différents spectres UV-Visible présentés, l'allure des courbes reste la même, donc la substance diffusante dans tous les cas est bien du benzamide. D'autres part la quantité de matière diffusante augmente aussi avec le temps (les densités optiques correspondants aux temps des prélèvements ont été mesurées à $\lambda_{\max} = 230$ nm qui est la longueur d'onde caractéristique du benzamide).

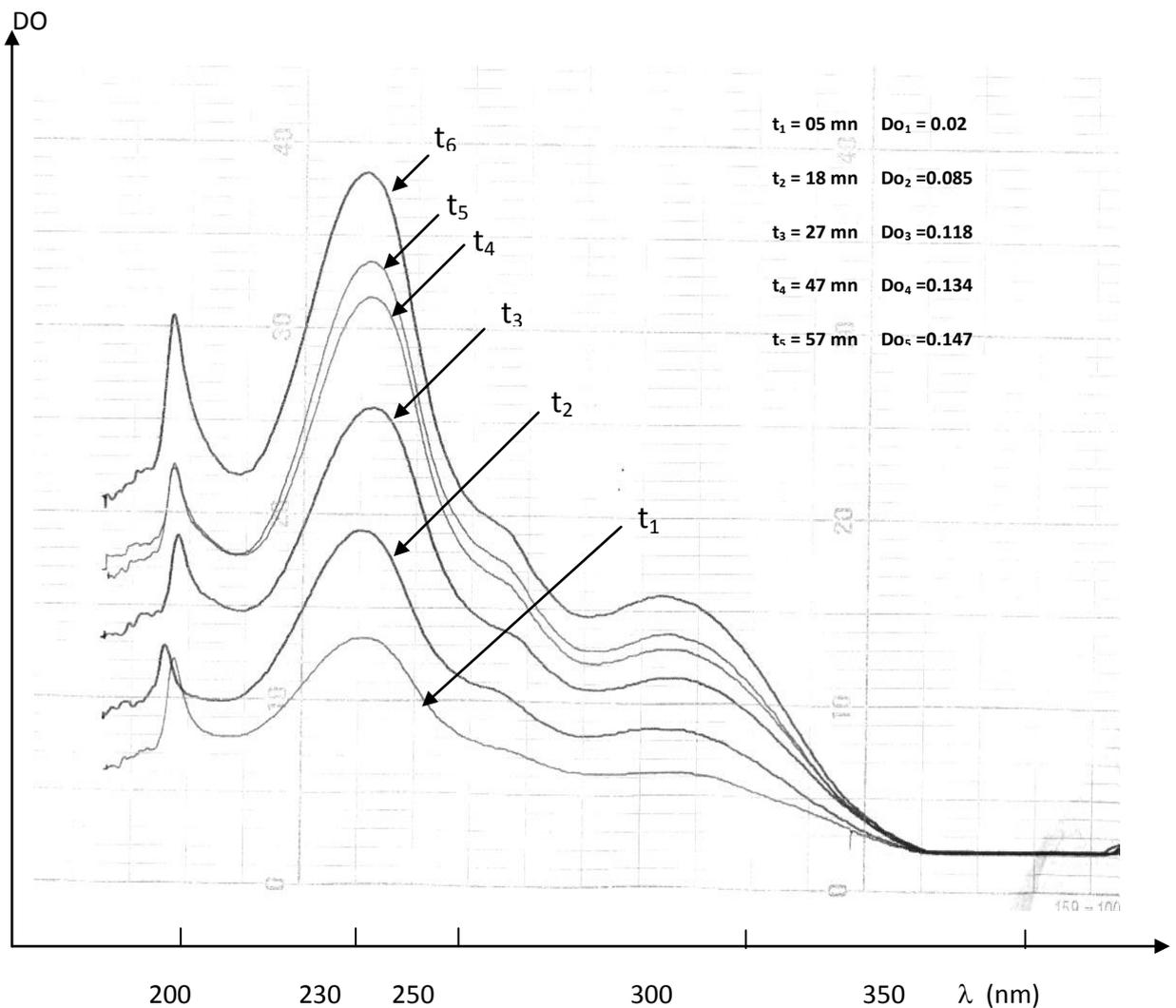


Fig-20- Phénomène de diffusion du principe actif a partir de polymère à pH=3.5 et 37°C.

La diffusion du principe actif dans le milieu est caractérisées par trois zones essentielles .dans les premiers temps sa commence très rapide avec une pente élevée ,ceci expliquée l'importance de la vitesse de diffusion ou la majorité du principe actif sera dispersée .les temps intermédiaires sont caractérisés par une faiblesse dans la capacité de libération ,la on note une régression dans les taux de principe actif libéré .la dernière zone s'explique par la constance dans le phénomène de libération .on peut l'appeler la limite de libération .

Le tableau suivant englobe tous les périodes de libération avec les densités optiques marquées pour les quantités du principe actif libéré.

La diffusion		Le temps (mn)	
DO ₀	0	T ₀	0
DO ₁	0.02	T ₁	05
DO ₂	0,085	T ₂	18
DO ₃	0,118	T ₃	27
DO ₄	0,134	T ₄	47
DO ₅	0,147	T ₅	67
DO ₆	0.148	T ₆	125

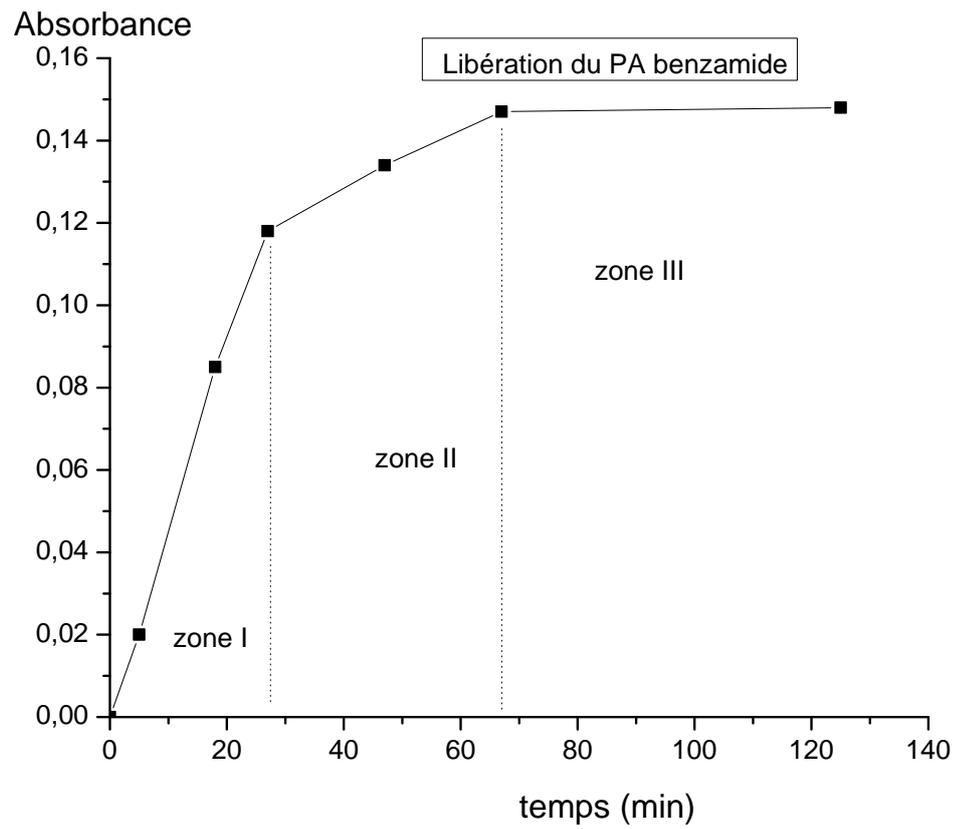


Fig-21- La courbe des densités optiques en fonction du temps de libération

Conclusions :

D'après l'étude de la libération de benzamide considéré comme principe actif dispersé dans une matrice polymère le poly VBA, on considère les résultats suivants :

- ❖ L'espèce libérée dans la solution est bien la benzamide, ceci illustre dans les spectres de la libération qui ont la même allure et le même maximum d'absorption vers les 230 nm.
- ❖ La vitesse de libération de benzamide à partir de polymère est une réaction lente.
- ❖ La libération s'arrête après les 125 minutes, ceci révèle c'est que la libération atteint son maximum.
- ❖ Le taux maximum de libération reste faible, qui correspond à une dose admissible non toxique.
- ❖ La libération du benzamide à partir de poly-VBA commence rapide et devient faible jusqu'à ce qu'elle s'arrête.