REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En chimie

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Par :

Bengaga Kaouthar
Saidi Kheira

Thème :

Étude des propriétés de mélanges polymérique à base d'amidon partiellement hydrolysé

Soutenu publiquement le : ** /07 /2021, Devant le jury composé de :

Mme Euldji Amel	MAA	Université de Médéa	Présidente
Mr Abiza Amirouche	MAA	Université de Médéa	examinateur
Mr Ouazib Farid	MAA	Université de Médéa	Encadreur

Année universitaire : 2020/2021



Remerciement

Nous tenons à remercier le bon ***Dieu*** *qui nous a éclairé le chemin de la science et la connaissance et qui nous a aidé à terminer ce modeste travail.*

Nous adressons également nos remerciements et notre reconnaissance à notre encadreur ***Dr. OUAZIB*** *pour tous les conseils et les informations précieuses qu'il nous a fournis qui ont contribué à enrichir le sujet de notre étude.*

Nous tenons à remercier les membres du jury ***Mme Euldji*** *et* ***Mr Abiza*** *d'avoir accepté d'examiner notre travail.*

Nous tenons à remercier ***Melle Samia*** *du LSMTM de la fac de chimie USTHB pour les analyses FTIR, les membres du CETIM pour L'ATG.*

Et finalement nous remercions tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Des larmes de joies se sont mêlées à mon diplôme et ma tristesse adieu mes proches en un clin d'œil.

*Nos jours sont passés. Aujourd'hui, nous récoltons notre récolte et disons a**Dieu** à nos proches et à la place que nous avons sécurisées. Hier on s'est rencontré, Aujourd'hui on s'est séparés, mais notre joie à l'obtention de notre diplôme nous fait oublier notre peine .*

Je dédie mon diplôme à celui qui a parrainé mes pas et renforcé ma détermination.

*A lame pur qui est parti trop tôt sous , mon père **ABD ERREZAK BENGAGA** que Dieu lui fasse miséricorde (décédé le 27/03/2016)*

*A celle qui m'appris la tendresse et m'a comblé de sa générosité et de ses prières ma chère mère **BOUTALEB KHEIRA**.*

*A mes frères **MAHIEDDINE ,HAMZA ,FAROUK**.*

*A ma seule sœur **WISSEM** qui m'a encouragé à mes études. La plus*

*proche dans mes moments de détresse et de tristresse. Sans oublier ses enfants **MARIA ,NASSIM**.*

*A ma Chère cousine**IKRAM***

*A mon binome **KHEIRA***

A toute la promotion de chimie macromoléculaire.



Kaouthar

Dédicace

Je tiens à dédier modeste travail :

A Dieu, qui m'a donné la force, la santé de réaliser ce travail

A mes très chers parents, à qui je dois mon existence

et ma réussite, je leur souhaite une longue et heureuse

vie pleine de santé.

A mes frères

MOHAMED , ABD ELGHANI , YOUNES

A mes sœurs

DOAA , FATIMA et IMEN

A toute ma famille et mes collègues

A mes amis

DJAMILA , FADILA, KHAOULA, SARA , SAIDA

pour notre amitié et tous les bons moments passés ensemble

A ma très chère copine ***KAOUTHAR***



Kheira

Résumé :

L'objectif de ce travail est la préparation de biomatériaux polymériques élaborés à partir des mélanges de polymères hydrosolubles l'un naturel et l'autre synthétique à savoir Amidon/ PVP et Amidon/ HPMC.

Nos travaux ont donc porté sur l'étude d'interaction entre les deux paires de polymères par l'analyse spectroscopique infrarouge FTIR et par ATG, les films obtenus étaient homogènes et transparents dans le cas de l'Amidon/ HPMC et plus au moins opaques pour le mélange Amidon/ PVP, les résultats obtenus montrent que les interactions entre les deux polymères sont plus intenses dans les fractions très riche en amidon.

Mots clés : PVP, HPMC, Amidon, mélange de polymères.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو إعداد مواد حيوية متعددة العناصر مصنوعة من بوليمرات قابلة للذوبان في الماء أحدها طبيعي و الآخر اصطناعي نشاء/بولي فينيل بيروليدون و نشاء /هيدروكسي بروبيل ميثيل سيليلوز.

لذلك فقد ركز عملنا على دراسة التفاعل بين الزوجين من البوليمرات عن طريق التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء والتحليل الوزني حراري ، الأفلام التي تم الحصول عليها متجانسة وشفافة في حالة نشاء/هيدروكسي بروبيل ميثيل سيليلوز لى حد ما غامضة لمزيج نشاء/بولي فينيل بيروليدون، تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن التفاعلات بين البوليمرين تكون أكثر كثافة في الكسور الغنية بالنشاء.

الكلمات المفتاحية : بولي فينيل بيروليدون ،هيدروكسي بروبيل ميثيل سيليلوز ،النشاء.،خليط بوليميري.

Abstract

The aim of this work is the preparation of biomaterials based on the blends of water soluble polymers as PVP and HPMC with starch.

For this purpose, we used the solution cast technique for the elaboration of these film based biomaterials, biomaterials were characterized by FTIR spectroscopy and thermogravimetry the obtained results suggested that interactions were stronger in the fractions riche in starch.

Keywords: PVP, HPMC, starch, polymer blends.

Liste des Abréviations et Symboles

PHA : Polyhydroxyalcanoate

PHB : Polyhydroxybutyrate

ADEME : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

ADN : Acide désoxyribonucléique

AGU : Anhydroglucopyranose

PVP : Polyvinylpyrrolidone

Tg : Température de transition vitreuse

$\mathbf{M_w}$: poids moléculaire

HPMC : Hydroxypropylméthylcellulose

MC : Méthylcellulose

DP : Degré de polymérisation

$\Delta \mathbf{Gm}$: Energie libre

ΔHm : Enthalpie de mélange

ΔSm : Entropie de mélange

T : Température

Φ : Fraction volumique

LDP : Polyéthylène basse densité

PE-g-MA : Polyéthylène greffé par de l'anhydride maléique

EVA : Ethylène et d'acétate de vinyle

PP : Polypropylène

PS : Polystyrène

PCL : Polycaprolacton

HDI : Hexaméthylène Diisocyanate

PU : Polyuréthane

PLA : Polyester aliphatique

MDI : MéthylènediphényleDiisocyanate

FTIR : Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformer de fourrier

ATG :Analyse thermogravimétrique

Liste des figures et tableaux

CHAPITRE I

Liste des figures

Figure I. 1 :Voies d'obtention des polymères 7
Figure I. 2 : structure de l'amylose 9
Figure I. 3 : structure de l'amylopectine 9
Figure I. 4 : Synthèse du polyvinylpyrrolidone 11
Figure I. 5 : Structure de polyvinylpyrrolidone 11
Figure I. 6 : Structure de l'HPMC 13

Liste des Tableaux

Tableau I. 1 :Effet du poids moléculaire sur la température de transition vitreuse 11

CHAPITRE II

Liste des figures

Figure II. 1: les films (amidon de mais/pvp)après séchage 27
Figure II. 2:les films (Amidon/Hpmc)après séchage 28
Figure II. 3 :Représentation schématique du protocole de préparation des mélanges de polymères 29

Liste des Tableaux

Tableau II. 1:Polymères et réactifs utilisés. 26
Tableau II. 2:Les rapports massique des mélanges (Amidon/PVP) 27
Tableau II. 3: Les rapports massique des mélanges (Amidon/HPMC) 28

CHAPITRE III

Liste des figures

Figure III. 1 :Films étalés à partir de solutions aqueuse amidon/PVP 32
Figure III. 2 :Films étalés à partir de solutions aqueuse amidon/HPMC 33
Figure III. 3:Spectre FTIR de l'amidon de maïs 34
Figure III. 4 :spectre FTIR de PVP k25 35
Figure III. 5:spectre FTIR de L'HPMC 36
Figure III. 6 :Spectres FTIR des mélanges Amidon/PVP dans la région des hydroxyles 37
Figure III. 7 : Spectres FTIR des mélanges Amidon/PVP dans la région inferieure 38
Figure III. 8 :Spectres FTIR des mélanges Amidon/HPMC 39
Figure III. 9 :Thermogrammes ATG et DTG du PVP 40
Figure III. 10:Thermogrammes ATG et DTG de l'amidon 41
Figure III. 11:Thermogrammes ATG et DTG du mélange Amidon/PVP 50/50 42

Sommaire

Introduction générale 1
Références 3
Chapitre I : Revue bibliographique
I.1 Les biopolymères 5
I.1.1 Défintion 5
I.1.2 Classification de biopolymères 5
I.1.3 Les grandes familles des biopolymères 6
I.2 Polysaccharides 7
I.3 Amidon 8
I.3.1 Définition 8
I.3.2 Structure 8
I.3.2.1 L'amylose 9
I.3.2.2 L'amylopectine 9
I.3.3 Propriétés 9
I.4 Le polyvinylpyrrolidone 10
I.4.1 Synthèse et structure 10
I.4.2 Principales applications 12
I.5 Hydroxypropyl Methylcellulose 13
I.5.1 Propriétés physico-chimique 13
I.5.2 Application 14
I.6 Mélange de polymères 14
I.6.1 Généralités 14
I.6.2 Miscibilité des mélanges de polymères-Théorie de Flory-Huggins 15
I.7 Les mélanges à base d'amidon 16
I.7.1 Mélange Amidon /polyéthylène 16
I.7.2 Mélange Amidon/Polypropylène 17
I.7.3 Mélange Amidon/Polystyrène 17
I.7.4 Mélange Amidon/Polyvinylalcohol 18
I.7.5 Mélange Amidon/Polycaprolactone 18
I.7.6 Mélange Amidon/Polyuréthane 19
I.7.7 Mélange Amidon/PLA 19
I.7.8 Mélange Amidon/Polyesteramide 20
Chapitre II : Partie expérimentale
II.1 Introduction 26
II.2 Polymères et Réactifs 26
II.3 Préparation des échantillons 26

Mélanges Amidon/PVP 26
Mélanges Amidon/HPMC 27
II.4 Caractérisation des polymères et de leurs mélanges à l'étatsolide 29
II.4.1 Par spectroscopie infrarouge à tranformée defourier (FTIR) 29
II.4.2 Par l'analyse thermogravimétrique (ATG) 30
Chapitre III : Résultats et discussions .....
III.1 Aspect des films 32
III.2 Etude par Spectroscopie FTIR 33
III.2.1 Introduction 33
III.2.2 Mélanges à base d'amidon /PVP 36
III.2.3 Mélanges à base d'amidon /HPMC 38
III.3 Etude par Analyse thermogravimétrique 39
Références 43
Conclusion générale 46

Introduction générale

Introduction générale

Ces dernières années, la fabrication de plastiques à partir de ressources renouvelables s'est avérée être un nouvel enjeu économique **[1].** Celui-ci est lié à la prise de conscience de l'impact des matériaux plastiques qui connaissent un réel essor mais dont le caractère polluant dû à un mauvais recyclage présente un risque pour notre planète. Notre travail se situe dans ce contexte et consiste à utiliser deux mélanges polymériques à base d'amidon (polymère naturelle) pour la préparation des films. La réalisation de mélanges de polymères apparaît depuis quelques décennies comme un moyen d'accéder à des matériaux offrant des propriétés souvent inaccessibles par la synthèse directe d'homopolymères ou de copolymères **[2,3].** Depuis le début des années 1980, le nombre de mélanges de polymères commercialisés n'a cessé de croître alors que pendant la même période, très peu de nouveaux polymères de base sont apparus. Cette croissance des mélanges repose essentiellement sur des raisons économiques, la structure industrielle requise pour leur production étant plus légère que celle requise pour la production d'une nouvelle molécule. Dans son principe même, la mise au point de mélanges permet souvent de mieux approcher le rapport performance/coût nécessaire aux applications. Les mélanges de polymères sont pour la plupart non miscibles au niveau moléculaire en raison de leur grande masse moléculaire.

Nous citerons comme exemple de mélanges commerciaux celui à base de polystyrène / polyphénylène oxyde commercialisé par « General Electric » sous le nom de Noryl^{TM} **[4]** ou encore le mélange Hydroxypropyl amidon/ Carrageenan utilisé dans la fabrication de gélules molles **[5].** Pour les mélanges totalement immiscibles à titre d'exemple nous pouvons citer l'exemple du polystyrène mélangé au polybutadiène **[6].** Ces deux polymères ne se mélangent pas à l'échelle moléculaire ; le polybutadiène, qui est un caoutchouc, se sépare du polystyrène, et les petites billes de polybutadiène rendent le polystyrène choc. Ce matériau est vendu sous le nom de polystyrène choc ou HIPS (high-impact polystyrene).

Ce manuscrit s'articule sur trois Chapitres :

Dans le premier chapitre, nous proposons des généralités sur les biopolymères, leur origine ainsi que leurs principales applications, la définition des polymères utilisés pour notre mémoire ainsi qu'une brève recherche sur les mélange à base d'amidon.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation du travail expérimental par la description du matériel et les techniques de caractérisations employées.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats obtenus.

Nous commentons ces résultats en vue d'apporter une contribution à l'étude de tels systèmes.

En conclusion, nous rappelons l'essentiel des résultats obtenus lors de cette étude.

Références

[1] Razza, F., & Innocenti, F. D. (2012). Bioplastics from renewable resources: the benefits of biodegradability. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, *7*, S301-S309.

[2] Paul, D. R. (1978). Fibers from polymer blends. In *Polymer blends* (pp. 167-217). Academic Press.

[3] Olabisi, O., Robeson, L. M., & Shaw, M. T. (1979). Polymer-Polymer Miscibility Acad. *Press, NY*.

[4] Utracki, L. A., & Wilkie, C. A. (Eds.). (2002). *Polymer blends handbook*

(Vol. 1, p. 2). Dordrecht: Kluwer academic publishers.

[5] Reich, G. (2004). Formulation and physical properties of soft capsules. *Pharmaceutical Capsules, Pharmaceutical Press, London*, 201-212.

[6]. Hobbs, S. Y. (1986). The effect of rubber particle size on the impact properties of high impact polystyrene (HIPS) blends. *Polymer Engineering & Science*, *26*(1), 74-81.

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1 Les biopolymères

Ces dernières décennies nous assistons à une forte demande du marché, pour des produits plus respectueux de l'environnement. Ainsi, l'élaboration de matériaux polymères à partir de ressources renouvelables constitue un nouvel enjeu économique. Les polymères issusde ces ressources, dénommés biopolymères constituent des matériaux de substitution aux polymères d'origine pétrochimique dont le caractère polluant est de plus en plus mis en avant. Ils présentent en outre l'avantage, non négligeable, de ne pas contribuer à l'augmentation de l'effet de serre. En effet, le dioxyde carbonique issu de leur dégradation réintègre le cycle biologique où il permet de synthétiser de nouvelles biomolécules via le processus de la photosynthèse. En effet, le dioxyde carbonique que ces biopolymères dégagent dans l'atmosphère lors de leur biodégradation/incinération, ils l'ont préalablement pris dans cette même atmosphère lors de leur croissance végétale.

I.1.1 Défintion

Un biopolymère est un matériau biodégradable capable d'être décomposé sous l'actionde microorganismes. On trouve aujourd'hui des polymères biodégradables issus de sources renouvelables (végétales, animales et bactériennes) et/ou du pétrole. L'utilisation du terme «bioplastique » pour qualifier ces matériaux engendre une confusion entre l'origine et la fin de vie du plastique ; le qualificatif « biodégradable » ne signifie pas que le plastique est issu de matières renouvelables, de même que les plastiques issus de sources végétales ne sont pas systématiquement biodégradables.

En fonction des conditions de dégradation (aérobique ou anaérobique) et du milieu, le matériau se décompose en eau, en composés inorganiques, en dioxyde carbonique et/ou méthane et en une nouvelle biomasse.[1,2]

I.1.2 Classification des biopolymères

Les biopolymères peuvent être classés en trois catégories :[3]

-Les polymères naturels, qui sont divisibles en deux familles : polysaccarides (amidon, cellulose, chitine) et protéines (animales ou végétales).

-Les polymères synthétisés par des bactéries (fermentation), tels que le polyhydroxyalcanoate (PHA) et le polyhydroxybutyrate (PHB).

-Les polymères obtenus indirectement par polymérisation de monomères eux-mêmes issus de ressources végétales comme l'acide lactique, résultant de la fermentation de sucres ou encore des composés monomères réactifs dérivés d'huiles végétales. [4]

I.1.3 Les grandes familles de biopolymères

Les biopolymères d'origine biologique peuvent se classer en quatre grandes familles :

- les polysaccharides ;
- les protéines ou polypeptides ;
- les polyesters synthétisés par des bactéries ;
- les polynucléotides ;

Selon l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie), les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables de plantes, d'algues ou d'animaux. Selon cette définition trois grandes classes sont alors répertoriées : les polysaccharides, les protéines et la lignine.Les biopolymères peuvent aussi être obtenus par polymérisation de monomères naturels ou identiques aux naturels. Seulement, très souvent on assimile aux biopolymères leur caractère dégradable. Avec ce point de vue, la lignine d'origine naturelle (mais pourtant un polyphénol), non biodégradable ne peut donc apparaître comme un biopolymère. Dans la même idée, le caoutchouc naturel issu de l'Hévéa (lepolyisoprène cis 1,4) est un polymère naturel qui devrait être considéré comme un biopolymère. Cependant, celui-ci présente une dégradation meilleure que celle de son équivalent synthétique, mais comme défini dans le paragraphe, le terme biodégradable ne peut lui être attribué. Cependant, ces derniers peuvent laisser place à une large classe de biopolymères qui concerne les polyesters naturels dont les applications sont aussi vastes que variées. De plus, une dernière famille de biopolymère peut être prise en compte, c'est bien sûr, celle qui englobe l'ADN (acide désoxyribonucléique) à savoir, les polynucléotides. En effet, ces derniers possèdent des propriétés qui soulèvent un certain engouement et qui pourrait laisser envisager de futures applications car, à ce jour, leurs applications en tant que matériaux sont inexistantes**.** [3]

La figure I.1 représente les différentes voies d'obtention des polymères d'origine biologique.

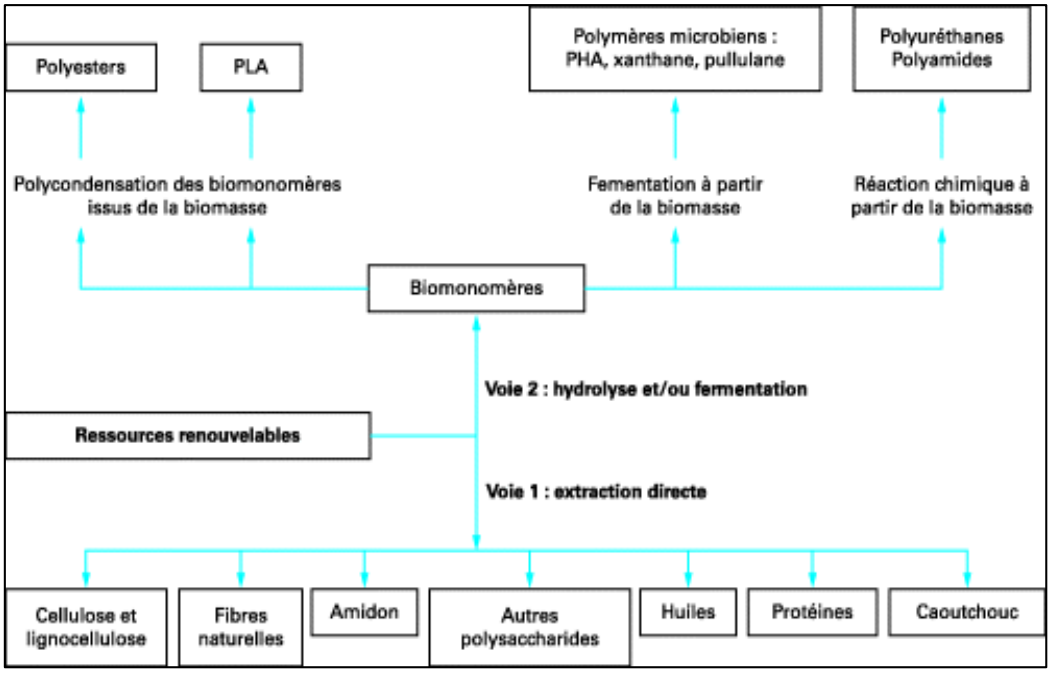


Figure I. 1 :Voies d'obtention des polymères[3]

Nous nous limiterons dans ce qui suit à la description des polysaccharides.

I.2 Polysaccharides

Les polysaccharides constituent la famille de biopolymères les plus répandus et les plus utilisés .[5] Ce sont des macromolécules constituées d'un très grand nombre de monosaccharides liés entre eux par des liaisons glycosidiques. La longueur de la chaine, le nombre et le type d'unités constitutifs influent sur les propriétés fonctionnelles tel la viscosité,la capacité de rétention d'eau et la réticulation. Les polyosides les plus répandus du règne végétal sont la cellulose et l'amidon, tous deux polymères du glucose.[6]

On distingue deux catégories de polysaccharides :

✓ Les Homopolysaccharides [7] ne comportent qu'un seul type de monosaccharides (homogène) :

- Les glucanes sont des monomères de D-glucose
- Les galactanes sont des monomères de D-galactose
- Les xylanes sont des monomères de D-xylose
- Les chitosanes sont des monomères de D-glucosamine/

✓ Les hétéropolyccharides formés de différents monosaccharides :

- Galactose + arabinose = galactoarabane,

- Xylose + arabinose =hémicellulose.

Selon l'architecture de leurs chaînes, les polysaccharides peuvent être :

- Linéaire : cellulose ;
- Ramifiés : amylopectine, hémicelluloses ;
- Mixtes : amidon

Les polysaccharides sont utilisés comme épaississants, stabilisants, agents de suspension, agents gélifiants, agents filmogènes, agents d'aération, floculants, liants, émulsifiants, lubrifiants, agents texturants et de structuration.

I.3 Amidon

I.3.1 Définition

L'amidon est un polysaccharide d'origine végétale composé de chaînes de molécules de D-glucose. Il est la principale substance glucidique de réserve des plantes supérieures. L'amidon représente une fraction pondérale importante des matières premières agricoles. On le trouve stocké dans les organes de réserve des végétaux tels que les céréales (30-70% de la matière sèche), les tubercules (60-90 %) et les légumineuses (25 à 50 %). L'amidon constitue la principale source d'énergie pour la vie animale et la moitié de l'amidon produit industriellement est destinée à l'alimentation humaine. C'est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peu coûteux, qui trouve dans les aliments de multiples fonctions comme étant épaississant, gélifiant, liant sous sa forme d'empois d'amidon granulaire et comme matières sucrantes, liantes, support lorsqu'il est utilisé sous forme hydrolysé. L'amidon est également utilisé dans de nombreux secteurs industriels non-alimentaires : la production papetière, l'industrie pharmaceutique, cosmétique, textile etc. Il est devenu également ces dernières années une matière première intéressante pour la production de matières plastiques biobasées et biodégradables ainsi que pour la production de bioéthanol.[8]

I.3.2 Structure

L'amidon est un mélange de 2 homopolymères, l'amylose et l'amylopectine composés d'unités D-Anhydroglucopyranose (AGU) qui appartiennent à la famille des polysaccharides (ou polyosides) de formule chimique générale$(C_6H_{10}O_5)_n$. Les unités AGU sont liées entre elles par des liaisons α (1-4), en général caractéristique des polyosides de réserve (à l'exception de l'inuline) et des liaisons α (1-6) qui sont à l'origine de ramifications dans la structure de la molécule. Ces deux homopolymères, qui diffèrent par leur degré de branchement et leur degréde polymérisation [9]sont :

I.3.2.1 L'amylose

L'amylose est un polymère linéaire constitué de résidus D-glucopyranose liés par des liaisons α-1,4 (liaison avec l'oxygène glucosidique en position axiale).(Figure I.2)

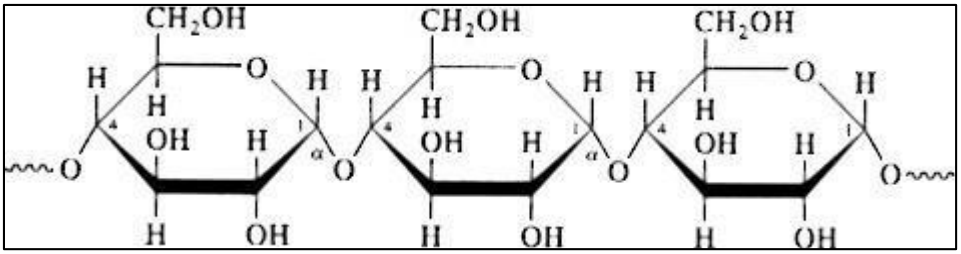


Figure I. 2 : structure de l'amylose

L'amylose est formée de chaines de 250 à 600 résidus d'α-glucose associés par des liaisons osidiques 1→4. L'amylose a une conformation hélicoïdale (6 unités glucose/tour), dans laquelle tous les groupements hydrophiles de la chaîne sont tournés vers l'extérieur et les groupements hydrophobes vers l'intérieur.

I.3.2.2 L'amylopectine

L'amylopectine est une macromolécule relativement similaire à l'amylose. On y retrouve en effet les unités de D-glucose reliées entre elles par des liaisons α-1,4 , mais auxquelles viennent s'ajouter des chaînes reliées en α-1,6 tous les 20 à 25 unités de D-glucose en moyenne [10]et entraînant de ce fait une ramification. La structure de la macromolécule d'amylopectine est présentée sur la figure 3 ci-dessous :

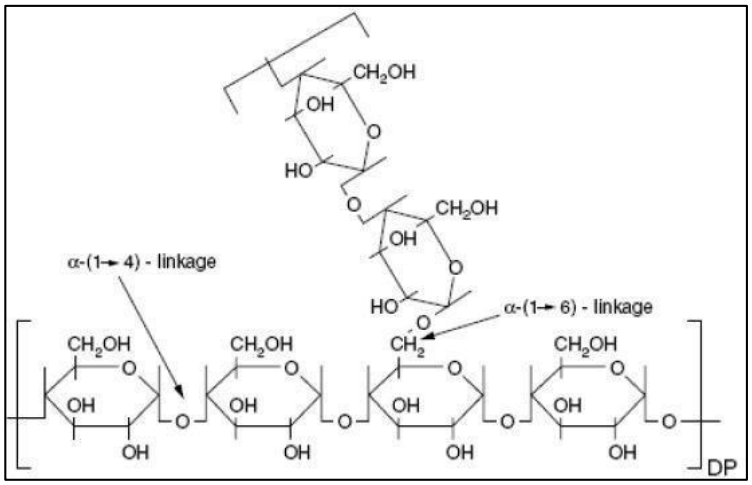


Figure I. 3 : structure de l'amylopectine

I.3.3 Propriétés

L'amidon est insoluble dans les solvants aqueux dans les conditions normales de température et de pression. Des traitements acides, basiques ou la sonification permettent toutefois de pallier cela mais sont en réalité destructifs pour les molécules de

l'amidon. Dans le cas des solvants organiques, l'amidon est soluble dans le diméthylsulfoxide dans des conditions douces ; l'ajout de sel (bromure de lithium ou chlorure de lithium) permet d'empêcher la rétrogradation de l'amylose, phénomène durant lequel les molécules d'amylose tendent à se rassembler dans des zones amorphes en suspension.

En suspension dans l'eau, on obtient du lait d'amidon, suspension instable mais qui, chauffée à 70 °C, devient visqueuse et translucide. Au contact d'une solution iodo-iodurée, l'amidon prend une teinte violette (réaction entre l'amylose et l'iode).

L'amidon ne peut pas réduire la liqueur de Fehling, car sa fonction aldehyde (ï COH) r®ductrice est « masquée » en acétal (RO-CH-RO).

La Tg est fonction du taux de plastifiant présent dans le matériau. L'eau agit comme plastifiant de l'amidon. Pour un amidon sec, la Tg est de 227 °C tandis qu'en présence de 30% d'eau, elle est de 64 °C.

A une température supérieure à ~60 ° C, le phénomène d'empesage intervient (perte de cristallinité avec la solubilité de l'amylose à des hautes températures). Enfin, en revenant à température ambiante, il y a gélification (gonflement des grains d'amidon en présence d'eau) et entraîne un par rétrogradation de l'amidon (les chaines se recombine et se recristallise lorsque la température diminue).

I.4 Le polyvinylpyrrolidone

Le polyvinylpyrrolidone (PVP) est aussi connu sous le nom de polyvidone ou povidone. C'est un polymère hydrosoluble synthétique non ionique de formule brute($C_6H_9NO)_n$. Il se présente sous forme d'une poudre blanche. le (PVP) ayant des masses moléculaires (M_w de 2500 à environ 1 millions) est principalement obtenu par polymérisation de la N-vinyl-2- pyrrolidone.

Généralement utilisé comme épaississants, agents dispersants, détoxiquant, agents complexants, lubrifiants et liants.

I.4.1 Synthèse et structure

Le poly (N-vinylepyrrolidone)est généralement synthétisée par voie radicalaire en solution aqueuse à partir de l'unité monomère N-vinyl-2-pyrrolidone. On utilise généralement unperoxyde comme catalyseur comme par exemple le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde de benzoyle mais aussi de l'à brule-pour point et de l'ammoniaque ou une amine comme initiateur présenté sur la figure1. La PVP est vendue selon quatre grades différents : K-15, K- 30, K-60 et K-90 avec respectivement des masses molaires de 10000, 40000, 160000, et360000 $g.mol^{-1}$. [11]

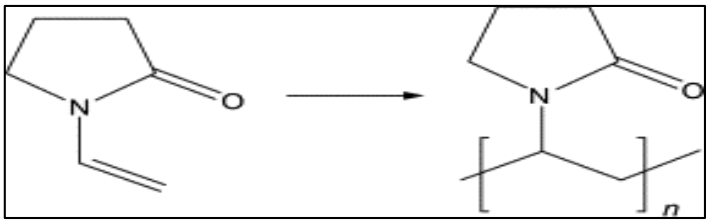


Figure I. 4 : Synthèse du polyvinylpyrrolidone

Le polyvinylpyrrolidone est obtenu par polymérisation radicalaire du vinylpyrrolidone dans l'eau ou dans de le 2- propanol générant ainsi une chaine de structure telle que présenté dans le schéma suivant :

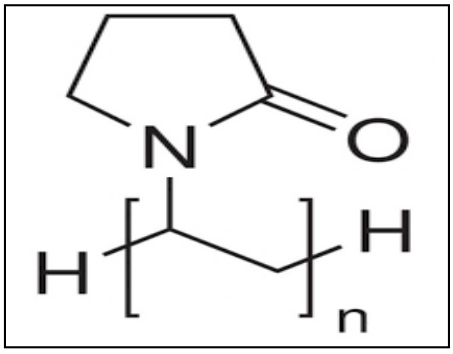


Figure I. 5 : Structure de polyvinylpyrrolidone

Le polymère a une structure amphiphile unique avec un groupement lactame hautement polaire entouré par un bouclier apolaire de groupements méthylène et méthyne. Semblable à son équivalent mono moléculaire le N-méthyl-2-pyrrolidone, le PVP présente un moment dipolaire élevé de 4,07 Debye. [12]Le polymère est électriquement neutre, mais a une séparation de charge partielle bien définie avec une charge positive sur l'azote et une charge négative sur l'atome d'oxygène du carbonyle. C'est un polymère hydrophile et biocompatible. Il présente une affinité pour l'eau et une flexibilité de chaîne prononcée. L'effet du poids moléculaire sur la température de transition vitreuse (Tg) du polymère est illustré dans le tableau I.1.

Tableau I. 1 :Effet du poids moléculaire sur la température de transition vitreuse

PVP	K expérimental	M_w(Da)	Tg (°C)
K-15	14.9	8000	130
K-30	27.5	38000	163
K-60	55.5	216000	170
K-90	89.6	630000	174

Le povidone est soluble dans l'eau et dans une variété de solvants organiques : alcools et polyols, acides carboxyliques, le chloroforme, amides, imides et (par exemple, dans son monomère). Il est insoluble dans l'acétate d'éthyle, l'acétone, les éthers, les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. Il est compatible avec différentes résines naturelles et synthétiques, ainsi que les selsinorganiques. [14]

I.4.2 Principales applications

Le PVP trouve beaucoup d'applications dans l'industrie cosmétique, il est utilisé comme lustrant dans les gels coiffants, émollient et hydratant dans les crèmes pour la peau, base pour les maquillages et rouge à lèvres, dispersant pour colorants capillaires. On le trouve dans les produits d'hygiènes tels que les shampoings et dentifrices. Il est également utilisé comme additif alimentaire en tant que stabilisateur. Sa polarité et sa capacité exceptionnelle a se lier aux molécules polaire a conduit à son application dans les revêtement de papier pour la photo de qualité jet d'encre.

Le PVP a été utilisé comme extenseur de volume de plasma pour les victimes de traumatismes après les 1950s. Actuellement, les povidones comptent parmi les excipients les plus utilisés dans le domaine pharmaceutique et sont connus pour leur efficacité comme liant dans la fabrication de comprimés, gélifiant, base pour de nombreuses crèmes ophtalmiques, viscosifiant et stabilisant pour les solutions ou suspensions pour la voie orale.

Le PVP ajoutée à l'iode forme un complexe appelé povidone-iode qui possède des propriétés désinfectantes. Ce complexe est utilisé dans divers produits tels que les solutions, les pommades, les savons liquides et les exfoliants chirurgicaux. Il est connu sous les noms commerciaux Pyodine et Bétadine.

Le PVP est utilisé comme lubrifiant dans certains collyres, par ex. Apaiser de Bausch &Lomb.

I.5 HydroxypropylMethylcellulose

L'hydroxypropylméthylcellulose(HPMC) est une poudre jaunâtre, inodore et non toxique. Il est partiellement éthérifié avec des groupes méthyle, avec un petit nombre de groupes hydroxyl-propyle substitués. La viscosité des solutions aqueuses reste constante dans une gamme de pH allant de 3.0 à 11.0.L'HPMCa les mêmes caractéristiques que le méthylcellulose pure (MC) **[15].**La molécule d'HPMC a un squelette de cellulose fait d'unités □-D-glucose avec une liaison (1→4).Les trois groupes hydroxyle libres sont partiellement éthérifié avec des groupes méthyle. Les groupes hydroxyle-propyle et méthyle peuvent être attaché à la fois aux groupes hydroxyle naturels de la cellulose et à un groupes hydroxyl- propyle nouvellement formés à travers un pont éther. La molécule HPMC est illustrée sur la figure I.6.La teneur en groupes méthyle est de 19 à 30% et la teneur en groupes hydroxyl- propyle est de 3 à 12% (sur base sèche).Le poids moléculaire est compris entre 1,3 10^4 et 2 10^5 g mol $^{-1}$, ce qui correspond à un DP de 70 à 1100unité monomères.

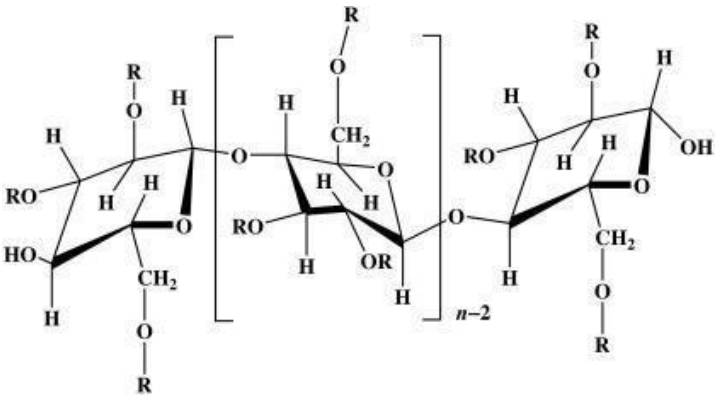


Figure I. 6 : Structure de l'HPMC

I.5.1 Propriétés physico-chimique

L'HPMC est soluble dans l'eau et une partie des solvants tels que les solvants alcool-eau et alcool propylique-eau dans une proportion appropriée, il est soluble dans les solvants polaires. La solution aqueuse possède une activité de surface, une transparence élevée et des propriétés stables. Les produits de spécifications différentes ont des températures de gélification différentes et la solubilité change avec la viscosité. Plus la viscosité est faible, plus la solubilité sera élevée. Les HydroxyPropylMethylCellulose avec des spécifications différentes ont également des propriétés différentes et la dissolution de l'HydroxyPropylMethylCellulose dans l'eau ne sera pas affectée par la valeur du pH. [16]

I.5.2 Application

Les domaines d'application de l'hypromellose sont très vastes, allant de la pharmacieà la pose de carrelage, en passant par l'industrie alimentaire et les cosmétiques :

- Au sein de l'Union européenne, le règlement UE 1130/2011 autorise l'usage de l'HPMC dans les préparations de compléments alimentaires, de vitamines et autres nutriments, ainsi que dans les préparations d'enzymes**.** Dans la filière bio, c'est le seul composant pouvant êtreadmis dans l'élaboration de capsules et de gélules**.**

- Dans l'industrie alimentaire, ce composé est codé **E464** et se trouve dans la liste des agents épaississants, stabilisants, émulsifiants et d'enrobage. Des scientifiques se sont même penchés sur un projet consistant à remplacer le gluten présent dans le blé et les variétés de céréales par ce dérivé de cellulose. Le gluten, rappelons-le, est un allergène. L'HPMC semble avoir le même effet que ce dernier, entre autres en piégeant les bulles d'air formées par la levure, au moment de la fermentation.

- L'hypromellose peut être aussi retrouvée dans les soins cosmétiques et les solutions ophtalmiques, ainsi que dans d'autres produits commerciaux tels que les détergents, les colles,et les peintures, les crèmes et lotions pour les mains telles que les épaississants, les émulsifiants et les stabilisateurs de mousse.

I.6 Mélange de polymères

Le mélange de polymères s'est révélé être une méthode alternative importante et utile dans l'optique de développer de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées. L'optimisation des propriétés difficile à obtenir avec un homopolymère ou un copolymère peut être obtenue grâce aux mélanges de polymères créant une synergie des propriétés des différents polymères mélangés. La plupart des polymères étant immiscibles entre eux, il est important de porter une attention particulière au développement de la morphologie au cours du procédé de mise en œuvre car c'est de celle-ci que vont dépendre les propriétés finales du matériau. D'une manière générale, deux polymères de natures chimiques différentes sont non miscibles entre eux. La miscibilité entre deux polymères peut être prédite grâce à la thermodynamique.[17]

I.6.1 Généralités

Le mélange de polymères (Blend) est obtenu par l'association de deux ou plusieurs matériaux de propriétés physiques et chimiques différentes. Très souvent, cette association aboutit à la formation d'une morphologie à phases séparées et d'une incompatibilité marquée, tant à l'état de solution où à l'état solide. Dans sa définition, la compatibilité est

une appréciation globale des performances effectives et macroscopiques du mélange. Cette notion est tributaire de plusieurs caractéristiques telles que l'adhésion et la miscibilité entre les phases, la morphologie du mélange, la masse moléculaire des composants et la température. La miscibilité est liée aux forces dispersives de Van der Waals, aux interactions dipôle/dipôle, dipôle/molécules polarisables et aux forces spécifiques telles que les liaisons hydrogènes et les liaisons ioniques. Elle représente le paramètre le plus important pour assurer une bonne compatibilité du mélange et traduit en quelque sorte le potentiel d'affinité et d'interpénétration des chaînes macromoléculaires au niveau microscopique. Par ailleurs, la thermodynamique des mélanges nous permet de prévoir si un mélange de composition fixée peut ou non être miscible à une température donnée. En effet, selon la température et la composition des mélanges, la miscibilité peut être totale, partielle ou nulle et l'on est généralement amené à construire des diagrammes de phases qui sont basés sur l'étude expérimentale des mélanges. Sur la morphologie, des études ont montré que lorsque les particules de la phase dispersée sont de plus en plus fines, les polymères dans le mélange auront une meilleure compatibilité. Cela s'explique par l'accroissement de la surface de contact entre les deux phases ce qui augmente ainsi les forces d'adhésion et les transferts des propriétés désirées. [18]

I.6.2 Miscibilité des mélanges de polymères-Théorie de Flory-Huggins

Lors du mélange de deux substances, c'est la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔGm) qui détermine si le mélange sera miscible ou non. L'énergie libre de Gibbs est la somme des contributions de l'enthalpie de mélange (ΔHm) et de l'entropie de mélange(ΔSm) selon :

$$\Delta Gm=\Delta Hm-T\Delta Sm \qquad (1)$$

Où ΔGm représente l'énergie libre du mélange, ΔHm l'enthalpie liée aux interactions, ΔSm l'entropie du mélange liée aux conformations et au désordre et Tla température.

- Si $\Delta Gm<0$ le mélange est spontané, les deux polymères sont miscibles
- Si $\Delta Gm>0$ le mélange n'est pas favorisé et on observe une séparation de phases.Pour que les deux constituants soient miscibles, deux conditions doivent être réunies:

ΔGm<0, c'est-à-dire ΔSm élevée et/ou ΔHm négative ou faible, mais également $(\partial^2 Gm(\varphi)\partial\varphi i)T,P>0$avec Φi la fraction volumique du composant i, en d'autres termes, la courbure de la fonction ΔGm = f(Φi) doit être concave. Dans le cas contraire, le mélange est considéré comme instable et il y a séparation des deux phases. L'entropie de mélange ΔSm est liée au nombre d'arrangements possibles des deux composants. Plus les

molécules qui les constituent sont petites, lus le nombre de configurations possibles est grand et par conséquent, plus l'entropie est élevée. Cependant, dans le cas d'un mélange de polymères, la longueur des chaînes macromoléculaires restreint le nombre d'arrangements possibles. L'entropie d'un tel système est donc plus faible, ce qui diminue la possibilité d'avoir ΔGm négative ou faible. C'est là une des causes principales de l'immiscibilité de la majorité des polymères. Ainsi, pour que le mélange soit miscible, il est nécessaire de minimiser la valeur de ΔHm qui rend compte de la nature endo-ou exo-thermique des interactions ; en particulier, si les deux polymères présentent des interactions favorables, celle-cisera négative. [19]

La théorie de Flory-Huggins suppose que :

- Les chaînes macromoléculaires sont supposées linéaires et isomoléculaires.
- La distribution de celles-ci en solution est supposée aléatoire.
- L'entropie de mélange est essentiellement due à la configuration des chaînes.

I.7 Les mélanges à base d'amidon

Les propriétés viscoélastiques et mécaniques de l'amidon restent très limitées. Pour remédier à ces défauts, l'amidon est très souvent mélangé, grâce aux techniques usuelles de mise en œuvre, à d'autres polymères, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique. Le but de cette partie est de répertorier l'essentiel des mélanges à base d'amidon ainsi que les différentes stratégies de comptabilisation utilisées.

I.7.1 Mélange Amidon /polyéthylène

Le PE est l'un des polymères traditionnels les plus importants, il a une excellente résistance chimique et n'est pas attaqué par les acides, les bases ou les sels. Les autres caractéristiques du polyéthylène qui ont conduit à la généralisation de son utilisation est un faible coût, une capacité de traitement facile, d'excellentes propriétés d'isolation électrique, une ténacité et une fle1xibilité même à basse température, absence d'odeur et de toxicité, clarté raisonnable des films minces et perméabilité suffisamment faible à la vapeur d'eau pour de nombreux emballages, le bâtiment et les applications agricoles.

Bikiaris et al. [20, 21] ont étudié les mélanges entre le polyéthylène basse densité (LDPE) et l'amidon plastifié. Ils ont utilisé deux copolymères pour compatibiliser les mélanges : un copolymère de polyéthylène greffé par de l'anhydride maléique (PE-g-MA) et un copolymère à base d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA).Ces études ont montré que ces deux copolymères (i.e. PE-g-MA et EVA) s'avèrent être de bon compatibilisants pour le mélange LDPE/amidon plastifié.

Yoo et al. [22] ont également étudié les mélangesPE/amidon contenant un polyéthylène

grefféanhydride maléique en tant que compatibilisant, mais se sont intéressés à la réaction interfaciale qu'ils ont caractérisé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

I.7.2 Mélange Amidon/Polypropylène

Le polypropylène (PP) a d'excellentes propriétés électriques et isolantes, une inertie chimique et une résistance à l'humidité typique des polymères hydrocarbonés non polaires. Il est résistant à une variété de produits chimiques à des températures relativement haute et insoluble dans les solvants organiques à température ambiante. La haute cristallinité du PP confère au polymère une haute résistance à la traction, rigidité et dureté. Le PP est pratiquement exempt de fissuration sous contrainte environnementale. Cependant, il est intrinsèquement moins stable que le PE pour la dégradation thermique, lumineuse et oxydative.

Les études concernant les mélanges amidon/polypropylène (PP) sont beaucoup moins nombreuses dans la littérature comparée à celles sur les mélanges amidon/PE.

Dans une première étude, Bagheri et al[**23]**ont fait varier la concentration en amidon de 2 à 6% en poids et ont observé une bonne dispersion des particules dans la matrice après cinq minutes de mélanges. Ils ont également relevé une meilleure sensibilité du polypropylène à la dégradation en présence d'amidon comparé au polyéthylène, rendant les échantillons susceptibles à la biodégradation. Dans une autre étude Roy et al [**24]**,les auteurs ont utilisé desconcentrations plus importantes en amidon ont été incorporées dans la matrice de polypropylène (i.e. 5 à 20%en masse). Les auteurs ont noté une amélioration du module d'Young, de la résistance et du module en flexion avec l'ajout de l'amidon. Par contre l'élongation à la rupture aussi bien que la contrainte maximale ou la dureté ont diminué.

I.7.3 Mélange Amidon/Polystyrène

Le PS est disponible dans une large gamme de qualités allant de cassante à très dure. Les grades non pigmentés ont une clarté cristalline et danS l'ensemble leur faible coût associéà la facilité de traitement les rend utilisable dans les maquettes d'avions, des gobelets, des potsde yaourt, des luminaires, des bobines, des relais, des seringues jetables et des étuis pour stylos à bille. Le PS est également disponible sous une forme expansible qui est utilisée pour les carreaux de plafond et il est excellent comme matériau d'emballage et isolant thermique.

Schlemmer et al.[25] ont préparé des mélanges amidon/PS en utilisant la technique de dépôt au solvant. Deux plastifiants différents (glycérol et huile de buriti) ont été utilisés. Les propriétés thermiques ont montré que l'ajout de l'amidon plastifier provoque une dégradation du PS, principalement pour des rapports plus élevés en amidon. Les

mélanges obtenus avec du glycérol se dégradent en plusieurs étapes et à des températures inférieures à celles obtenues avec de l'huile de buriti.

I.7.4 Mélange Amidon/Polyvinylalcohol

L'alcool polyvinylique a une structure de chaîne atactique; cependant, il peut être étiré en fibre cristalline. La petite taille des groupes OH leur permet de s'intégrer dans un réseau cristallin. L'alcool polyvinylique est disponible en plusieurs grades définis par le poids moléculaire et par le degré d'hydrolyse, qui détermine la solubilité du polymère dans l'eau.Ses applications incluent le traitement de textile et du papier, les adhésifs résistant à l'humidité.

Mao et al.[26] ont extrudé des mélanges d'amidon de maïs glycérol/alcool polyvinylique. Leurs propriétés mécaniques a montré que l'amidon-glycérol sans alcool polyvinylique avait une résistance à la traction de 1,8 MPa et un allongement à rupture de 113% à 50% d'humiditérelative, tandis que ceux contenant 9,1 % en poids d'alcool polyvinylique avait une résistance à la traction de 4 MPa et un allongement à rupture de 150 %, respectivement. L'ajout d'alcool polyvinylique aux mélanges a empêché le développement de fissures superficielles, indiquant une compatibilité relativement bonne des composants. Dû aux fait que les deux polymères sont des substances polaires ayant des groupe hydroxyles (-OH) dans leur structure chimique, ces groupes hydroxyle hautement polaires ont tendance à former des liaisons hydrogènes intermoléculaires qui améliorent la compatibilité entre l'amidon plastifier et l'alcool polyvinylique dans les mélanges.

Mis à part les mélanges à base d'amidon avec des polymères synthétiques, l'amidon a également été mélangé avec de nombreux polymères d'origine naturelle. Dans ces polymères, on peut trouver la famille des polyesters ou encore celles des polymères biosourcés tels que lepolyuréthane ou le polyamide 11.

I.7.5 Mélange Amidon/Polycaprolactone

La polycaprolactone (PCL) est un polyester biodégradable ayant un point de fusion bas (~ 60°C) et une température de transition vitreuse d'environ -60°C. Le PCL est obtenue par polymérisation par ouverture de cycle de l'ε-caprolactone en présence d'un catalyseur.

Le polycaprolactone étant un polymère biodégradable, il y a un intérêt certain à la mélanger avec l'amidon afin de produire un matériau 100% biodégradable. C'est pour cette raison que les travaux concernant les mélanges amidon/PCL sont multiples dans la littérature. Averous etal. [27] et Sarazin et al. [28] ont étudié ces mélanges sans ajout de compatibilisant. Le fait de mélanger la polycaprolactone à l'amidon confère au mélange une hydrophobicité plus importante et de meilleures propriétés mécaniques. Mais ces

dernières restent tout de même faibles, et de ce fait beaucoup de travaux ont porté sur la compatibilisation de ces mélanges. Ainsi de nombreuses stratégies ont été envisagées : Tan et al. [29] ont utilisé un diisocyanate (HDI – Hexaméthylène Diisocyanate) en tant qu'agent de couplage pour réagir avec les groupes hydroxyles de l'amidon et de la PCL. Wu et al. [30] et Avella et al. [31] ont quant à eux fait réagir dans une première étape l'anhydride maléique ou l'anhydride pyroméllitique sur la polycaprolactone, et ont ensuite mélangé la polycaprolactone greffé avec l'amidon. Enfin Chen et al. [32] ont observé l'effet de l'ajout d'amidon greffé acide poly-L-lactique (St-g-PLLA) en tant qu'agent compatibilisant dans le mélange. Tous ces auteurs démontrent une amélioration de la compatibilité des constituants du mélange avec l'incorporation de ces divers agents compatibilisants. Ils notent également une amélioration des propriétés mécaniques des mélanges sans en altérer la biodégradabilité.

I.7.6 Mélange Amidon/Polyuréthane

Les polyuréthanes (PU) sont traditionnellement obtenus par réaction entre un diisocyanate et un oligomère polyol. Alors que l'isocyanate est quasi exclusivement dérivé de matières premières pétrochimiques, le polyol peut être issu de ressources naturelles, comme les huiles végétales modifiées chimiquement. Lu et al. [33] se sont intéressés aux mélanges de polyuréthane biosourcé avec un amidon plastifié au glycérol par procédé cast et par extrusion, sans ajout d'un quelconque compatibilisant. Grâce aux liaisons hydrogènes qui se forment entre les groupes uréthanes du polyuréthane et les groupes hydroxyles de l'amidon plastifié, il a été démontré une miscibilité bonne ou partielle entre l'amidon et le PU dans le mélange. Du fait de cette miscibilité partielle, il en résulte de bonnes propriétés mécaniques de ce mélange. Les auteurs ont également démontré une meilleure résistance à l'eau grâce à l'ajout de ce polyuréthane.

I.7.7 Mélange Amidon/PLA

Le PLA est un polyester aliphatique thermoplastique dérivé de ressources renouvelables tels que l'amidon de maïs ou le sucre de canne. Il peut être biodégradable dans certaines conditions.

Lors de la dernière décennie, les travaux concernant les mélanges PLA/Amidon ont été très nombreux. La plupart de ces études traitent également de la compatibilisation de ces mélanges. En effet ces polymères étant immiscibles, sans compatibilisant les propriétés des mélanges restent faibles. Diverses stratégies de compatibilisation ont été envisagées.

Dubois et al. [34] ont par exemple greffé de l'anhydride maléique sur les chaînes de PLA par réaction radicalaire en extrusion réactive. Des clichés TEM leur ont permis d'affirmer que ces chaînes greffées anhydride maléique permettaient de renforcer

l'adhésion interfaciale avec l'amidon. Wang et al. [35] quant à eux ont employé un diisocyanate (MDI – Méthylènediphényle Diisocyanate) en tant qu'agent compatibilisant et ont observé une amélioration des propriétés mécaniques probablement liée à la formation de copolymère entre le PLA et l'amidon grâce à des liaisons uréthanes. Enfin Schwach [36] a réticulé *in situ* l'amidon et le polyester grâce à un agent de couplage (i.e. peroxyde). Schwach et al. [37] ont par la suite réalisé une comparaison des effets de chaque stratégie de compatibilisation en analysant les propriétés thermiques et mécaniques de chaque mélange. Il ressort de ces travaux que l'utilisation de la MDI s'est révélée peu efficace par rapport à la réticulation par un peroxyde ou à l'utilisation d'un copolymère amidon greffé PLA. L'ajout de ce copolymère entraîne une augmentation significative de la contrainte maximale (jusqu'à 60%) sans diminution de l'élongation à la rupture.

I.7.8 Mélange Amidon/Polyesteramide

Averous et al. [38] ont étudié les mélanges entre l'amidon thermoplastique et un polyester amide (BAK). Ce dernier est un polymère d'origine fossile, biodégradable et a étéincorporé jusqu'à une concentration de 40% en masse dans le mélange. Des analyses thermiques, mécaniques et thermomécaniques ont été réalisées sur les mélanges en regardantles effets de la variation de la concentration en BAK et en glycérol.

Les caractéristiquesthermiques et thermomécaniques des mélanges montrent une séparation de phase, typique d'un mélange de polymères non miscibles. Cependant, les relaxations desdifférentes phases sont légèrement différentes de celles des constituants purs. Cette différence a été attribuée par les auteurs à une compatibilité probable entre les polymères

Références

[1] A.K Mohanty, M. Misra, C. Nyambo. Natural Fibers, Biopolymers, and iocomposites CRC Press, 2005

[2] T. Uno , S. Shimabayashi , Biopolymers (Overview), The Polymeric Materials Encyclopedia 1996 CRC Press.

[3]N. Jarroux, Les biopolymères : différentes familles, propriétés et applications. Traité AM 3 580 Éditions Techniques de l'Ingénieur2008

[4] Rutot, Delphine, and Philippe Dubois. "Les (bio) polymeresbiodegradables: l'enjeu de demain?." *CHIMIE NOUVELLE.* 86 (2004): 66-74.

[5] Mokrani, Nadir. *Préparation et étude du comportement de membranes biopolyméres alginate de sodium/chitosane*. Diss. Université de Boumerdès-M'hamedBougara, 2013.

[6] Chen, J., Wang, Y., Liu, J., & Xu, X. (2020). Preparation, characterization, physicochemical property and potential application of porous starch: a review. *International journal of biological macromolecules*, *148*, 1169-1181.

[7] Qian, K., Tan, T., Ouyang, H., Yang, S. L., Zhu, W. F., Liu, R. H., ... & Feng, Y. L. (2020). Structural characterization of a homopolysaccharide with hypoglycemic activity from the roots of Puerarialobata. *Food & Function*, *11*(8), 7104-7114.

[8] Khlestkin, V. K., Peltek, S. E., &Kolchanov, N. A. (2018). Review of direct chemical and biochemical transformations of starch. *Carbohydrate polymers*, *181*, 460-476.

[9] Bertoft, E. (2017). Understanding starch structure: Recent progress. *Agronomy*, *7*(3), 56.

[10] Thompson, D. B. (2000). On the non-random nature of amylopectin branching. *Carbohydrate Polymers*, *43*(3), 223-239.

[11] Bühler, V. (2005). *Polyvinylpyrrolidone excipients for pharmaceuticals: povidone, crospovidone and copovidone*. Springer Science & Business Media.

[12] Teodorescu, M., &Bercea, M. (2015). Poly (vinylpyrrolidone)–a versatile polymer for biomedical and beyond medical applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, *54*(9), 923-943.

[13] Bühler, V. (2008). Kollidon. *Polyvinylpyrrolidone excipients for the pharmaceutical industry*, *9th revised edition, BASF SE.*

[14] Bonan, R. F., Bonan, P. R., Batista, A. U., Perez, D. E., Castellano, L. R., Oliveira, J. E., & Medeiros, E. S. (2017). Poly (lactic acid)/poly (vinyl pyrrolidone) membranes produced by solution blow spinning: Structure, thermal, spectroscopic, and microbial barrier properties. *Journal of Applied Polymer Science*, *134*(19).

[15] Wüstenberg, T., 2014. Cellulose and Cellulose Derivatives in the Food Industry: Fundamentalsand Applications, first ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

[16] Viridén, A., Wittgren, B., & Larsson, A. (2009). Investigation of critical polymer properties for polymer release and swelling of HPMC matrix tablets. *European journal of pharmaceutical sciences*, *36*(2-3), 297-309.

[17] Bernstein, R. E., Cruz, C. A., Paul, D. R., & Barlow, J. W. (1977). LCST behavior in polymer blends. *Macromolecules*, *10*(3), 681-686.

[18] Aid, Sara. *Etude de la miscibilité des polymères par la méthode de coalescence des grains en vue du recyclage des DEEE par rotomoulage*. Diss. Paris, ENSAM, 2017.

[19] Vanmarcke, Audrey. *Etude des relations élaboration, morphologie et comportement mécanique de mélanges et (nano) composites à base d'amidon*. Diss. Lille 1, 2017.

[20] Bikiaris, D., &Panayiotou, C. (1998). LDPE/starch blends compatibilized with PE-g-MA copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, *70*(8), 1503-1521.

[21] Prinos, J., Bikiaris, D., Theologidis, S., &Panayiotou, C. (1998). Preparation and characterization of LDPE/starch blends containing ethylene/vinyl acetate copolymer as compatibilizer. *Polymer Engineering & Science*, *38*(6), 954-964.

[22] Yoo, S. I., Lee, T. Y., Yoon, J. S., Lee, I. M., Kim, M. N., & Lee, H. S. (2002). Interfacial adhesion reaction of polyethylene and starch blends using maleated polyethylene reactive compatibilizer. *Journal of applied polymer science*, *83*(4), 767-776.

[**23]** Bagheri, R. (1999). Effect of processing on the melt degradation of starch-filled polypropylene. *Polymer international*, *48*(12), 1257-1263.

[**24]** Roy, S. B., Ramaraj, B., Shit, S. C., &Nayak, S. K. (2011). Polypropylene and potato starch biocomposites: Physicomechanical and thermal properties. *Journal of applied polymer science*, *120*(5), 3078-3086.

[**25]** Schlemmer, D., De Oliveira, E., &Araújo Sales, M. (2007). Polystyrene/thermoplastic starch blends with different plasticizers: Preparation and thermal characterization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *87*(3), 635-638.

[**26]** Mao, L., Imam, S., Gordon, S., Cinelli, P., &Chiellini, E. (2000). Extruded cornstarch-glycerol-polyvinyl alcohol blends: mechanical properties, morphology, and biodegradability. *Journal of Polymers and the Environment*, *8*(4), 205-211.

[**27]** Avérous, L., Moro, L., Dole, P., &Fringant, C. (2000). Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone. *Polymer*, *41*(11), 4157-4167.

[28] Sarazin, P., Li, G., Orts, W. J., &Favis, B. D. (2008). Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer*, *49*(2), 599-609.

[29] Tan, Y., Wang, P. X., Xu, K., An, H. Y., & Dong, L. S. (2010). Starch/polycaprolactone blends compatibilized with starch modified polyurethane. *Chemical Research in Chinese Universities*, *26*(3), 483-487.

[30] Wu, C. S. (2003). Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite. *Polymer degradation and stability*, *80*(1), 127-134.

[31] Avella, M., Errico, M. E., Laurienzo, P., Martuscelli, E., Raimo, M., &Rimedio, R. (2000). Preparation and characterisation of compatibilisedpolycaprolactone/starch composites. *Polymer*, *41*(10), 3875-3881.

[32] Chen, L., Zhang, Z., Zhuang, X., Chen, X., & Jing, X. (2010). Compatibilizing effect of starch-grafted-poly (L-lactide) on the poly (ε-caprolactone)/starch composites. *Journal of applied polymer science*, *117*(5), 2724-2731.

[33] Lu, Y., Tighzert, L., Berzin, F., &Rondot, S. (2005). Innovative plasticized starch films modified with waterborne polyurethane from renewable resources. *Carbohydrate Polymers*, *61*(2), 174-182.

[34] Dubois, P., & Narayan, R. (2003, August). Biodegradable compositions by reactive processing of aliphatic polyester/polysaccharide blends. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 198, No. 1, pp. 233-244). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.

[35] Wang, H., Sun, X., &Seib, P. (2001). Strengthening blends of poly (lactic acid) and starch with methylenediphenyldiisocyanate. *Journal of appliedpolymer science*, *82*(7), 1761-1767.

[36] Schwach, E. (2004). *Etude de systèmes multiphases biodégradables à base d'amidon de blé plastifié: relations structure-propriétés, approches de la compatibilisation: thèse pour le doctorat en sciences, spécialité Chimie des Matériaux* (Doctoral dissertation, Reims).

[37] Schwach, E., Six, J. L., &Avérous, L. (2008). Biodegradable blends based on starch and poly (lactic acid): comparison of different strategies and estimate of compatibilization. *Journal of Polymers and the Environment*, *16*(4), 286-297.

[38] Averous, L., Fauconnier, N., Moro, L., &Fringant, C. (2000). Blends of thermoplastic starch and polyesteramide: processing and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, *76*(7),1117-1128.

Chapitre II :

Partie expérimentale

II.1 Introduction

Ce chapitre fait office de descriptifdes réactifs utilisés ainsi que la méthode suivie pour la préparation des films polymériques, la caractérisation à l'état solidedes deux systèmes polymériques étudiés.

II.2 Polymères et Réactifs

L'amidon et le polyvinylpyrrolidone (PVP) ainsi que L'hydroxypropylméthylcellulose (HPMC)sont des polymères de qualité pharmaceutique.

Ils ont été utilisés sans purification préalable. La pureté et la provenance des polymères et réactifs utilisés sont consignés en tableau II.1

Tableau II. 1:Polymères et réactifs utilisés.

Réactifs	**Mw (g/mol)**	**Provenance**	**Pureté**
Amidon de maïs	/	Roquet France	Pur
Hydroxypropylméthylcellulose HPMC 15cps	132000	Dow chemical	Pur
Poyvinylpyrrolidon k25	34 000	ISP	Pur
Eau distillée	/	/	/

II.3 Préparation des échantillons

MélangesAmidon/PVP

-Dans un bécher de 50ml dissoudre la quantité indiqué (tableauII.2) de PVP dans 20 ml d'eau distillée.

-Chauffer la solution jusqu'à 80℃ (apparition des première bulles) en parallèle disperser la quantité indiqué d'amidon de maïs dans10ml d'eau distillée.

- ajouter la dispersion d'amidon à la solution de PVPchaude sous agitation, laisser agiter pendant 15min étalé sur plaque en polyéthylène et laissé sécher à l'air libre comme représenté sur les photos de la figure II.1.

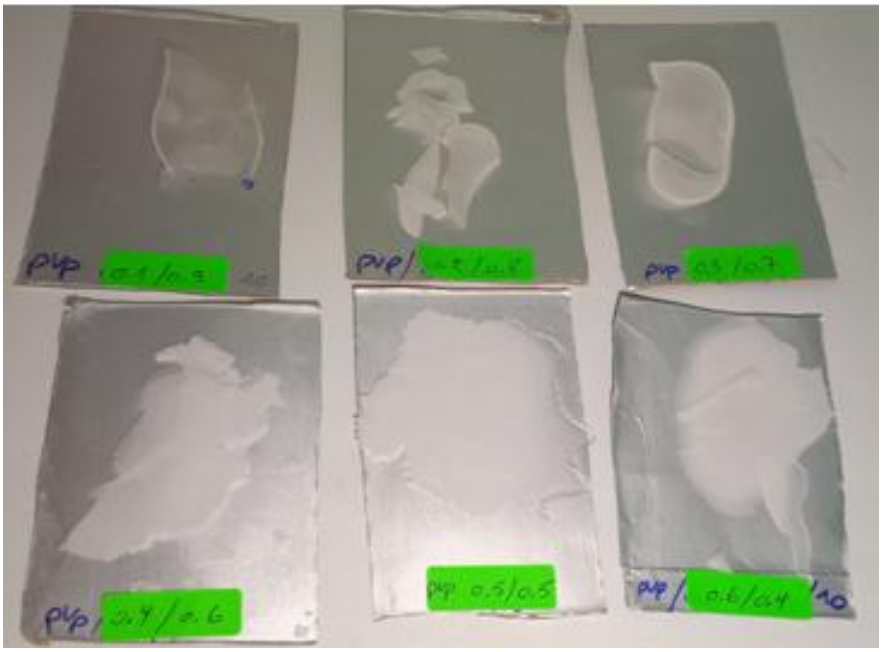


Figure II. 1: les films (amidon de maïs/PVP)après séchage

Tableau II. 2:Les rapports massique des mélanges (Amidon/PVP)

Amidon/PVP	PVP (g)	Amidon(g)
60/40	0.6	0.4
50/50	0.5	0.5
40/60	0.4	0.6
30/70	0.3	0.7
20/80	0.2	0.8
10/90	0.1	0.9

Mélanges Amidon/HPMC

-Dans un bécher de 50ml dissoudre la quantité indiqué (TableauII.2)d' HPMC dans 20 ml d'eau distillée.

-Chauffer la solution jusqu'à 80℃ (apparition des première bulles) en parallèle disperse la quantité indiqué d'amidon dans10ml d'eau distillée.

- ajouter la solution d'amidon à la solution d'HPMC sous agitation, laisser agiter pendant 15min étalé sur plaque en polyéthylène et laissé sécher à l'air libre comme représenté sur lesphotosde la figure II.2.

Tableau II. 3: Les rapports massique des mélanges (Amidon/HPMC)

Amidon/HPMC	HPMC (g)	Amidon(g)
60/40	0.6	0.4
50/50	0.5	0.5
40/60	0.4	0.6
30/70	0.3	0.7
20/80	0.2	0.8
10/90	0.1	0.9

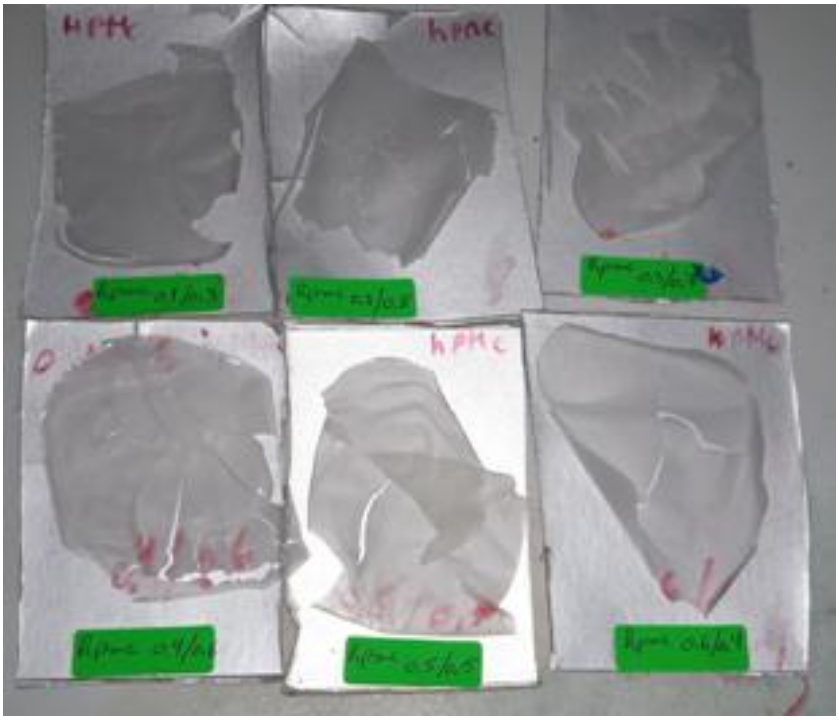


Figure II. 2:les films (Amidon/Hpmc)après séchage

Le schéma de la figure II.3 résume le mode opératoire suivi pour la préparation des mélange du système amidon de maïs/polyvinylpyrrolidone et du système amidon de maïs /hydroxypropylméthylcIellulose.

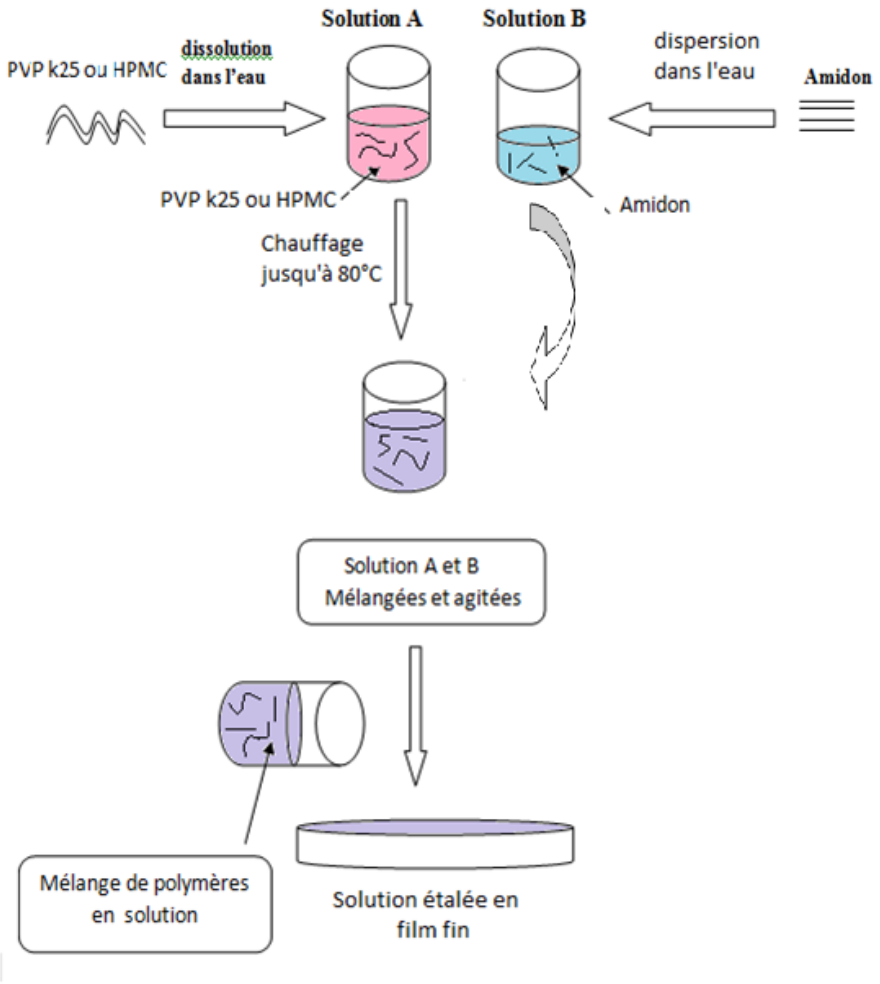


Figure II. 3 :Représentation schématique du protocole de préparation des mélanges de polymères

II.4 Caractérisation des polymères et de leurs mélanges à l'état solide

II.4.1 Par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette technique a été mise à profit dans le but de caractériser chacun des polymères et ce à travers l'identification des différents groupements fonctionnels présents dans leurs structures. La présence d'interactions spécifiques entre les polymères dans les mélanges ainsion pourra mettre en évidence ces interactions à travers le déplacement des bandes correspondant aux groupements fonctionnels susceptibles d'interagi

Les polymères ainsi que leurs mélanges ont été analysés sous forme de films très fin. Les échantillons ont été préparés de la même manière citée précédemment.

Les échantillons ont été analysés sur un spectroscophotomètre FTIR de marque Perkin Elmer Spectrum two muni d'un banc optique relié à une station de données permettant de piloter l'appareil grâce au logiciel Spectrum.

Les spectres ont été acquis entre 4000 et 400cm^{-1}avec une résolution de 2 cm^{-1} et un nombre total de balayages égal à 32. Les traitements des données ont été effectués en utilisant le logiciel Perkin Elmer Spectrum. La procédure comprenait une correction de la ligne d de base.

II.4.2 Par l'analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique a été utilisée pour analyser la stabilité thermique de nos polymères, et de leurs mélanges ainsi que pour la détermination des différentes étapes de dégradation des matériaux élaborés.

Les échantillons ont été analysés sur un appareil ATG Metler-Toledo. Une masse entre 5 et 10 mg a été chauffée de la température ambiante à 600 °C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min sous atmosphère inerte.

Chapitre III :

Résultats et discussions

III.1 Aspect des films

Parmi les critères les plus simples pouvant être utilisé pour discuter de l'établissement d'interactions aux sein de mélanges de polymères est la transparence des films étalés à partir de solutions des mélanges de polymères [1].

Cependant, alors que l'opacité du film est révélatrice de la présence d'hétérogénéités dans le matériau élaboré, sa transparence ne peut constituer une preuve irréfutable de la miscibilité du mélange. Il convient de vérifier au préalable que les indices de réfraction des deux polymères soient différents.

L'examen visuel des films des mélanges Amidon/PVP montre qu'ils sont transparents et souples dans les rapports très riches en amidon mais deviennent opaques et cassant à mesure que la teneur en PVP augmente comme illustré dans la figure III.1.

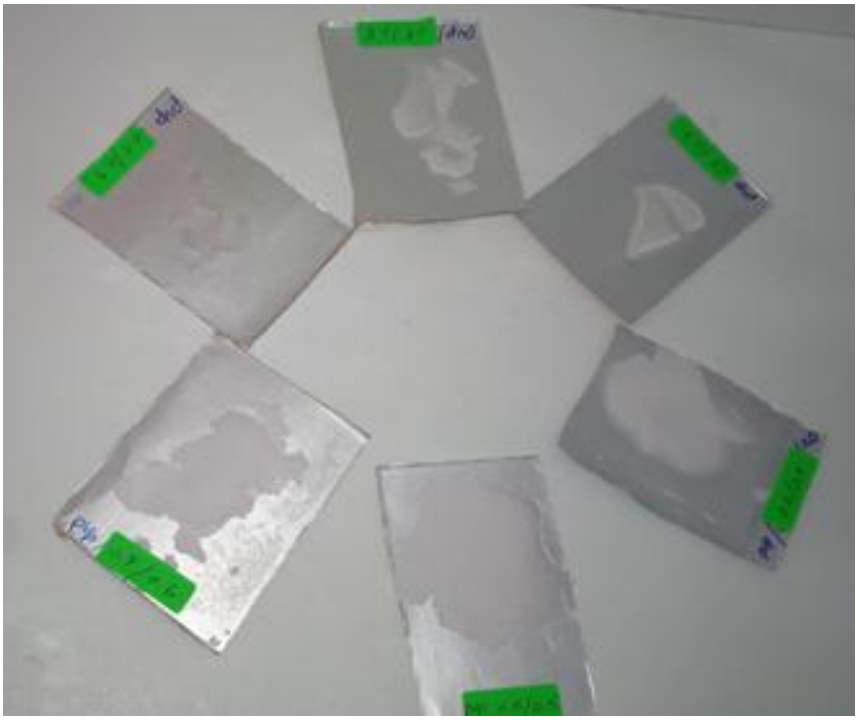


Figure III. 1 :Films étalés à partir de solutions aqueuse amidon/PVP

Les films du mélange préparés à partir de la paire Amidon/HPMC illustrés sur les photos de la figure III.2 montrent une très bonne transparence sur toute la gamme de rapports étudiée leur tenue mécanique est meilleure lorsque la teneur en HPMC est grande inversement les films sont fragiles lorsque la quantité d'amidon augmente.

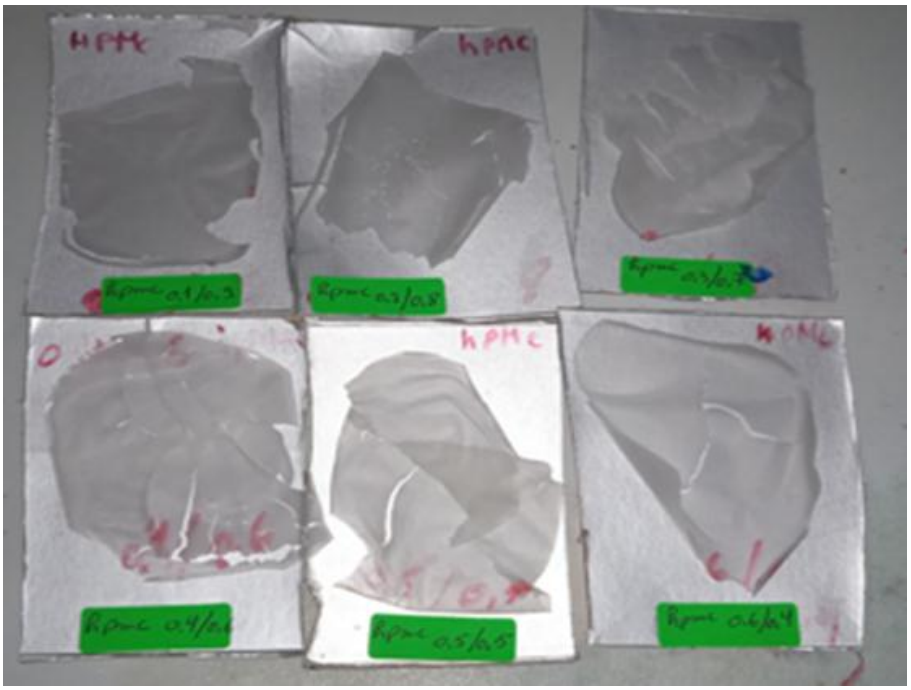


Figure III. 2 :Films étalés à partir de solutions aqueuse amidon/HPMC

III.2 Etude par Spectroscopie FTIR

III.2.1 Introduction

La spectroscopie infrarouge compte parmi les techniques qui ont été appliquées avec le plus de succès pour mettre en évidence la présence d'interactions spécifiques de type liaison Hydrogène [1,2], complexation acide-base [3]et dipôle-dipôle [4]au sein des mélanges polymériques.

Dans le cas de mélanges développant des interactions spécifiques, les spectres de tels systèmes révéleront l'apparition de nouvelles bandes ou encore le déplacement et / ou l'élargissement de bandes préexistant dans les spectres des constituants purs.

Dans le cadre de l'étude des systèmes (amidon / PVP) et (amidon / HPMC) nous nous proposons de faire une étude qui consiste à étudier les polymères puis leurs mélanges par cette technique.

Le spectre de l'amidon représenté sur la figure (III.3) dont les principaux pics caractéristiques ont été identifiés selon les données de la littérature et signalés sur le spectre. La large bande à environ 3280 cm^{-1}attribuée à la vibration d'élongation des (–OH) engagés dans les différentes associations intra et inter chaines par liaison Hydrogène, les bandes comprises entre 2930 cm^{-1} et 2855 cm^{-1} relatives aux groupements (–CH, $–CH_2$) [5,6].

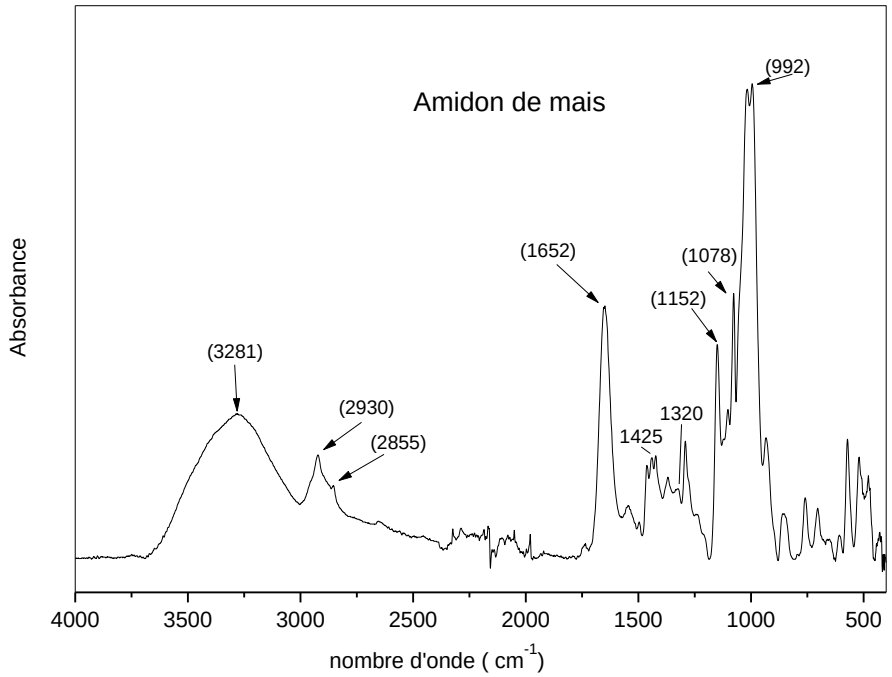


Figure III. 3:Spectre FTIR de l'amidon de maïs

Le pic à 1653 cm^{-1} qui est attribué à la vibration de cisaillement de OH provenant de l'eau d'hydratation dans la zone amorphe du polymère [7]. Les bandes autour de 1425 et 1320 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations de cisaillement -CH_2 et de déformation des -OH. Les bandes caractéristiques de la molécule d'amidon ont été observées entre 1150 et 760 cm^{-1}. Les vibrations d'étirement du C-O dans les liaisons C-O-H et C-O-C dans l'anneau du glucose dans la structure de l'amidon sont apparus respectivement à 1152 cm^{-1}, 1078 cm^{-1}[8]

Le spectre du PVP (figure III.4) présente les bandes situées à 2953, 2923 et 2886 cm^{-1} caractéristiques des groupements –C-H des méthynes et méthylènes aliphatiques et cycliques. Dans la région, s'étendant de 1800 à 1500 cm^{-1}, une bande intense à 1649 cm^{-1} relative aux groupements carbonyles de l'amide est observée. La position de cette bande est en accord avec la valeur rapportée par Du *et al.*[9] pour le PVP. Cette valeur relativement faible en comparaison avec les groupements carbonyles d'acide ou d'ester s'explique par la contribution des modes spectraux d'élongation des groupements C=O et C-N [10]**.** La bande à 1423 cm^{-1} est attribuée à la torsion et au balancement des groupements méthylènes du PVP [11]. Une autre bande située 1286 cm^{-1} relative à l'amide III [12,13] est à signaler.

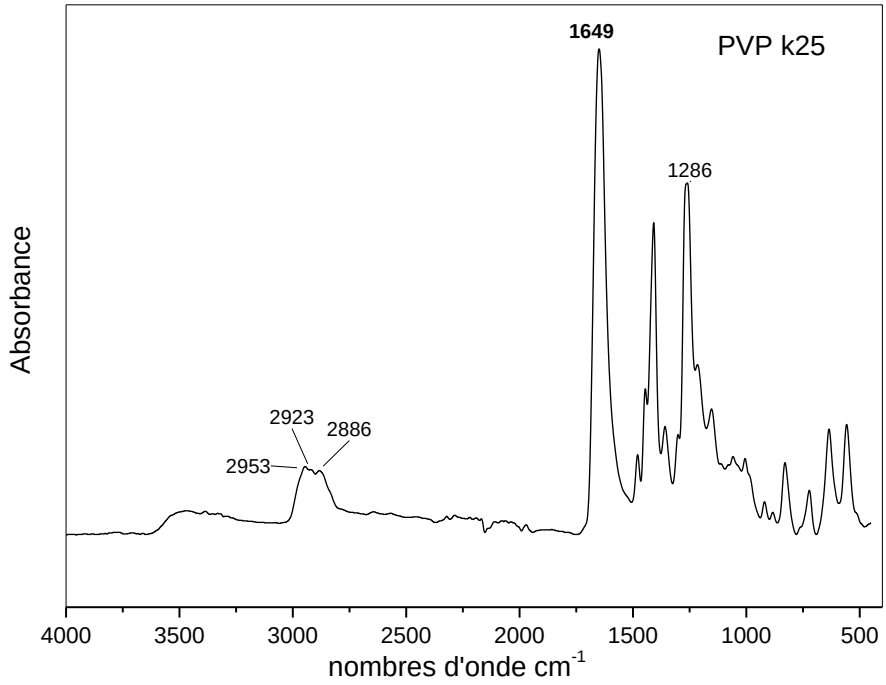


Figure III. 4 :spectre FTIR de PVP k25

Le spectre infrarouge de l'HPMC (figure III.3) montre la présence d'une forte bande de vibration caractéristique à ~1013 cm^{-1} caractéristique de la liaison C-O-C entre les unités osidiques de l'HPMC. Dans la région ~3570-3200 cm^{-1}la bande centrée à 3324 cm^{-1}attribuée à la vibration de la liaison O-H, les bandes sont associées à la présence de groupes hydroxyle du polymère et aussi les bandes entre 2800-3000 cm^{-1}correspondant aux vibration d'élongation des liaisons C-H des méthylènes et des méthyles [14,15].

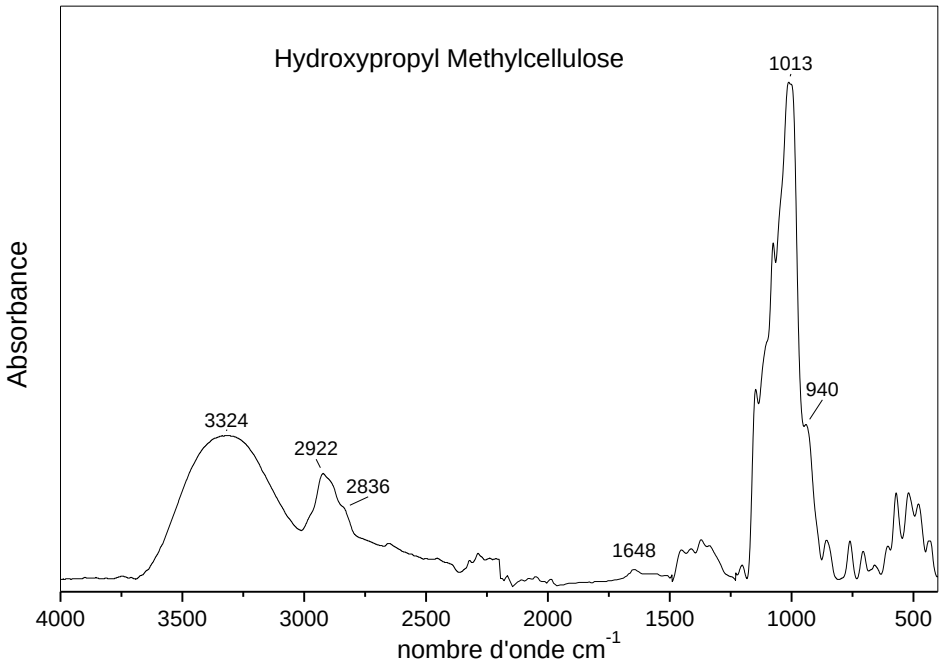


Figure III. 5:spectre FTIR de L'HPMC

Une autre bande à 1375 cm^{-1}est due à la vibration de flexion OH. La bande d'absorption à 1648 cm^{-1}est due à la vibration du groupements carbonyles résiduelle [16].

III.2.2 Mélanges à base d'amidon/PVP

Dans la région des hydroxyles, la bande des –OH de l'amidon s'affine considérablement dans le spectre du mélange Amidon/PVP de rapport 90/10 traduisant la dissociation d'une bonne partie des formes associatives intra et inter chaines de l'amidon au profit de l'association entre le carbonyle du PVP et les groupements hydroxyles de l'amidon. De plus cette bande subit un léger déplacement vers les nombres d'onde plus faibles. Ceci indique que l'interaction entre les deux polymères est plus favorable que les interactions développées entre les chaînes macromoléculaires de l'amidon.

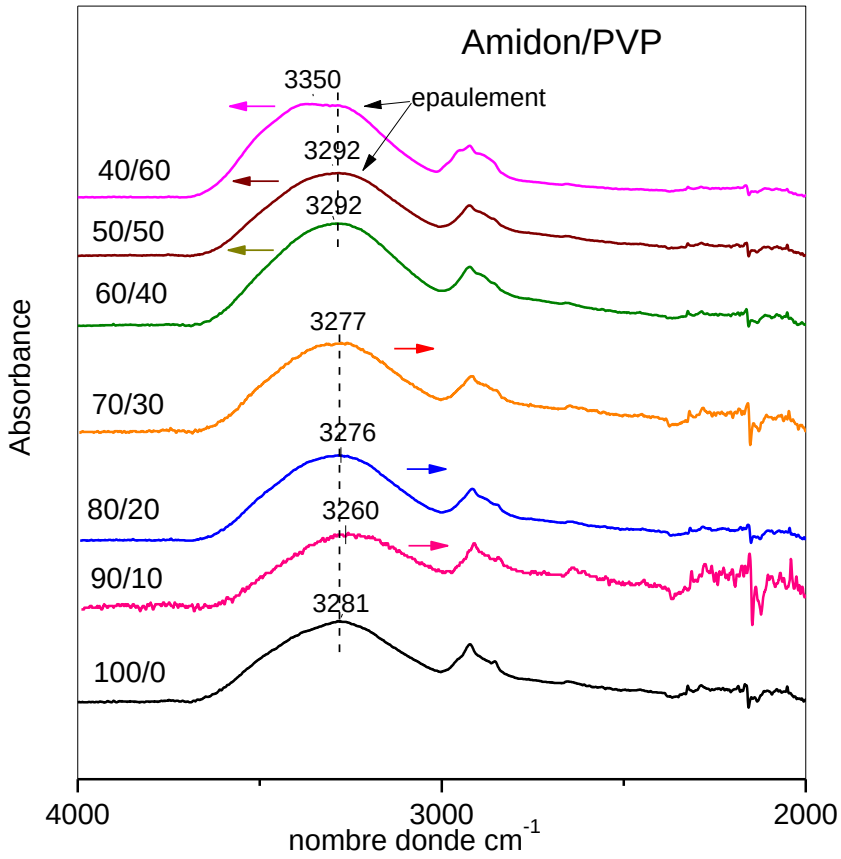


Figure III. 6 :Spectres FTIR des mélanges Amidon/PVP dans la région des hydroxyles

Les mêmes remarques sont à faire pour les mélanges de rapport 80/10 70/10 où la bande des hydroxyles subit un déplacement vers les nombres d'onde plus faibles.

Les spectres des mélanges contenant plus de 30% de PVP ou présentant un excès de PVP, présente en plus de la bande des hydroxyles initialement présente dans le spectre de l'amidon, un épaulement pour les rapports 60/40 ,50/50, et 40/60, la bande des hydroxyles subit un déplacement vers les nombres d'onde plus haut qui est un accroissement des forces de répulsions entres les chaines des deux macromolécules.

Dans la région entre 2000 et 1000 cm^{-1}les principales bandes du PVP susceptibles d'interagir par liaison hydrogène sont la bande intense à 1649 cm^{-1}relative aux groupements –C=O libres et la bande de l'azote de l'amide située à 1286 cm^{-1} .

La figure III.7 montre la superposition des spectres dans cette région comme on peut le constater la bande des carbonyles subit un léger déplacement dans les spectres des mélanges riches en amidon vers les faibles nombres d'onde traduisant une association de type liaison hydrogène entre les groupements carbonyles du PVP et les groupements hydroxyles de l'amidon. Cette interaction a pour effet d'affaiblir la liaison du carbonyle

d'où le déplacement vers les nombres d'onde plus faibles, dans le cas des mélanges riches en PVP cette bande est restée inchangé ou même c'est déplacée vers les longueurs d'ondes plus élevées traduisant une répulsion entre les chaines macromoléculaires. La bande de l'azote de l'amide n'a pas bougé vu l'encombrement stérique dont elle est sujette.

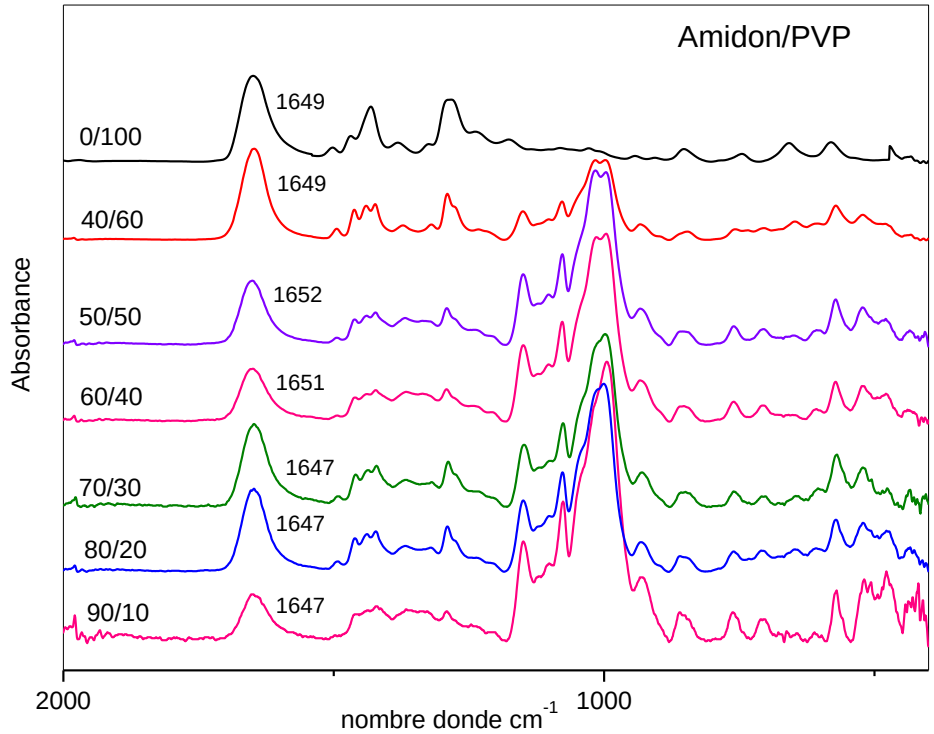


Figure III. 7 : Spectres FTIR des mélanges Amidon/PVP dans la région inferieure à 2000cm^{-1}

III.2.3 Mélanges à base d'amidon /HPMC

L'amidon et l'HPMC partage la même unité de base donc ils sont fonctionnalisés de la même manière de ce fait il est difficile de trancher sur les niveaux d'interactions néanmoins à en juger de la transparence et de la tenue mécanique des films les deux macromolécules interagissent. La figure III.8 montre les spectres FTIR des mélanges Amidon/HPMC de 400 à 400 cm^{-1}.

La large bande des hydroxyles de l'HPMC située 3324 cm^{-1}s'est déplacée vers les longueurs d'ondes plus faible, la band résiduelle des carbonyles présente sur l'HPMC est située originalement à 1648 cm^{-1} s'est shiftée de 5 cm^{-1}dans tous les mélanges signe favorable d'interactions par liaisons hydrogènes. La bande spectrale des éthers présente sur les deux polymères contient beaucoup de modes spectraux et ne peut de ce fait être

prise dans l'étude.

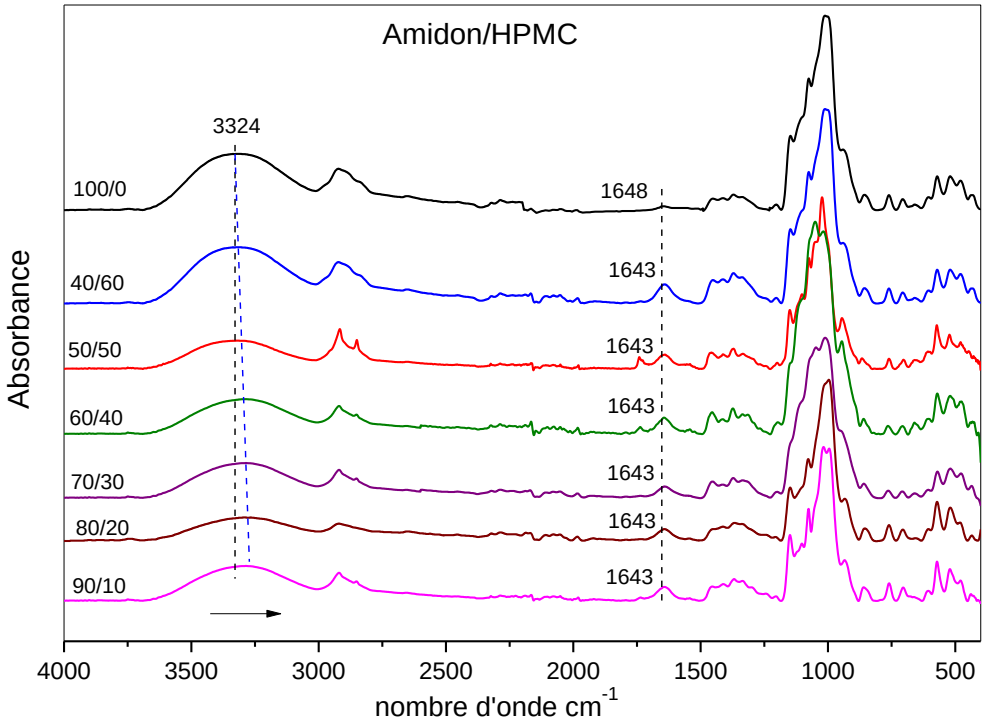


Figure III. 8 :Spectres FTIR des mélanges Amidon/HPMC

III.3 Etude par Analyse thermogravimétrique

Le tracé de la perte de masse (ATG) ainsi que la dérivée (DTG) obtenus pour le PVP k25 sont présentés en figure III.9.

L'examen du thermogramme ATG du PVP montre que celui se dégrade principalement en une seule étape précédée par une désorption d'eau correspondant à une perte de masse d'environ 15% dans le domaine de température s'étendant de l'ambiante à 80°C.

Au delà de 80°C, ce polymère est thermiquement stable sans perte de masse substantielle en dessous d'une température de 395°C. Cette valeur est en bon accord avec la littérature [17] .

Le pic observé sur la courbe DTG à 427 ° C correspondant à T_{max} est également en accord avec la littérature [18]. Le residue à 600°C est évalué à 8.4%

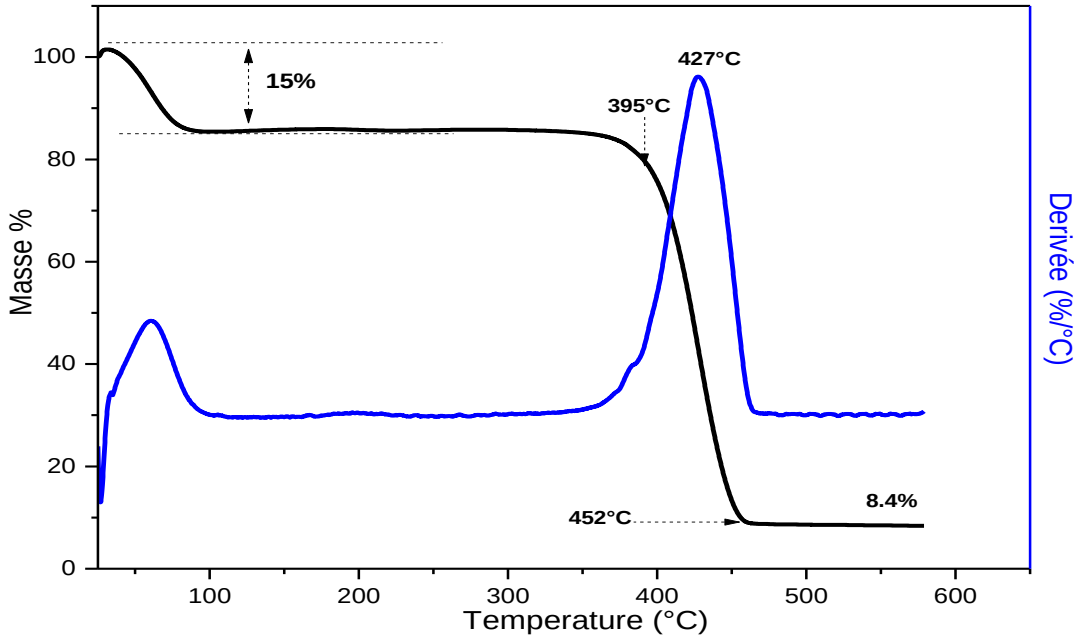


Figure III. 9 :Thermogrammes ATG et DTG du PVP

La figure III.10 illustre le thermogramme ATG de l'amidon. Le processus de dégradation de celui-ci est caractérisé dans une première étape par une perte de masse initiale de 16% qui a lieu de l'ambiante jusqu'à 130°C, liée à l'évaporation de l'eau contenue dans l'échantillon. La principale perte de masse est observée dans une seconde étape, liée à la dégradation du polymère naturel, s'amorçant à 260°C se pour suivant jusqu'à 300°C pendant laquelle 52% du polymère sont dégradés pour atteindre à la température 600°C, la masse résiduelle de 8,5% en accord avec la littérature[19].La vitesse maximale de dégradation est atteinte à 278°C comme révélé par le pic de la DTG.

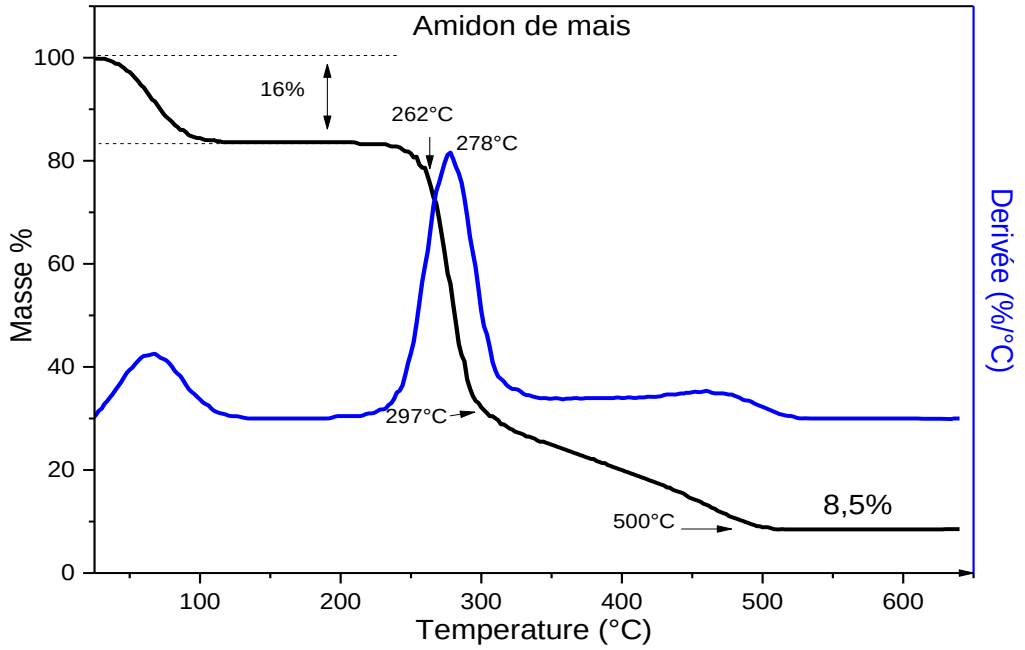


Figure III. 10:Thermogrammes ATG et DTG de l'amidon

Le tracé de la perte de masse en fonction de la température du mélange amidon/PVP de rapport 50/50 (Figure III.11)présente deux étapes de dégradation.

Une nette diminution du pourcentage de perte en masse d'eau (8%) par rapport aux constituants purs qui était de 15% pour les deux polymères a été constaté.

En effet, les deux polymères sont hautement fonctionnalisés et offrent une multitude de sites pour le développement d'interactions. A l'état isolé chacun des deux polymères Amidon et PVP développe de fortes interactions avec des molécules d'eau comme déjà mis en évidence par les pertes de masse initiales dans les thermogrammes des polymères seuls. Dans le mélange Amidon/PVP, la forte diminution de ce pourcentage révèle que les sites fonctionnels dans ce systèmes sont moins engagés dans les interactions avec les molécules d'eau et ceci en raison du développement d'interactions entre les deux polymères.Les paramètres thermogravimétriques de la première étape de dégradation dans le mélange Amidon/PVP correspondant à celle l'amidon à savoir le T_{onset}et le T_{max}restent quasiment inchangésun épaulement est apparue à 286,0°C sur le pic de DTG, aussi les paramètres du PVP sont restés inchangés .

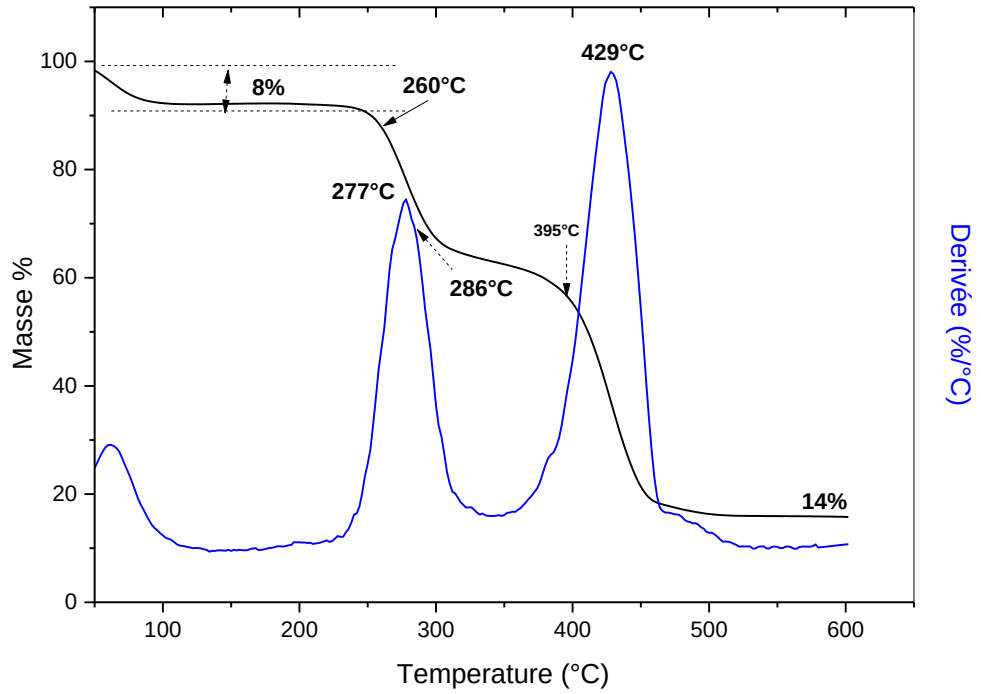


Figure III. 11:Thermogrammes ATG et DTG du mélange Amidon/PVP 50/50

Références

[1] C. Neelakandan and T. Kyu, "Hydrogen bonding interactions and miscibility studies of poly (amide)/poly (vinyl pyrrolidone) blends containing mangiferin," *Polymer (Guildf).*, vol. 50, no. 13, pp. 2885–2892, 2009.

[2] Y.-C. Su, S.-W. Kuo, D.-R. Yei, H. Xu, and F.-C. Chang, "Thermal properties and hydrogen bonding in polymer blend of polybenzoxazine/poly (N-vinyl-2-pyrrolidone)," *Polymer (Guildf).*, vol. 44, no. 8, pp. 2187–2191, 2003.

[3] N. Bouslah, N. Haddadine, F. Amrani, and R. Hammachin, "Comparison of specific interactions in P4VP/PSCA and PS4VP/PSCA blends and complexes," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 108, no. 5, pp. 3256–3261, 2008.

[4] L. H. Sim, S. N. Gan, C. H. Chan, and R. Yahya, "ATR-FTIR studies on ion interaction of lithium perchlorate in polyacrylate/poly (ethylene oxide) blends," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 76, no. 3–4, pp. 287–292, 2010.

[5] V. Pushpamalar, S. J. Langford, M. Ahmad, and Y. Y. Lim, "Optimization of reaction conditions for preparing carboxymethyl cellulose from sago waste," *Carbohydr. Polym.*, vol. 64, no. 2, pp. 312–318, May 2006.

[6] Y. Zhang and J. H. Han, "Plasticization of Pea Starch Films with Monosaccharides and Polyols," *J. Food Sci.*, vol. 71, no. 6, pp. E253–E261, Aug. 2006.

[7] R. Kizil, J. Irudayaraj, and K. Seetharaman, "Characterization of Irradiated Starches by Using FT-Raman and FTIR Spectroscopy," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 50, no. 14, pp. 3912–3918, Jul. 2002.

[8] Y. Chen, S. Liu, and G. Wang, "Kinetics and adsorption behavior of carboxymethyl starch on alpha-alumina in aqueous medium.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 303, no. 2, pp. 380–7, Nov. 2006.

[9] Y. K. Du, P. Yang, Z. G. Mou, N. P. Hua, and L. Jiang, "Thermal Decomposition Behaviors of PVP Coated on Platinum Nanoparticles," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, pp. 23–26, 2004.

[10] V. V. Chalapathi and K. V. Ramiah, "Normal Vibrations of N, N-Dimethylpropionamide," *Curr. Sci.*, vol. 37, no. 16, pp. 453–454, 1968.

[11] K. K. Kumar, Y. Pavani, M. Ravi, S. Bhavani, A. K. Sharma, and V. V. R. N. Rao, "Effect of complexation of NaF salt with polymer blend (PEO/PVP) electrolytes on ionic conductivity and optical energy band gaps," *Phys. B*, vol. 406, pp. 1706–1712, 2011.

[12] J. J. Behen, R. F. Dwyer, and B. A. Bierl, "Determination of polyvinylpyrrolidone by an infrared absorption method," *Anal. Biochem.*, vol. 9, no. 2, pp. 127–132, 1964.

[13] S. Krimm and J. Bandekar, "Vibrational spectroscopy and conformation of peptides, polypeptides, and proteins," *Adv. Protein Chem.*, vol. 38, no. C, pp. 181–364, 1986.

[14] J. Coates, "Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach," in *Encyclopedia*

of Analytical Chemistry, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

[15] M. M. Coleman, L. A. Narvett, Y. H. Park, and P. C. Painter, "Further experimental evidence for intramolecular screening in polymer blends," *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, vol. 37, no. 3, pp. 283–299, 1998.

[16] T. M. Mruthyunjaya Swamy, B. Ramaraj, and Siddaramaiah, "Thermal and morphological properties of SA/HPMC blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 4, pp. 2235–2240, May 2009.

[17] M. I. Loría-Bastarrachea, W. Herrera-Kao, J. V. Cauich-Rodríguez, J. M. Cervantes-Uc, H. Vázquez-Torres, and A. Ávila-Ortega, "A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinyl pyrrolidone)," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 104, no. 2, pp. 737–742, 2011.

[18] M. F. Silva, C. A. Da Silva, F. C. Fogo, E. A. G. Pineda, and A. A. W. Hechenleitner, "Thermal and ftir study of polyvinylpyrrolidone/lignin blends," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 79, no. 2, pp. 367–370, 2005.

[19] X. Zhu, Q. He, Y. Hu, R. Huang, N. Shao, and Y. Gao, "A comparative study of structure, thermal degradation, and combustion behavior of starch from different plant sources," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 132, no. 2, pp. 927–935, 2018.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons mené une étude des interactions dans les matériaux issus de la combinaison d'un polymère naturel, l'amidon et de polymères synthétiquesle PVP et l'HPMC.

Le but original de ce travail était d'élaboré des matériaux polymériques à base de polymères hydrosolubles constituer d'une partie synthétique et d'une autre partie naturelle àl'etat natif puis utilisé des plastifiants à différente teneur, mais les circonstances on fait que letravail c'est limité aux deux mélanges sans plastifiants avec deux techniques d'analyses.

Les résultats de la spectroscopie FTIR ont permis de mettre en évidence le développement d'interactions entre l'amidon et les groupements fonctionnels des deux autres polymères PVP et HPMC. Les résultats ont révélé que c'est interactions sont plus perceptibleentre ces deux paires de polymères lorsque la fraction du polysaccharide dans le mélange estsupérieure à celle des polymères synthétiques, l'étude par ATG sur le mélange Amidon/PVP50/50 a montré que les paramètres thermogravimétriques sont restés inchangés.

En perspective à ce travail nous proposons de faire l'étude en utilisant des plastifiants detype sorbitol, glycérol et éthylène carbonate.