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 : MOGAFI Hanane
CHERIET Chaimâa

Thème :

Etude de miscibilité d'une paire de polymères hydrosolubles à l'état solide

Soutenue publiquement le : 20 /09 /2020 , Devant le jury composé de :

Mme Euldji Amel	MAB	UYFM	Présidente
Mr Abiza Amirouch	MAB	UYFM	Examinateur
Mr Ouazib Farid	MAB	UYFM	Encadreur

Année universitaire 2019 /2020

Dédicace

Avec l'aide de Dieu, *le tout puissant ce travail est achevé, je le dédie à tous ceux qui me sont très chers.*

A mes très chers parents,

En témoignage de ma reconnaissance pour leur patience, leurs sacrifices et leur Soutien tout au long de mes études. Que ***Dieu*** *leurs prête santé.*

A mes très chères sœurs : ***WAFIA, Sara, Meriem.***

A mes cher frère ***MOHAMED, AHMED***

A mon partenaire ***DBL et sa famille***

A toute ma grande famille: *oncle, cousin, cousine. Tantes.*

À mon binôme **Chaima** **et mon camarade** **Hadda** ainsi que leurs **familles** qui ont partagée avec moi les moments difficiles de ce travaille**.**

A tous mes amis surtout mes copines, Amina, Asmaa, Rofaida, Sabah.

A toute ma promotion de chimie Macromoléculaire

Merci à tous

HANANE

Dédicace

A ma source de motivation, à ceux qui n'ont cessé de me soutenir, m'encourager et me guider tout au long de ma vie, a ceux qui ont tout sacrifié pour mon bien-être, âmes chers Parents que le Dieu les préserve, leur accorde une longue vie jusqu'à ce qu'ils me voient répondre à leurs attentes.

Aucun mot ne pourra exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à votre égard.

A mes chères sœur Bochra, Wafya, Sara et Merie, je vous dédie ce travail, et nous vous souhaitons un avenir plein de joie, de la réussite, de bonheur et de la sérénité.

A mes grands-parents, mes tantes et oncles, cousins et cousines et tous les membres de ma famille et ceux de ma grande famille, qui m'ont toujours soutenue et poussé à donner le meilleur de moi-même. Je vous porte un grand respect.

A tous mes amies avec lesquels j'ai partagé tous les moments de joie et de bonheur.

Chaimaa

Remerciements

Au début nos remerciements vont à ***Dieu, le tout puissant****, qui nous a donné la force et le courage pour poursuivre nos études.*

La première personne que nous tenons à remercier, est notre encadreur Mr ***OUAZIB,*** *on le remercie de nous avoir orienté, ainsi que pour sa patience, sa confiance, pour ses bonnes explications et ses conseils, qui nous ont guidé et éclairé dans nos recherches afin d'accomplir au mieux ce modeste travail.*

Nous adressons nos remerciements à madame ***Euldji*** *et monsieur* ***Abiza*** *pour avoir accepté de juger notre travail.*

Nous remercions M^{elle} Makaoui directrice du laboratoire chimie analytique du CRD SAIDAL de nous avoir permis de faire l'analyse FTIR chez eux.

Nous tenons à remercier tout le staff de la faculté des sciences spécialement le département SM pour leurs précieuse aide le long de l'année universitaire.

Merci également à tous ceux qui ont participé de loin ou de près à la réalisation de ce travail, qu'ils trouvent ici notre profonde reconnaissance.

Résumé :

L'objectif de ce travail est la préparation d'un film à base de biopolymère , pour cela nous nous sommes basé à l'utilisation de mélange polymérique composé par deux polymères hydrosoluble l'un naturel et l'autre synthétique : le Dextran et le polyvinylpyrrolidone .

Nos travaux ont donc porté sur l'étude d'interaction entre les deux polymères par l'analyse spectroscopique infrarouge FTIR ,après avoir fait un test de compatibilité en solution ,les résultat obtenus montrent que l'interaction entre les deux polymères est optimale lorsque la proportion du Dextran est supérieure à celle du PVP , ce qui suggère que cette paire est partiellement miscible .

Mots clés : polyvinylpyrrolidone, dextran, mélange des biopolymères.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو إعداد غشاء قائم على البوليمير الحيوي ، ولهذا اعتمدنا على استخدام خليط بوليميري مكون من بوليميرين قابلين للذوبان في الماء ، أحدهما طبيعي والآخر اصطناعي: ديكستران و بولي فينيل بيروليدون.

لذلك ركز عملنا على دراسة التفاعل بين البوليميرين والامتزاج ، عن طريق التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء FTIR ، بعد إجراء اختبار التوافق البصري ، و في النتائج توصلنا إلى أن التفاعل بينهما ممتاز. عندما تكون نسبة ديكستران أكبر من نسبة pvp ، فهذا يشير إلى أن هذين الزوجين قابلان للامتزاج جزئيًا.

الكلمات مفتاحية: بولي فينيل بيروليدون ، ديكستران ، خليط من البوليميرات الحيوية .

.

Liste des Abréviations et Symboles

$\emptyset$	**:** Fraction volumique
$\boldsymbol{\varepsilon}$	**:** Energie d'interaction
Δ**Gm**	**:** l'énergie libre
Δ**Hm**	**:** l'enthalpie de mélange
Δ**Sm**	**:** l'entropie de mélange
AIBN	**:** Azobisisobutyronitrile
Dex	**:** Dextran
DMAc	: N,N-diméthylacétamide
DMF	: N,N-diméthylformamide
DMSO	: Diméthylsulfoxyde
FTIR	: Spectroscopie d'absorption infrarouge à transformer de fourrier
HIPS	: High -impact polystyrène
HPMC	: Hydroxypropylméthyle cellulose
$\mathbf{N_A}$ **et** $\mathbf{N_B}$	: Degré de polymérisation
NRRL	: Leuconostocmesenteroides
PHA	: Polyhydroxydlkanoates
PLA	: Acide polylactique
PVP	: Polyvinylpyrrolidone
T	: la température
VP	: N-vinylpyrolidone
$\boldsymbol{\chi_{AB}}$	: paramètre d'interaction

Liste des figures et tableaux

CHAPITRE I

Liste des figures

Figure I. 1 : représentation schématique de polymères linéaires 5
Figure I. 2 : représentation schématique de polymères ramifies 5
Figure I. 3 : représentation schématique de polymère réticulé 6
Figure I. 4: représentation schématique de polymère semi-cristallin 7
Figure I. 5 : Organigramme des différentes familles des biopolymères. [12] 11
Figure I. 6 : Différentes motifs de répétition des quelques polysaccharides. 12
Figure I. 7: Synthèse de Reppe de la N-vinylpyrrolidone (C6H9NO; M. 111,1 g/mol) [14] 13
Figure I. 8**:** Mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire De la N-vinylpyrrolidone dans l'eau **[14]** 14
Figure I. 9 **:** Polymérisation pop-corn du N-vinylpyrrolidone (crospovidone) **[20]** 15
Figure I. 10: Représentation schématique de la structure générale du polyvinylpyrrolidone 15
Figure I. 11**:** Représentation schématique de la structure générale du Dextran synthétisé par Leuconostoc Mésentéroides 18
Figure I. 12: Comportement des mélanges de polymères en solution. **[33]** 24

Liste des Tableaux

Tableau I. 1: Effet du poids moléculaire sur la température de transition vitreuse [22] 16
Tableau I. 2 Classement **caractéristique des mélanges.** 22

CHAPITRE II

Liste des figures

Figure II. 1: solutions polymères PVP/Dex (40000 et 500000) après 24 h. 28
Figure II. 2: photo des films PVP / Dex 40000 et 500000 préparé après le séchage 28

Liste des Tableaux

Tableau II. 1: Polymères et réactifs utilisés. 27
Tableau II. 2**:** Tests de compatibilité entre le PVP k 25 et les dextrans**.** (Solvant : eau, volume : 20ml) 27

CHAPITRE III

Liste des figures

Figure III. 1 : Films étalés à partir de solutions aqueuse (A)dextran 500000 , (B) PVP / Dex 75/25, (C)PVP / Dex 50/50, (D) PVP, (E) PVP / Dex 25/75 30
Figure III. 2**:** Représentation schématique de liaisons hydrogènes intra et interchaînes dans la cellulose **[10] .** 32
Figure III. 3**:** Représentation schématique de l'auto-association de groupements phénol **[13]** 32
Figure III. 4 : spectre FTIR du PVP k25 33
Figure III. 5: spectre FTIR du Dextran 500000 34
Figure III. 6 **:** Représentation schématique de l'auto-association au sein du dextran. 34
Figure III. 7**:** Spectres FTIR des mélanges PVP / Dex dans la région des hydroxyles 35
Figure III. 8: Représentation schématique des liaisons Hydrogène entre PVP et dextran 36
Figure III. 9 : Spectres FTIR des mélanges PVP / Dex dans la région des carbonyles. 37
Figure III. 10: Spectre FTIR du mélange Dex/PVP 50/50 et sa dérivée seconde. 39

Liste des Tableaux

Tableau III. 1: Nombre d'onde de la bande des carbonyles dans les spectres des mélanges PVP / Dex dans la région 1800-1550 cm-1 37
Tableau III. 2: Résultats des déconvolutions des spectres des mélanges de différents rapports 39

Table des matières

Introduction générale 1

Références bibliographiques 3

Chapitre I : Etude *bibliographique*

1 Généralité sur les polymères 4

1.1 Introduction 4

1.2 Définition de polymère : 4

1.3 Architecture des polymères : 4

1.3.1 Polymères linéaire : 4

1.3.2 Polymères ramifiés : 5

1.3.3 Polymères réticulés : 6

1.3.4 Polymères amorphes et polymères cristallins : 6

1.4 Structure des polymères : 7

1.4.1 Les homopolymères : 7

1.4.2 Les copolymères : 7

1.5 Propriétés des polymères : 7

1.5.1 Propriétés thermiques : 8

1.5.2 Propriétés mécaniques : 8

1.5.3 Propriétés électriques : 9

2 Les Biopolymères 9

2.1 Définition 10

2.2 Origine des biopolymères 10

2.3 Différentes familles de biopolymères 10

2.4 Polysaccharides 11

3 Le polyvinylpyrrolidone 12

3.1 Synthèse de la N-vinylpyrrolidone 12

3.2 Synthèse du polyvinylpyrrolidone soluble 13

3.3 Structure et propriétés 15

3.4 Les applications pharmaceutiques des polyvinylpyrrolidones 16

3.5 Applications industrielles 17

4 Le dextran 17

4.1 Synthèse des Dextrans 17

4.2 Structure et propriétés 18
4.3 Applications pharmaceutiques et biomédicales des dextrans 19
4.4 Applications industrielles 20
5 Mélanges de polymères 20
5.1 Introduction 20
5.2 Thermodynamique des mélanges de polymères : 20
6 Les mélanges de biopolymères 22
7 Références bibliographiques 25

Chapitre II :Partie expérimentale

1 Polymères et réactifs 27
2 Caractérisation des polymères et de leurs mélanges à l'état solide. 27
2.1 Tests de compatibilité 27
2.2 Caractérisation des polymères et de leurs mélanges par spectroscopie FTIR 28
2.2.1 Préparation des échantillons 29
2.2.2 Analyse 29

Chapitre III :Résultats et discussions

1 Etude de la miscibilité du système dextran/PVP à l'état solide 30
1.1 Clarté optique des films des mélanges 30
1.2 Etude du système PVP / dextran par FTIR 31
Références bibliographiques 40
Conclusion générale 41

Introduction

Introduction générale

De par leurs structures chimiques particulières, les biopolymères présentent des propriétés intéressantes et innombrables. Les applications les plus répandues de ce type de macromolécules sont médicales **[1,2],** pharmaceutiques **[3,4]** et agroalimentaires **[5,6],** d'autant plus que leurs prix élevés de départ justifient leur utilisation dans des applications à haute valeur ajoutée.

Les polymères naturels présentent une excellente biocompatibilité, cependant leurs propriétés mécaniques sont souvent faibles **[7,8]**. A l'inverse les polymères synthétiques**,** sont dotés de bonnes propriétés mécaniques et d'une bonne stabilité thermique **[9,10]**. De plus les processus de transformation permettent d'obtenir un large éventail de formes différentes et à faible coût de production.

Par ailleurs, depuis plusieurs décennies déjà, la recherche en matériaux polymères est de moins en moins axée sur la synthèse de nouveaux matériaux et s'oriente de plus en plus vers la modification ou la combinaison de polymères déjà existants **[11,12].** En effet le mélange de polymères offre une voie alternative à la fois économique et pratique. Nous citerons comme exemple de mélanges commerciaux miscibles celui à base de polystyrène / polyphénylène oxyde commercialisé par « General Electric » sous le nom de Noryl^{TM} **[13]** ou encore le mélange Hydroxypropyl amidon/ Carrageenan utilisé dans la fabrication de gélules molles **[14].** Pour les mélanges immiscibles à titre d'exemple nous pouvons citer l'exemple du polystyrène mélangé au polybutadiène **[13].** 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 polymères, les biopolymères, leur origine ainsi que leurs principales applications.

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 de l'étude de tels systèmes.

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

Références bibliographiques

[1]: E. Leclerc, K.S. Furukawa, F. Miyata, Y. Sakai, T. Ushida, T. Fujii, . Biomaterials 2004; 25, 4683

[2]: E.M. Noah ,J. Chen, X. Jiao .Biomaterials 2002;23 14, 2855.

[3]: O. Felt, P. Furrer, J.M. Mayer, B. Plazonnet, P. Buri, R. Gurny, .Int. J. Pharm. 1999;

180, 185

[4]: J.S. Song, C.H. Such, Y.B. Park, S.H. Lee, N.C. Yoo, J.D. Lee, K.H. Kim, S.K. Lee, Eur. J. Nucl. Med. 2001; 28, 489

[5]: C. I. Moraru, T-C. Lee, M. V. Karwe , J. L. Kokini, . J. Food. Sci. 2002; 67 8, 3026.

[6]:N.Gontard, S.Guilbert, J. L. Cuq, J. Food. Sci. 1993; 58, 206.

[7]: J.K.F. Suh, H.W.T. Matthew, . Biomaterials. 2000; 21, 2589.

[8]: P.Giusti, L. Lazzeri, S. Petris, M .Palla, M.G. Cascone, Biomaterials, 1994;15,1229.

[9]: J.G. Martınez, R. Benavides, C. Guerrero, B.E. Reyes, Polym. Degrad. Stab., 2004;

86, 129.

[10]: S.M. Moghimi, A.C. Hunter. Trends Biotechnol. 2001; 18, 412.

[11]: D. R. Paul, and S. Newman, Polymer Blends, Eds Vol. I and 2. Academic Press. New York. 1978.

[12]: O. Olabisi, L. M Robcson, M. T. Shaw, Polymer-Polymer Miscibility. Academic Press, New York, 1979.

[13]: J.J. Scobbo, Jr. , L. A. Goettler, applications of polymer alloys and blends, chapter 13 , 953. L. A. Utracki .Polymer Blends Handbook Kluwer Academic Publishers 2002.

[14]: P. R. Draper, K. E. Tanner, J. J. Getz, S. Burnett, and E. Youngblood , 1999. Film forming compositions comprising modified starches and iota-carrageenan and methods for manufacturing soft capsules using same. International Patent Application WO 0 103 677.

Chapitre I

Etude *bibliographique*

1 Généralité sur les polymères

1.1 Introduction

La science macromoléculaire est un domaine récent de la chimie, c'est seulement dans les années 1920 que H.Staudinger a proposé la notion de la macromolécule. L'importance économique des matériaux polymères a suscité, à partir de la fin des années 1930, une explosion des recherches dans ce domaine, aussi bien théoriques qu'expérimentales. En effet, les composés macromoléculaires présentent un rôle très important dans tous les domaines de la vie.

1.2 Définition de polymère :

Le terme polymère (du grec polus qui signifie « nombreux, plusieurs» et mêros qui signifie « unité, partie») ; regroupe tout matériau formé par la répétition d'un très grand nombre **n** de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui sont liées entre elles par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachent que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités [1].

La polymérisation est la réaction à partir de laquelle des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules.

1.3 Architecture des polymères:

Les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en trois grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être partiellement cristallins [2].

1.3.1 Polymères linéaire :

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse.

La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux [3].

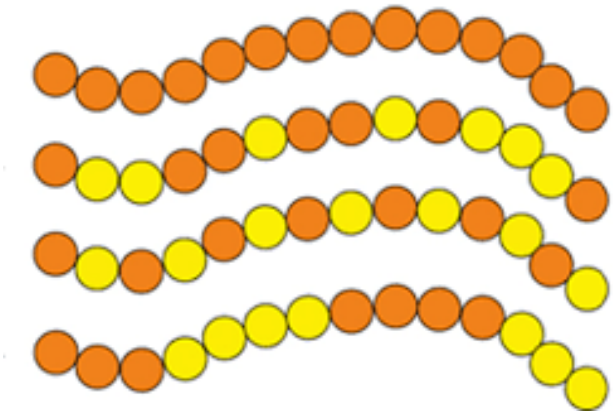


Figure I. 1 : représentation schématique de polymères linéaires

1.3.2 Polymères ramifiés :

Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [3].

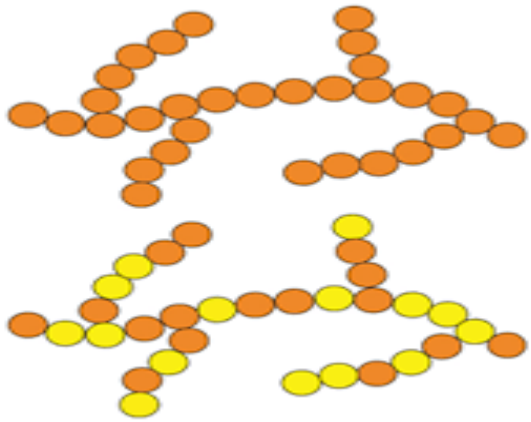


Figure I. 2 : représentation schématique de polymères ramifies

1.3.3 Polymères réticulés :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau [3].

.

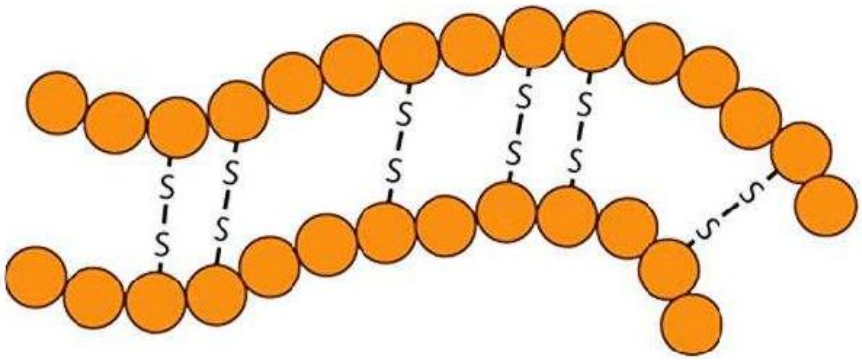


Figure I. 3 : représentation schématique de polymère réticulé

1.3.4 Polymères amorphes et polymères cristallins :

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance (voir figure I.4). Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être observées en lumière polarisée. Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline [3].

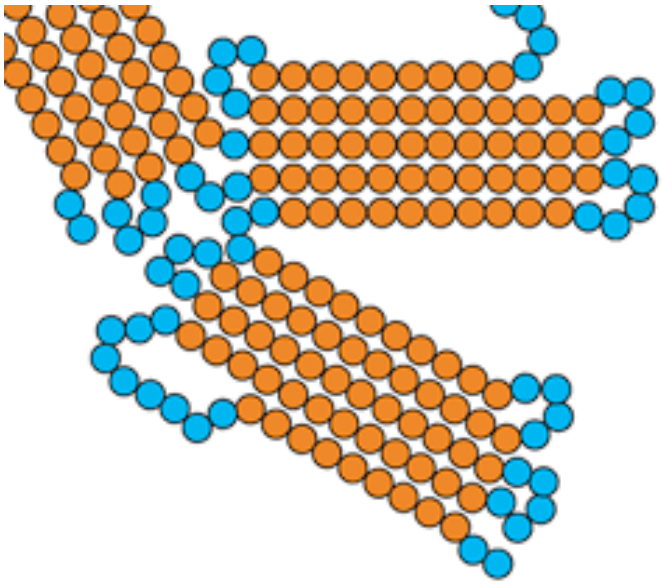


Figure I. 4: représentation schématique de polymère semi-cristallin

1.4 Structure des polymères :

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en deux catégories principales les homopolymères et les copolymères.

1.4.1 Les homopolymères :

Les homopolymères sont des macromolécules possédant un motif répétitif identique tout au long de leurs chaines, leurs propriétés mécaniques, d'écoulement à l'état fondu et optique, sont étroitement liées à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes [4].

1.4.2 Les copolymères :

Sont des polymères qui possèdent plusieurs motifs répétitifs différents, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes arrangements, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

1.5 Propriétés des polymères :

Les polymères présentent panoplie de propriétés intéressantes qui rend l'utilisation de ces matériaux très varié touchant à diffèrent domaines industrielle.

1.5.1 Propriétés thermiques :

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermiques en trois types:

1.5.1.1 Les thermoplastiques :

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Les polymères représentant cette famille sont constitués par des macromolécules linéaires dont les liaisons inter-chaines reliées sont faibles et peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [5].

1.5.1.2 Les thermodurcissables :

Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [6].

1.5.1.3 Les élastomères :

Ces polymères présentent les même qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [7].

1.5.2 Propriétés mécaniques :

La grande majorité des polymères sont utilisés pour supporter des charges, c'est-à-dire qu'ils ont une fonction mécanique. Pour assurer cette fonction souvent critique, il convient de correctement dimensionner les pièces de structures, afin d'assurer leur résistances

mécaniques et leur durée de vie en service. Les propriétés mécaniques des polymères sont fortement influencées par la température et la vitesse de déformation. Pour un même matériau, une augmentation de la température conduit à un comportement évoluant de fragile à ductile, de même qu'une décroissance de la vitesse de déformation [8].

1.5.3 Propriétés électriques :

De part la nature même des liaisons atomiques qui existent dans les polymères (liaisons covalentes le long des chaînes, liaisons de Van der Waals ou ponts hydrogène entre les chaînes), ceux-ci ne comprennent aucun porteur de charges électriques (électron ou ions). Les matières plastiques ont donc une résistivité très élevée et constituant par conséquent d'excellents isolants électriques. Le comportement des polymères sous champs électriques de haute fréquence, dépend de la polarité de la molécule. Sur ce plan, les polyéthylènes et les polypropylènes, grâce à leur structure régulière constituée uniquement d'atomes de carbones et d'hydrogène, sont les plus intéressants [9].On peut ainsi isoler des câbles électriques de haute fréquence avec ces polymères.

2 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 issus de 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 CO_2 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 CO_2 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, si bien que le bilan global en CO_2 est nul et sans effet négatif sur notre environnement. Il convient néanmoins de modérer cette vision optimiste en tenant compte des dépenses énergétiques mises en oeuvre afin de transformer et mettre en forme ces biomatériaux biodégradables.

2.1 Définition [10,11]

Les biopolymères sont des polymères naturels issus de ressources renouvelables, de plantes, d'algues ou d'animaux. Ils peuvent également être obtenus par des procédés de synthèses à partir de monomères naturels issus de ressources renouvelables.

Les biopolymères regroupent à la fois les macromolécules biobasées, les macromolécules biodégradables et les macromolécules biocompatibles.

Ils se composent de motifs structuraux répétitifs tels que les acides aminés (protéines), des nucléotides (acides nucléiques), et des sucres (polysaccharides), qui sont liés par condensation. La différence majeure entre les biopolymères et les polymères synthétiques, c'est que les premiers sont des polymères exclusivement isotactiques, avec des structures moléculaires bien définies et sont généralement polyélectrolytes. La stéréochimie des biopolymères est très importante pour la compréhension de leurs fonctions biologiques.

2.2 Origine des biopolymères

Les biopolymères peuvent provenir d'origines variées :

- Animale : chitine, chitosane, protéines animales telle la gélatine ou la caséine.
- Végétale : amidon, cellulose, lignine, protéines végétales telles que le gluten.
- Microbienne : polymères issus de la sécrétion de matières premières naturelles telles que le glucose par des microorganismes.
- Synthétique : polymérisations d'entités biologiques provenant de la fermentation de sucres, tel que l'acide lactique pour donner du poly (acide lactique) qui peut également être synthétisé chimiquement.

2.3 Différentes familles de biopolymères [12]

Les biopolymères d'origine biologique peuvent être classés en quatre grandes familles :

– les polysaccharides

– les protéines ou polypeptides ;

– les polyesters synthétisés par des bactéries ;

– les polynucléotides.

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

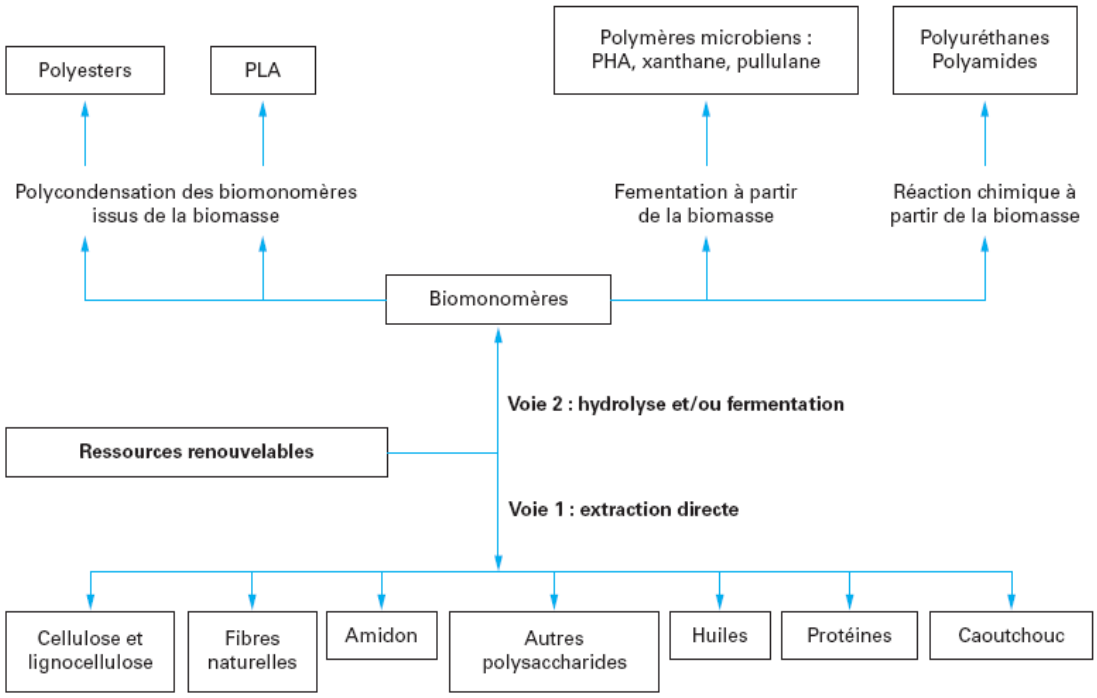


Figure I. 5 : Organigramme des différentes familles des biopolymères. [12]

2.4 Polysaccharides

Les polysaccharides sont des biopolymères aux structures chimiques variées générant un large éventail de propriétés physico-chimiques et leur permettant d'être utilisées dans des applications diverses.

De plus leur aptitude à être modifiés constitue un atout majeur pour optimiser leurs applications. **[10]**

Ils peuvent être d'origine microbienne telle que le xanthane et le dextran, animale telle que l'héparine et le glucogène et végétale telle que la cellulose et l'amidon. Ils peuvent également être issus d'algues comme les alginates et les carraghenanes.

Les polysaccharides produits par des microorganismes sont nommés exopolysaccharides

Parmi les plus connus, on peut citer la cellulose, l'amidon, la chitine et le chitosan représentés sur la figure I.6.

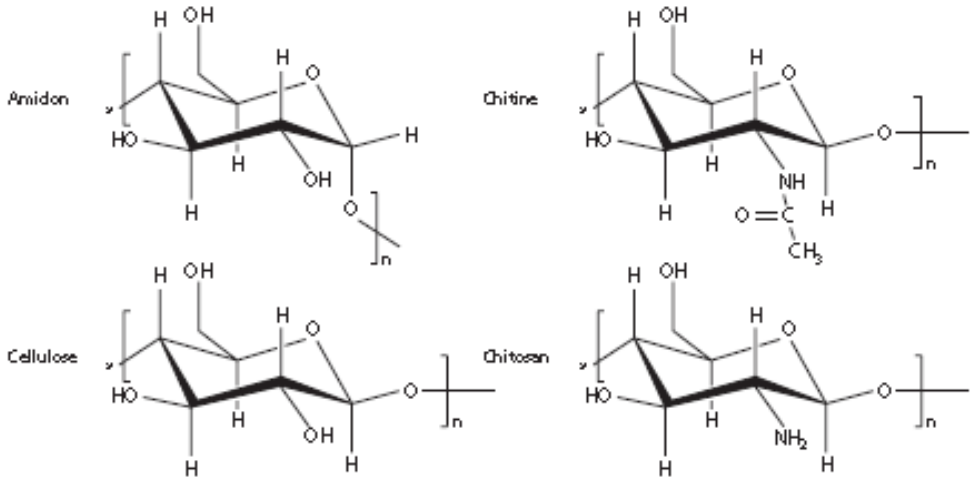


Figure I. 6 : Différentes motifs de répétition des quelques polysaccharides.

Ils sont utilisés en tant qu'agent épaississant et gélifiant dans l'industrie agroalimentaire et cosmétique.

A titre d'exemple l'amidon trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant. Il est également utilisé dans la production papetière, l'industrie pharmaceutique, textile et cosmétique.

Certains d'entre eux sont employés comme agents stabilisants dans l'industrie de la peinture, agroalimentaire et pétrolière.

3 Le polyvinylpyrrolidone

Le polyvinylpyrrolidone se présente sous deux formes : une forme soluble connue sous le nom de povidone et une forme insoluble connue sous le nom de crospovidone. Il est obtenu par polymérisation de la N-vinylpyrrolidone.

3.1 Synthèse de la N-vinylpyrrolidone

La N-vinylpyrrolidone (VP) est préparée par une synthèse en cinq étapes (Figure I.7)**,** la première étape de la réaction est la réaction de l'acétylène avec du formaldéhyde. Le produit est le 1,4-butynediol, qui est ensuite hydrogéné en 1,4-butènediol, puis en 1,4-butanediol. Ensuite le produit subit une étape de cyclisation oxydative, ce qui conduit au γ-butyrolactone. La lactone est transformée en 2-pyrrolidone par condensation avec l'ammoniac sous pression. Enfin, le 2-pyrrolidone est vinylé avec de l'acétylène. **[13]**

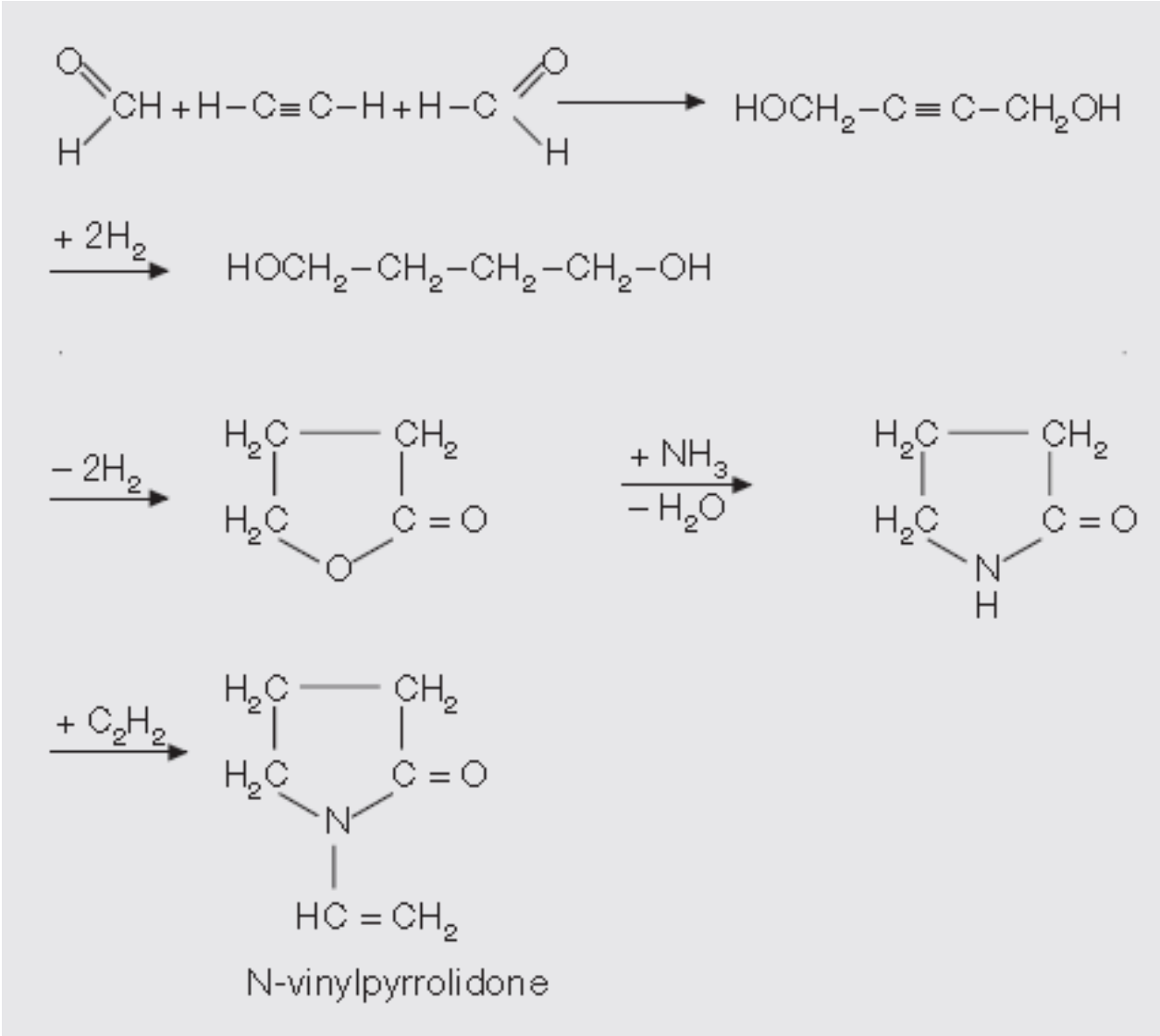


Figure I. 7: Synthèse de Reppe de la N-vinylpyrrolidone (C6H9NO; M. 111,1 g/mol) [14]

3.2 Synthèse du polyvinylpyrrolidone soluble

La synthèse est généralement réalisée par polymérisation radicalaire avec des initiateurs de radicaux libres (figure I.8), même si le PVP peut être obtenu par l'initiation cationique (pour les faibles poids moléculaire) ou par irradiation. **[15,16]**.

Le procédé le plus répandu utilise du peroxyde d'hydrogène en tant qu'initiateur, de l'ammoniac comme modificateur, et de l'eau comme milieu réactionnel. **[17]** l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et les peroxydes organiques sont aussi largement utilisés **[18,19].**

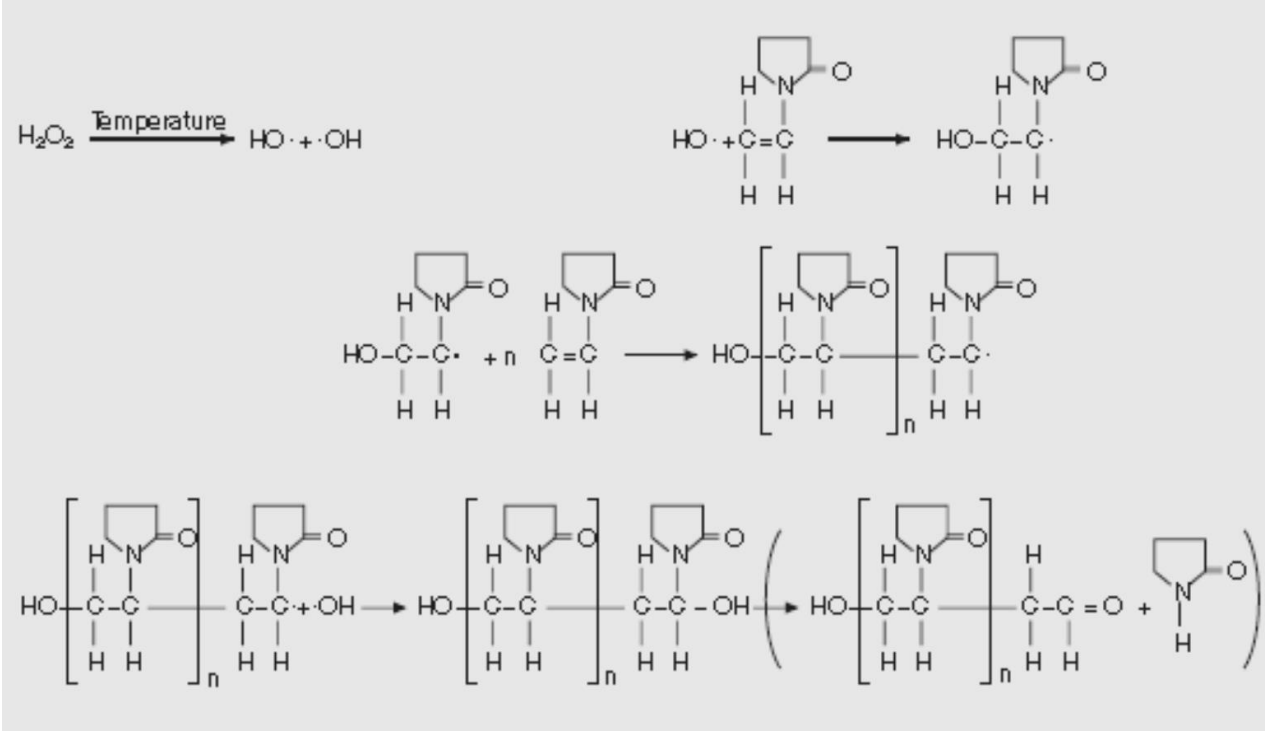


Figure I. 8: Mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire De la N-vinylpyrrolidone dans l'eau ***[14]***

Les grades de faibles à moyens poids moléculaires du polyvinylpyrrolidone soluble sont séchés par pulvérisation pour produire des poudres de povidone de qualité pharmaceutique, tandis que les grades de poids moléculaires élevés sont séchés en tambour. Par ailleurs, le polyvinylpyrrolidone insoluble (crospovidone) est obtenu par polymérisation popcorn de la N-vinylpyrrolidone [20]. Le processus de synthèse est illustré dans la figure I.9. Il utilise soit un hydroxyde alcalin à des températures supérieures à 100°C, qui conduit à la formation d'un certain nombre de monomère bifonctionnel, soit l'ajout d'un faible pourcentage de monomères bifonctionnels dans l'eau pour amorcer la réticulation du polymère.

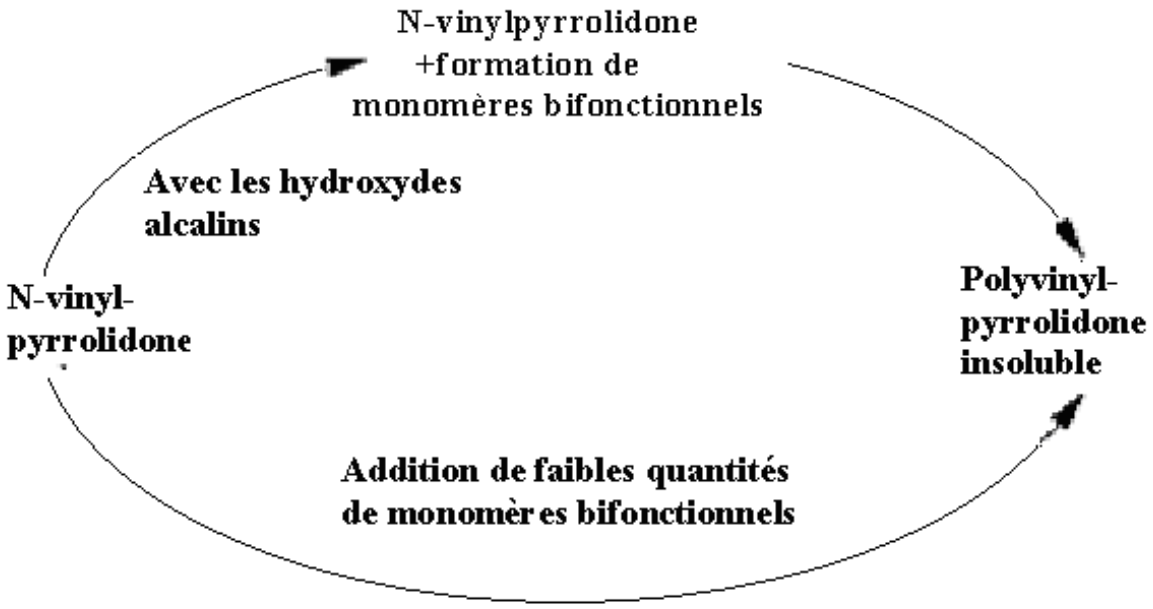


Figure I. 9 ***:*** *Polymérisation pop-corn du N-vinylpyrrolidone (crospovidone)* ***[20]***

3.3 Structure et propriétés

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 :

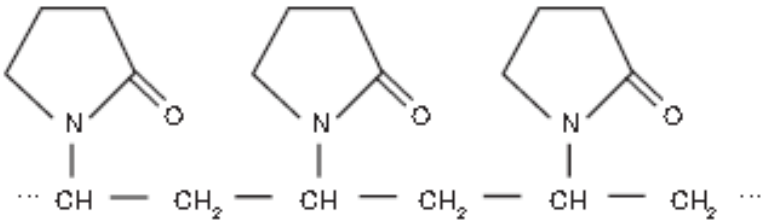


Figure I. 10: Représentation schématique de la structure générale du polyvinylpyrrolidone

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 monomoléculaire le N-méthyl-2-pyrrolidone, le PVP présente un moment dipolaire élevé de 4,07 Debye. **[21]** 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 [22]

PVP	K expérimental	Mw (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

*les masses moléculaires sont revues en hausse après 1980

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 sels inorganiques. **[23]**

3.4 Les applications pharmaceutiques des polyvinylpyrrolidones

Les povidones ont été initialement utilisés durant la seconde guerre mondiale comme substitut de plasma grâce de leur similitude aux protéines sériques.

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 suspenstions pour la voie orale.

Ils sont utilisés dans la fabrication de désinfectants : la povidone iodée.

Les crospovidones, sont aussi très répandus dans le domaine pharmaceutique grâce à leurs actions de désintégration dans les comprimés. De plus, les povidones micronisés sont utilisés pour le traitement des diarrhées dans quelques pays.

3.5 Applications industrielles

Le PVP trouve beaucoup d'applications dans l'industrie cosmétique, il est utilisé comme lustrant dans les gels coiffants, émollients et hydratants 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.

4 Le dextran

Les dextrans sont définis comme étant des polysaccharides bactériens neutres, appelés aussi exopolysaccharide du fait qu'ils soient excrétés à l'extérieur de la paroi cellulaire de la bactérie. Commercialement, ils se trouvent sous la forme linéaire où les unités glycosidiques sont reliées par des liaisons chimiques en α-D-(1-6), qui constituent 95% du nombre total de liaisons glucosidiques **[24]**

4.1 Synthèse des Dextrans

Le dextran est produit dans plusieurs pays développés pour des applications industrielles et pharmaceutiques. Pharmacia (Suède), où les dextrans cliniques ont été inventés, est encore le producteur principal de dextrans. Des chiffres exacts concernant la production mondiale annuelle ne sont pas disponibles, mais la production totale de fractions de dextran peut bien dépasser les 1000 tonnes/an.

Le dextran est produit à partir de saccharose par fermentation avec des cultures non pathogène de Leuconostoc. Alors que presque 100 souches de Leuconostoc sont connues **[25],** la plupart des producteurs utilisent actuellement la souche Leuconostoc mesenteroides NRRL B-512 (F). **[26,27].**

Bien que les autres souches soient utilisées dans quelques pays, les dextrans élaborés paraissent être plutôt semblables à ceux qui dérivent de B-512 (F).

Le procédé est basé sur la culture Leuconostoc en présence de saccharose. Pour soutenir la croissance vigoureuse de l'organisme, des extraits de levure, liqueurs de maïs ou des extraits

de malt avec un bouillon de peptone ou de tryptone sont ajoutés au milieu. La concentration du saccharose, le pH, la température, et le temps contribuent au rendement total au poids moléculaire et au taux de ramifications du dextran natif obtenu.

Ce procédé permet l'obtention de masses moléculaires élevées de quelques centaines de milliers à plusieurs dizaines de millions de g/mol.

Le dextran natif obtenu est alors partiellement hydrolysé avec de l'acide chlorhydrique dilué et par la suite fractionné par précipitations dans l'éthanol ou par filtration sur membrane pour obtenir les fractions de poids moléculaire et de polydispersité désirés.

En effet les dextrans ainsi synthétisé ne peuvent être utilisés directement dans des applications pharmaceutiques et biomédicales :

Les plus faibles masses moléculaires moyennes vont être rapidement éliminés en présence du sang alors que les masses élevées vont entraîner une coagulation.

4.2 Structure et propriétés

La structure chimique est représentée sur la Figure I.11 :

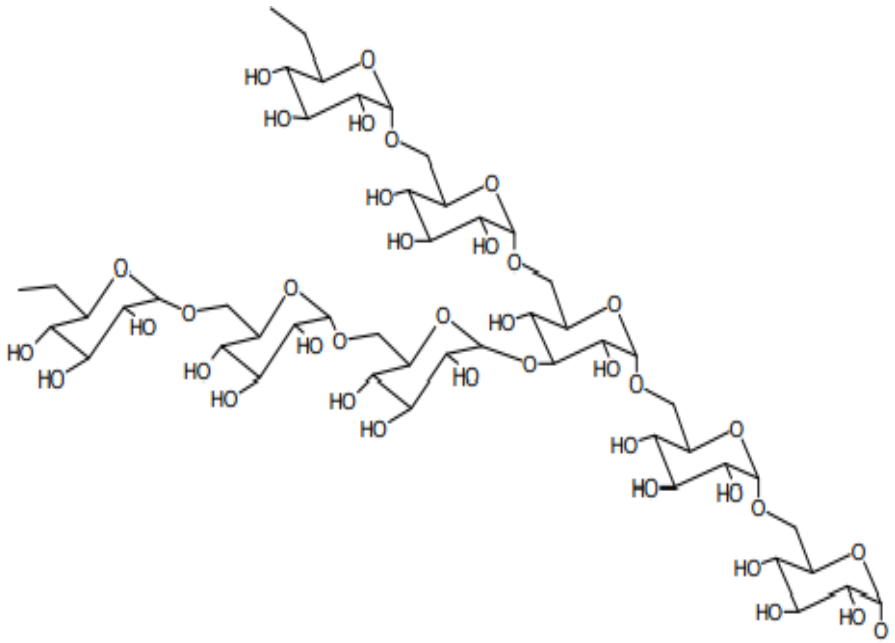


Figure I. 11: Représentation schématique de la structure générale du Dextran synthétisé par Leuconostoc Mésentéroides

Les dextrans majoritairement se présentent sous la forme linaire. On peut les rencontrer sous la forme ramifiée en α- (1--> 2), en α- (1->3) et en en α- (1->4), selon la souche bactérienne utilisée lors de la synthèse. Les bactéries d'espèces gram positives sont les plus connues pour former les dextrans, par ailleurs, dans l'industrie pharmaceutique, cosmétique et alimentaire, ils sont obtenus à partir de la bactérie *Leuconostoc Mésentéroides*.

Les dextrans sont des polysaccharides très hydrophiles, solubles dans l'eau **[28,29]** et dans quelques solvants organiques polaires tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO), le formamide et l'éthylène glycol. En présence du chlorure de lithium, les dextrans sont solubles dans le N,N-diméthylformamide (DMF) ou le N,N-diméthylacétamide (DMAc). A pH inférieur à 2 ou dans les milieux basiques et à hautes températures, ils deviennent sensibles à l'hydrolyse. Les dextrans possèdent trois fonctions hydroxyles qui peuvent être modifiés par des groupements hydrophiles ou hydrophobes selon les propriétés visées : par exemple par estérification des groupements hydroxyles avec l'acide benzoïque.

4.3 Applications pharmaceutiques et biomédicales des dextrans

Les dextrans sont très utilisés dans le domaine clinique et biomédical et cette utilisation dépend étroitement de leurs masses moléculaires. La taille des dextrans pour ce genre d'applications varie entre 40 et 100 kDa : les masses les plus faibles sont rapidement éliminées par les reins, alors que les masses supérieures peuvent interférer avec le processus naturel de coagulation et donc constituer un danger.

Biocompatibles, faiblement antigéniques, biodégradables et bioéliminables, les dextrans sont principalement utilisés dans des applications in vivo à savoir :

- Ils empêchent la formation de caillots sanguins.
- Ils permettent la dilution et la diminution de l'agrégation des plaquettes, donc ils jouent le rôle de substitut de plasma sanguin.
- Ils assurent le transport de principes actifs lorsqu'ils sont couplés à ces derniers, prolongent leurs circulations dans le sang, limitent leurs dispersions hors des vaisseaux sanguins et les protègent contre les dégradations chimiques ou biologiques.
- Ils sont utilisés comme transporteurs de fer après modification des dextrans de petites masses par réticulation avec des sulfates en cas d'anémie profonde par injection intraveineuse.

4.4 Applications industrielles

Les fractions techniques de dextran trouvent de plus en plus applications industrielles, notamment dans l'industrie photographique, où l'addition de dextran confère des propriétés favorables à l'émulsion ils ont également trouvé une large application dans les systèmes polymères à deux phases, en tant que stabilisateurs de macromolécules sensibles (enzymes, protéines) lors de la lyophilisation et d'autres procédés de séchage. **[30,31]**

5 Mélanges de polymères

5.1 Introduction

Le développement d'un matériau polymère peut se faire selon deux stratégies :
Soit synthétiser une nouvelle molécule dotée de performances particulièrement recherchées soit associé les performances de polymères existants pour concevoir un matériau présentant une synergie de propriétés.
Or, la synthèse de nouveaux polymères est souvent coûteuse et sa mise au point à l'échelle industriel est longue et difficile. Ainsi pour pouvoir créer des matériaux de plus en plus performants, le mélange de polymères classiques est souvent envisagé dans le but d'essayer de combiner leurs propriétés. Les composants du mélange et leurs proportions respectives sont alors choisis selon les propriétés recherchées pour le matériau final. Cependant, la réalisation de tels matériaux n'est pas aussi évidente. En effet, la plupart des polymères sont non miscibles et donnent lieu à une séparation de phases.

5.2 Thermodynamique des mélanges de polymères :

La notion de mélanges miscibles, immiscibles ou partiellement miscibles nécessite la définition d'une phase.
Une phase est définie d'une manière générale comme un milieu homogène par sa composition et son état chimique dans lequel les propriétés chimiques, Physicochimiques et thermodynamiques sont stableset homogènes lorsque le système atteint l'état d'équilibre thermodynamique (indépendant du temps). Elle peut être séparée d'une autre phase par une interface. La miscibilité de deux composants est une notion thermodynamique. L'énergie libre de mélange s'écrit :

$$\Delta Gm = \Delta Hm - T\Delta Sm \quad \text{----------Eq I.1}$$

Avec

ΔH_m : enthalpie du mélange.

ΔS_m : entropie du mélange.

Si $\Delta Gm < 0$ le mélange est favorisé, les deux polymères sont miscibles.

Si $\Delta Gm > 0$ le mélange n'est pas favorisé et on observe une séparation de phases.

Ainsi, l'incompatibilité des mélanges de polymères s'explique par une faible contribution de l'entropie qui est d'autant plus faible que la masse des deux polymères est grande (ΔS petit). De plus, pour les systèmes où les interactions de Van der Waals dominent, l'attraction entre deux entités identiques (AA) est plus grande qu'entre deux entités dissemblables A et B. L'énergie d'interaction est alors défavorable au mélange ($\Delta H > 0$). Ainsi, les mélanges de polymères de grande masse vont donner lieu à une séparation de phases.

L'entropie de mélange, ΔSm, est liée au nombre d'arrangements possibles des différents constituants. Celui-ci est d'autant plusfaible que les composants du mélange sont de masses molaires élevées.

L'enthalpie de mélange, ΔHm, est représentative de la nature exothermique ou endothermique du processus de mélange. Si les interactions entre composants du mélange sont répulsives, il faut fournir de l'énergie pour mélanger les polymères et donc, elle est positive. Par contre, elle peut être négative, si des interactions favorables entre les molécules mélangées existent.

Dans le cas des macromolécules, ΔSm est positif, mais proche de zéro. Pour que le mélange soit miscible, il faut donc que ΔHm soit négatif ou proche de 0.

La théorie de Flory-Huggins permet de calculerl'énergie libre d'un mélange de polymères. Il est traité comme une solution régulière. Le mélange est représenté surun Maillage régulier ou chaque nœud est occupé par uneunité d'une chaine macromoléculaire.

Dans le modèle de Flory-Huggins, l´énergie libre de mélange de deux polymères, polyA et polyB, est alors donnée par l'équation 2 :

$$\Delta Gm = kT\left(\frac{\emptyset_A}{N_A}\ln \emptyset_A + \frac{\emptyset_B}{N_B}\ln \emptyset_B + x_{AB}\emptyset_A\emptyset_B\right) \qquad \textbf{(eq.2)}$$

Avec $\emptyset_A$ et $\emptyset_B$les fractions volumiques des motifs constitutifs **A** et **B,**

X_{AB}le paramètre d'interaction de Flory qui caractérise l'interaction effective entre un motif **A**et un motif **B**,

N_A etN_B les degrés de polymérisation de polyA et polyB.

Le paramètre d'interaction de Flory, X_{AB}, peut être exprimé à partir de la variation d'énergie consécutive au remplacement d'une liaison A-A et d'une liaison B-B par deux liaisons A-B (équation .3).

$$kT\chi_{AB} = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \qquad \text{(eq.3)}$$

OÙε_{AB}est l'énergie d'interaction entre A et Bε_{AA} et ε_{BB} sont les énergies d'interaction entre deux motifs **A** et **B**.

Tableau I. 2 Classement ***caractéristique des mélanges.***

Types de mélanges	Propriétés des mélanges
• Miscible • Compatible • Incompatibles	• ΔG m ≤ 0 monophasé : propriétés intéressantes. • ΔG m >0 hétérophasé : propriétés intéressantes. • ΔG m >0 hétérophasé : propriétés peu intéressantes

6 Les mélanges de biopolymères

Les bases thermodynamiques qui déterminent le comportement des mélanges de biopolymères en milieu aqueux sont les mêmes que celles des mélanges de polymères synthétiques en milieu solvant Il n'y a pas de différence fondamentale entre les deux bien que les biopolymères soient souvent polydisperses.

Le comportement d'un système ternaire de deux biopolymères et un solvant est contrôlé par l'intensité des interactions polymère- polymère et polymère - solvant. Trois principales possibilités d'équilibre lors du mélange des deux biopolymères sont envisageable :

- Les deux biopolymères sont totalement miscibles : Un milieu homogène stable est observé. Il n'y a pas de différence entre les interactions polymère 1 – polymère 2,

polymère 1- polymère 1 ou polymère 2- polymère 2. Cette situation est très peu rencontrée **[32]** et se limite généralement aux systèmes très diluées **[33]**

- Les deux biopolymères présentent une séparation de phases ségrégative : L'interaction entre les deux polymères est répulsive et conduit à la formation de deux phases distinctes, chacune riche en l'un ou l'autre des deux polymères dans le solvant.
- Les deux biopolymères présentent une séparation de phase associative : c'est une séparation en deux phases liquides, les deux polymères étant concentrés dans la même phase, alors que l'autre phase contient essentiellement le solvant. Ce phénomène résulte d'une attraction forte entre les deux polymères. Elle se traduit par la formation de complexes solubles ou insolubles qui peuvent précipiter. C'est le cas par exemple observé lors du mélange de polyosides chargés négativement, en présence de protéines chargées positivement.

La séparation de phase «ségrégative» est un cas couramment rencontré dans les mélanges de biopolymères. Dans la revue de Grinberg & Tolstoguzov (1997), une centaine de mélanges protéines (gélatine, protéines de soja, caséine, SAB, ovalbumine)/polyosides (anioniques ou pas) sont présentés et la majorité d'entre eux sont décrits comme thermodynamiquement incompatibles.

Une représentation schématique du comportement de 2 polymères P1 et P2 en milieux aqueux est donnée ci-dessous :

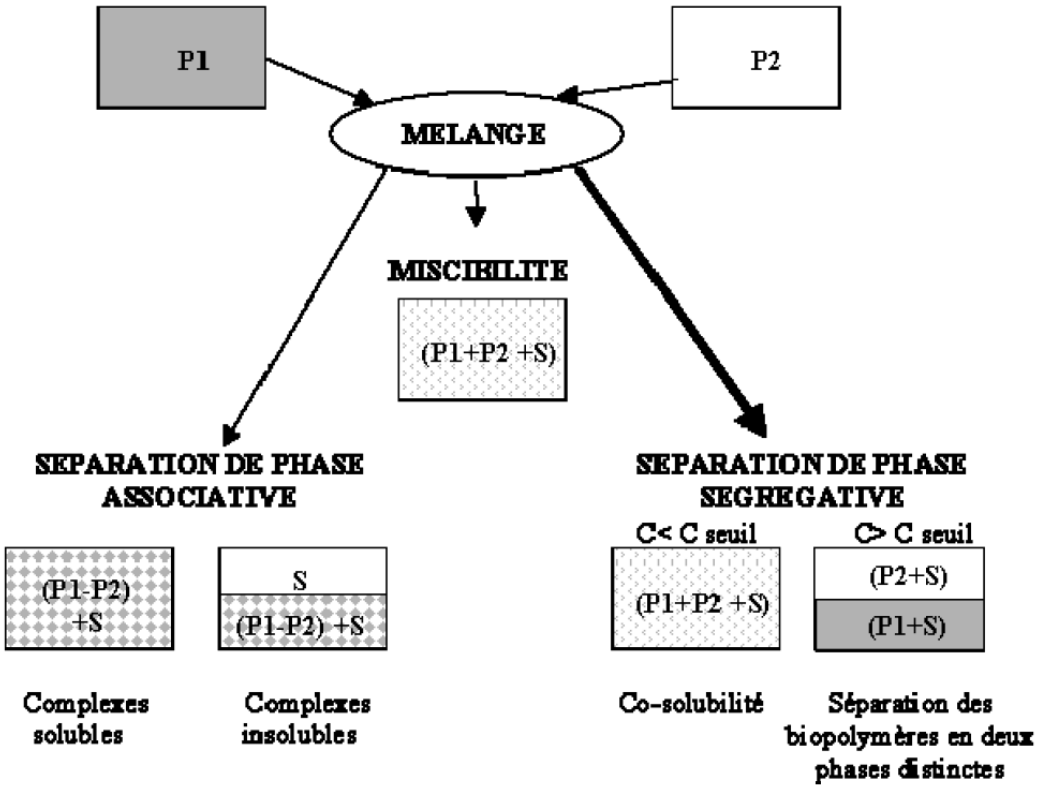


Figure I. 12: Comportement des mélanges de polymères en solution. ***[33]***

7 Références bibliographiques

[1] M. Carrega et Coll., Matériaux industriels. Matériaux polymères, Dunod, Paris, 2000.

[2] P. Combette, I. Ernoult, « Physique des polymères, I. Structure, Fabrication, Emploi », Hermann Editeurs, 2005.

[3] G.W. Ehrenstein et F. Montagne, Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications, Hermès, Paris, 2000.

[4] S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; Option chimie et physicochimique des polymères; Université Pierre et Marie Curie, 2005.

[5] D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet. Dendrimers and other Dendritic Polymers; Wiley, New York, 2001.

[6] A. boudet, Les polymères, structures et propriétés, voyage au coeur de la matière plastique, CNRS édition, 2003.

[7] M. Fontanille, P. Vairon ; Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040).

[8] Suzanne Degallaix et Bernhard Ilschner. Caractérisation expérimental des matériaux I, propriétés physiques, thermiques et mécaniques, 2007. première édition, Presses polytechniques et universitaires romandes.

[9] Jean-Paul Bïlon, Jean-Marie Dorlot. Des matériaux, troisième édition. Ecole Polythechnique de Montréal, 2000. Sciences Exactes, Département de Chimie, 2009.

[10]: A.K Mohanty, M. Misra, C. Nyambo. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites CRC Press, 2005

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

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

[13]: W. J. Reppe, H. Krzikalla, O. Dornheim, U.S. Patent 2 317 804, 1943.

[14]: V. Bühler, Polyvinylpyrrolidone Excipients for Pharmaceuticals, Povidone, Crospovidone and Copovidone; Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005.

[16]: W. Kern, H. Cherdron, In Methoden der Organischen Chemie, 11th ed.; Ed.; George Thieme, Verlag: Stuttgart, Germany, 1961; Vol. 14, Part 4, 1106.

[17]: C. F. Schildknecht, A. O. Zoss, F. Grosser, Ind. Eng. Chem. 1949; 41, 2891.

[18]: J. W. Copenhaver, M. H. Bigelow. Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry; Reinhold: New York, 1949; 68.

[19]: J. W. Breitenbach, A. Schmidt,. Monatsh. Chem. 1952; 83, 1288.

[20]: V. Bühler ,Kollidon®,polyvinylpyrrolidone Excipients for Pharmaceutical industry 9th revised edition, BASF SE 2008.

[21]: E. Fischer, J. Chem. Soc. 1955; 1382.

[22]: A. Matthes, Angew. Chem. 1941; 54, 517.

[23]: N.J. Wayne "PVP Homopolymer Bulletin" International Specialty Products, 1992.

[24]: C. E. Ioan, T. Aberle, W.Burchard, Macromolecules, 2000; 33, 5730.

[25]: A. Jeanes, W. C.Haynes, C. A. Wilham, J. C. Rankin, E. H. Melvin, M. J. Austin, J. E. Cluskey, B. E. Fisher, H. M.. Tsuchiya, C. E. Rist, J. Amer. Chem. Soc. 1954; 76, 5041.

[26]: A. Jeanes, Encyclopedia of Polymer Science and Technology; John Wiley & Sons: New York, 1966; 4, 805.

[27]: A. N. de Belder, Industrial Gums, 3rd ed.; Academic: New York, 1993; Chapter 14.

[28]: N. Blondiaux, S. Jeney, M. Liley, R. Pugin, H. Sigrist, H. Heinzelmann, N. D. Spencer. European Cells and Materials, 2001; 6 1, 62.

[29]: D. Walsh, L. Arcelli, T. Ikoma, J. Tanaka, S. Mann. Nat. Mat. 2003; 2, 386.

[30]: N. P Ferris, R. M. Philpot, J. M. Oxtoby, R. M. Armstrong,. J. Virol. Methods. 1990; 29, 43.

[31]: M. K. Schmehl, I. A. Vazquez, E. F. Graham,. Cryobiology. 1986; 23, 512.

[32]: R.L. Scott, J. Chem. Phys. 1949; 17 3, 279.

[33]: M.G. Semenova, V.S. Bolotina, A.P. Dmitrochenko, A.L. Leontiev, V.I. Polyakov, E.E. Braudo, V.B. Tolstoguzov, Carbohyd. Polym. 1991; 15, 367.

Chapitre II

Partie expérimentale

1 Polymères et réactifs

Le dextran, (Dex) de différentes masses moyennes en poids (*Mw : molecular weight*) ainsi que le polyvinylpyrrolidone sont des polymères commerciaux.

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
Dextran 40	40 000	Fluka	Pur
Dextran 500	500 000	Fluka	Pur
Polyvinyl pyrrolidon k25	34 000	ISP	Pur
Eau distillée	/	/	/

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

2.1 Tests de compatibilité

Afin d'avoir une première évaluation sur l'état de miscibilité des deux polymères, des tests de compatibilité ont été réalisés.

Pour cela des mélanges de polymères ont été élaborés dans différents rapports. Les deux polymères ont été dissous dans un solvant commun, à une concentration de 10% poids/volume, pendant 24 h. Les solutions ainsi obtenues ont été étalées par la suite sur des plaques. Après évaporation du solvant (eau) à température ambiante, les films ont été introduits dans une étuve à 50°C pendant plusieurs jours. L'état des solutions après 24 h de dissolution est consigné en Tableau II.2.L'état des films sera discuté dans le chapitre suivant.

*Tableau II. 2**:** Tests de compatibilité entre le PVP k 25 et les dextrans**.** (Solvant : eau, volume : 20ml)*

PVP (g)	Dextran (g)	Observations après 24 h de dissolution
2	0	Une seule phase homogène et transparente
1,5	0,5	Une seule phase homogène et transparente
1	1	Une seule phase homogène et transparente
0,5	1,5	Une seule phase homogène et transparente
0	2	Une seule phase homogène et transparente



Figure II. 1: solutions polymères PVP/Dex (40000 et 500000) après 24 h.

2.2 Caractérisation des polymères et de leurs mélanges par spectroscopie FTIR

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



Figure II. 2: photo des films PVP / Dex 40000 et 500000 préparé après le séchage

2.2.1 Préparation des échantillons

Les polymères ainsi que leurs mélanges dans différents rapports ont été analysés sous forme de films étalés sur pastilles vierges de NaCl à partir de solutions polymériques préparées comme suit :

Dans des tubes à essais nous avons dissous 0,1 g de chaque polymère pur dans 10 ml d'eau distillée, les tubes ont été vigoureusement agités. Après 24 h de dissolution les solutions formaient une seule phase transparente et homogène.
A l'aide d'une pipette de 1 ml nous avons prélevé le volume adéquat pour préparer 2 ml du mélange dans le rapport considéré. Les tubes contenant les mélanges ont été vigoureusement agités et laissé au repos pendant 24 h.

Les pastilles ont été préparées par compression entre deux disques parfaitement lisses d'une masse comprise entre 250 et 300 mg de NaCl finement broyé. La pression exercée est de 10 tonnes. Les pastilles obtenues étaient transparentes. Elles ont été stockées jusqu'à leur utilisation.

Les films ont été préparés en déposant à l'aide d'une micropipette une goutte de chacune des solutions au centre d'une pastille de NaCl vierge. Les films ainsi étalés ont été séchés à l'air libre puis mis à l'étuve à 50°C pendant plusieurs jours pour éliminer toute trace résiduelle.

2.2.2 Analyse

Les échantillons ont été analysés sur un spectrophotomètre FTIR de marque Perkin Elmer muni d'un banc optique relié à une station de données permettant de piloter l'appareil grâce au logiciel Spectrum. Les conditions de l'analyse sont les suivantes :

1. Faire un passage à vide pour régler le background.
2. Balayage de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}.
3. Nombre de balayage : 64.
4. Résolution : 2 cm^{-1}.

Chapitre III

Résultats et discussions

1 Etude de la miscibilité du système dextran/PVP à l'état solide

1.1 Clarté optique des films des mélanges

Le critère le plus simple pouvant être utilisé en premier lieu pour discuter de la miscibilité de mélanges de polymères est la clarté optique ou 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.

En effet il est établi que dans le cas de mélanges de polymères amorphes, l'opacité du film apparaît si la différence des indices de réfraction est supérieure à 0,003 **[2].**

L'examen visuel des films des mélanges PVP / Dex montre qu'ils sont transparents, dans tous les rapports étudiés comme illustré dans la figure III.1, Ils sont plus au moins jaunâtres selon leur teneur en PVP.

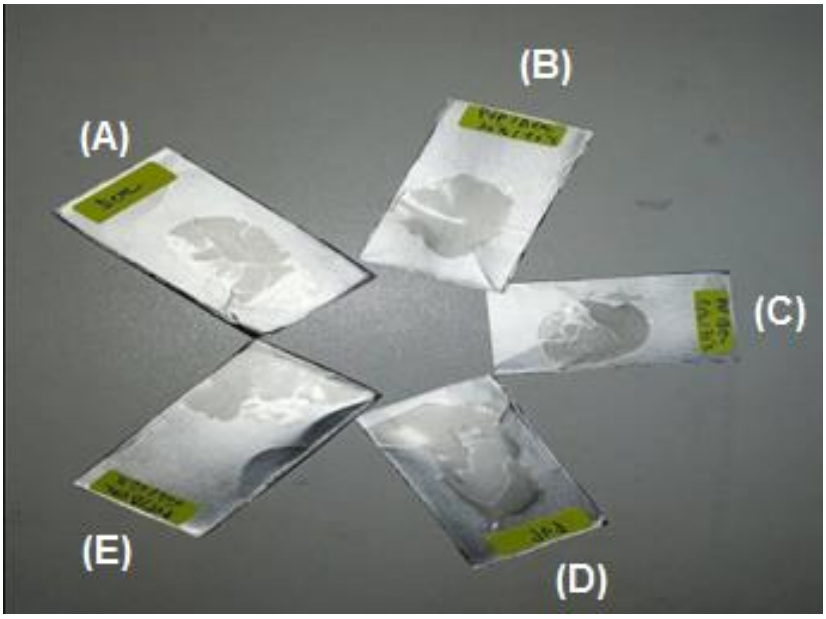


Figure III. 1 : Films étalés à partir de solutions aqueuse (A)dextran 500000 , (B) PVP / Dex 75/25, (C)PVP / Dex 50/50, (D) PVP, (E) PVP / Dex 25/75

1.2 Etude du système PVP / dextran par FTIR

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 **[3-4],** dipole-dipole **[5]** et complexation acide-base **[6]** au sein des mélanges polymériques.

Les spectres infrarouges sont obtenus en faisant passer un rayonnement infrarouge à travers l'échantillon d'intérêt. Des bandes sont obtenues suite à l'absorption du rayonnement électromagnétique et sa conversion en mouvements moléculaires spécifiques, tels que les élongations des C-H, O-H, etc **[7].** Lorsque deux polymères présentent des phases séparées et distinctes (systèmes complètement immiscibles). Dans ce cas, le spectre du mélange sera une simple addition des spectres des deux composants individuels.

Dans le cas de mélanges de polymères miscibles ou partiellement miscibles développant des interactions spécifiques, le spectre du mélange révélera l'apparition de nouvelles bandes, des déplacements et / ou des élargissements de bandes préexistant dans les spectres des constituants purs.

Dans le cadre de l'étude du système PVP/ dextran, les liaisons Hydrogène susceptibles de se former résulteraient de l'interaction entre les groupements hydroxyles du dextran et les groupements carbonyles du PVP. Nous nous intéresserons donc principalement à ces deux zones d'étude : Le domaine de vibration d'élongation des hydroxyles (–O-H) s'étalant de 3500 à 3000 cm^{-1}, le domaine de vibration des groupements carbonyles, s'étendant de 1780 à 1630 cm^{-1}.

Il est expérimentalement démontré que les polymères contenant des groupements hydroxyles dans leurs chaînes macromoléculaires peuvent s'auto-associer pour former des dimères et multimètres en plus de la forme monomérique qui peut co-exister avec ces deux types d'associations. A titre d'exemple, les polysaccharides tels que l'amidon et la cellulose **[8,9]** forment ce type d'associations:

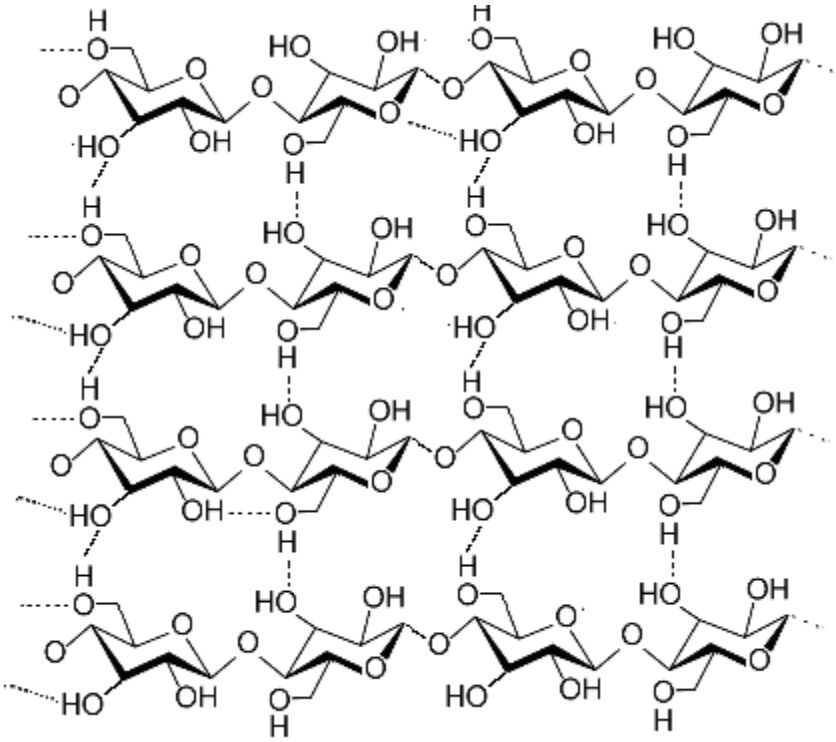


*Figure III. 2**:** Représentation schématique de liaisons hydrogènes intra et interchaînes dans la cellulose **[10]** .*

D'autres polymères comme le poly (vinyl phenol) **[11]** ou les poly(acide carboxylique) tels que le polystyrène-co-acide acrylique] **[12]** présentent les différentes formes monomériques, dimériques et multimères.

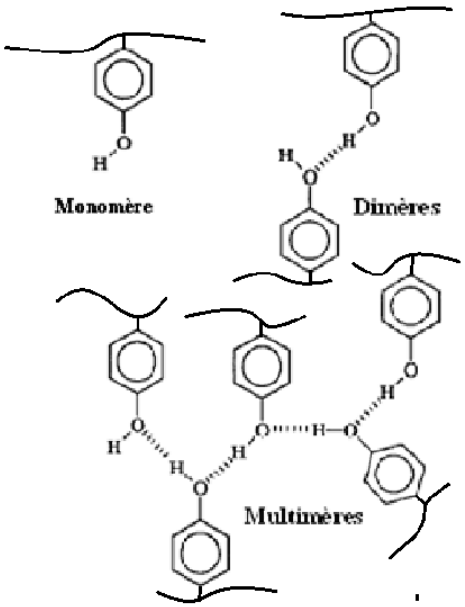


*Figure III. 3**:** Représentation schématique de l'auto-association de groupements phénol **[13]***

Le spectre du PVP (figure III.4) est dominé principalement dans la région s'étendant de 3000 à 2500 cm^{-1} par les bandes caractéristiques des groupements –C-H des méthynes et méthylènes aliphatiques et cycliques situées à 2953, 2925 et 2878 cm^{-1}. Dans la région, s'étendant de 1800 à 1000 cm^{-1}, le spectre du PVP présente une bande intense à 1648cm^{-1} relative aux groupements carbonyles de l'amide. La position de cette bande est en accord avec la valeur rapportée par Du et al [14] 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 [15]**.** La bande à 1425 cm^{-1} est attribuée à la torsion et au balancement des groupements méthylènes du PVP [16], une autre bande située 1288 cm^{-1} relative à l'amide III [17,18] et la bande d'élongation des groupements C-N située à 1016 cm^{-1}.

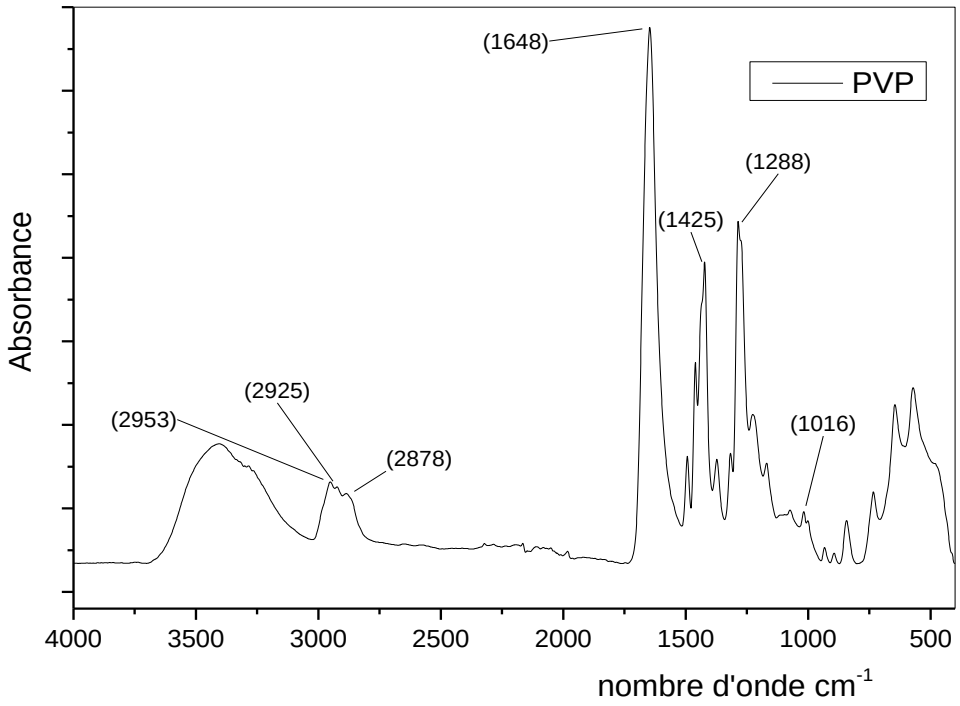


Figure III. 4 : spectre FTIR du PVP k25

Le spectre du dextran (figure III.5) présente dans la région des hydroxyles une bande large située à 3315 cm^{-1}. Cette valeur est en accord avec la littérature **[19]**

La largeur de cette bande traduit la présence de différents types de groupements hydroxyles existant dans le dextran et pouvant développer différentes formes d'associations de type liaison Hydrogène inter et intra chaînes, en plus de la forme monomérique qui correspond aux hydroxyles libres (figure III.6).

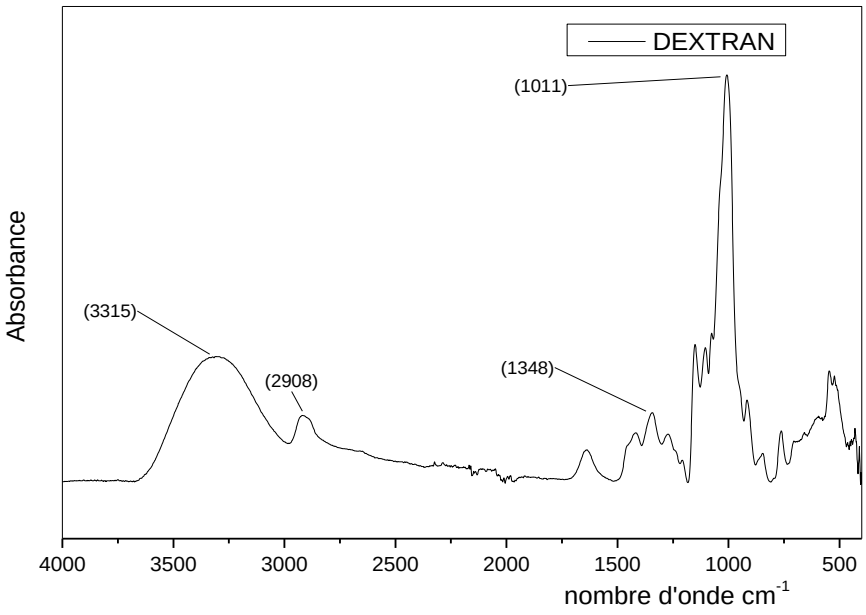
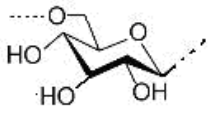
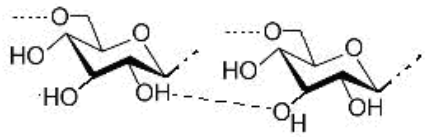


Figure III. 5: spectre FTIR du Dextran 500000

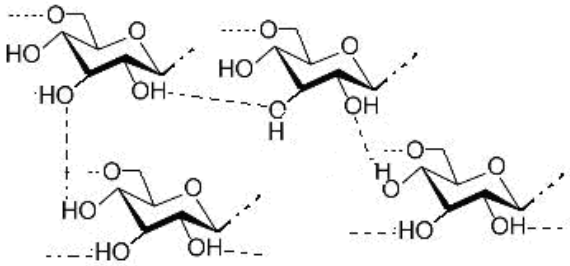
Les vibrations d'élongation ve (C-H) des méthylènes et méthynes se situent entre 2919 et 2874 cm^{-1}. La bande caractéristique de la vibration de déformation des O-H est observée à 1348 cm^{-1}. Les bandes de vibrations d'élongation C–O–C sont observées quant à elles à 1011 cm^{-1}.



Monomère libre



Dimère lié par liaison Hydrogène



Multi-mère lié par liaison Hydrogène

Figure III. 6 ***:*** *Représentation schématique de l'auto-association au sein du dextran.*

Dans la région des hydroxyles, la bande des –OH du dextran s'affine dans le spectre du mélange PVP / Dex de rapport 25/75 traduisant la dissociation d'une bonne partie des formes associatives intra et interchaines du dextran au profit de l'association entre le carbonyle du PVP et les groupements hydroxyles du dextran. De plus cette bande subit un déplacement vers les nombres d'onde plus faibles. Ceci indique que l'interaction entre les deux polymères est plus forte que les interactions développées entre les chaînes macromoléculaires du dextran.

Les spectres des mélanges présentant un excès de PVP, présente en plus de la bande des hydroxyles initialement présente dans le spectre du dextran, un épaulement vers les faibles nombres d'onde apparaissant autour 3267 cm^{-1}. Cet épaulement permet de positionner l'interaction se développant entre le groupement carbonyle du PVP et le groupement hydroxyle du dextran.

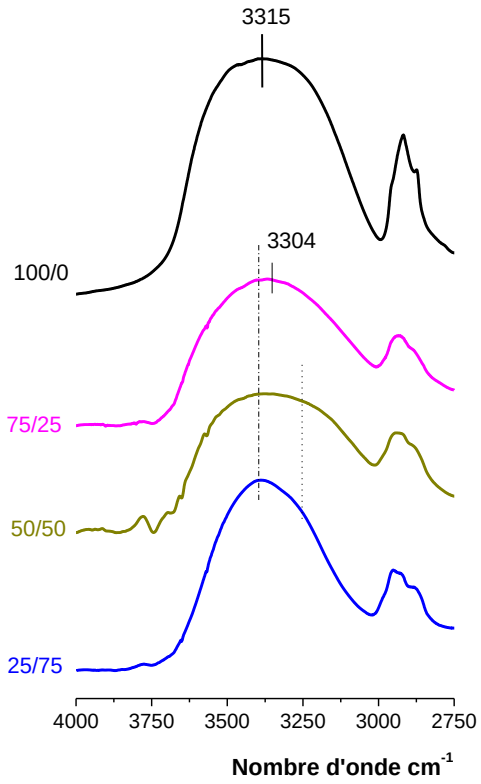


Figure III. 7: Spectres FTIR des mélanges PVP / Dex dans la région des hydroxyles

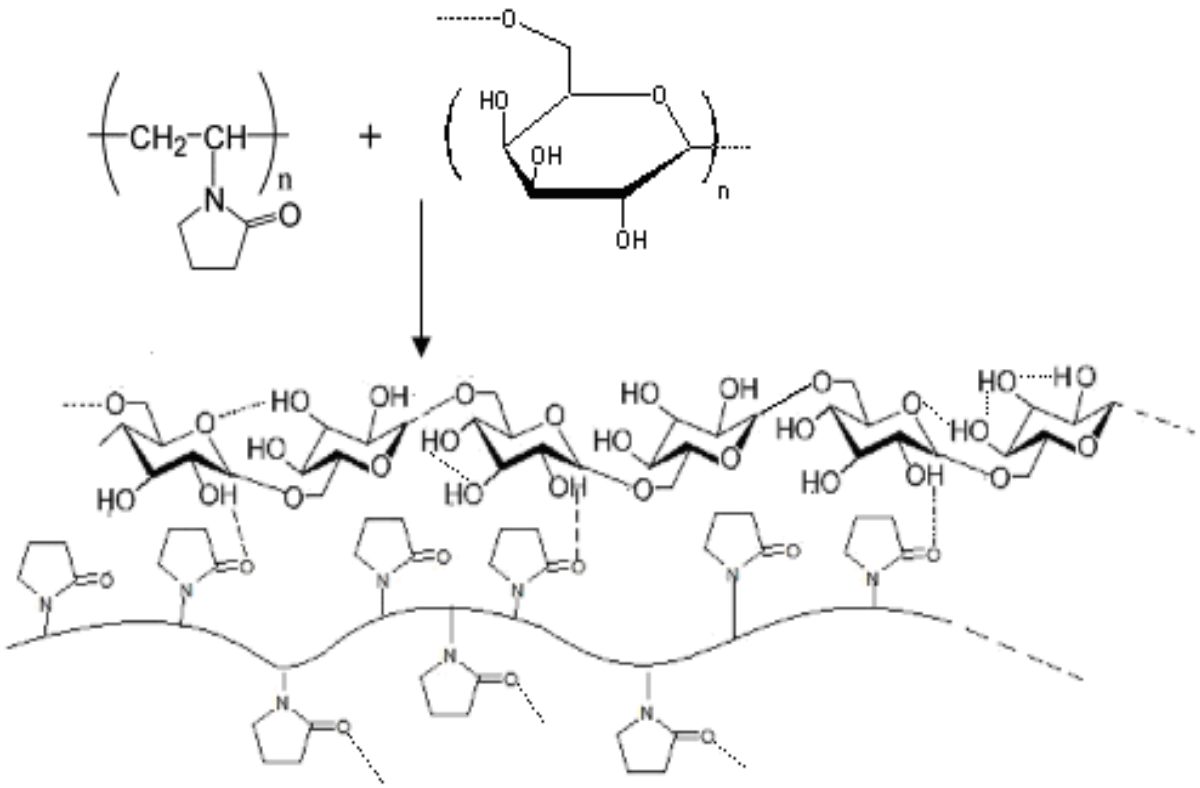


Figure III. 8: Représentation schématique des liaisons Hydrogène entre PVP et dextran

Dans la région des carbonyles, le spectre du PVP montre une bande intense à 1648 cm^{-1} relative aux groupements –C=O libres.

Cette bande subit un déplacement dans les spectres des mélanges vers les faibles nombres d'onde traduisant une association de type liaison hydrogène entre les groupements carbonyles du PVP et les groupements hydroxyles du dextran. Cette interaction a pour effet d'affaiblir la liaison du carbonyle d'où le déplacement vers les nombres d'onde plus faibles.

Il est à signaler que plus le pourcentage de Dex augmente dans le mélange, plus le déplacement vers les nombres d'onde plus faibles est important comme le montrent les valeurs de $\Delta\nu$ consignés dans le Tableau III.1.

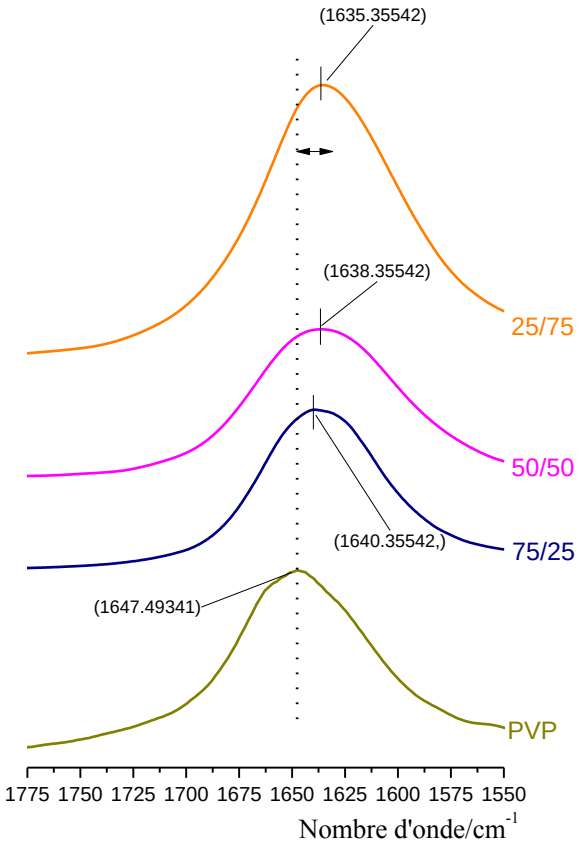


Figure III. 9 : Spectres FTIR des mélanges PVP / Dex dans la région des carbonyles.

Tableau III. 1: Nombre d'onde de la bande des carbonyles dans les spectres des mélanges PVP / Dex dans la région 1800-1550 cm-1

Composition du mélange PVP/DEX	ν(-C=O) / cm^{-1}	Δν / cm^{-1}
100/0	1648	-
75/25	1640	8
50/50	1638	10
25/75	1635	13
0/100	/	/

Afin de localiser cette interaction nous avons mis à profit la dérivée seconde des spectres des mélanges. En effet la bande des carbonyles observée dans les spectres des mélanges est une enveloppe de recouvrement constituée de la bande des carbonyles libres et de la bande des carbonyles du PVP associés aux groupements hydroxyles du dextran. Le spectre dérivé révèle que la bande relative à l'interaction dex-PVP se situe à 1632 cm^{-1}. A titre d'exemple les spectres du mélange de rapport 50/50 et de la dérivée seconde correspondante sont illustrés en Figure III.10.

Par ailleurs, afin d'évaluer la contribution de chaque espèce carbonyle à cette bande enveloppe, nous avons eu recours à la méthode de déconvolution de bandes non résolues dans la région 1800-1540 cm^{-1}.

Pour cela nous avons utilisé le logiciel « Origin pro Ver 9 ». Nous avons fixé le nombre de bandes dans cette région à deux correspondants aux carbonyles du PVP libres et aux carbonyles de PVP associés aux groupements hydroxyles du Dex. Le lissage mathématique des données spectroscopiques a été réalisé avec une fonction de type Gaussien ayant donné le meilleur coefficient de corrélation.

La fraction de PVP engagé dans l'association a été calculée selon l'équation **[20]:**

$$f_{ass} = \frac{A_{\text{ass}} / a}{(A_{\text{ass}} / a + A_{libre})} \quad \text{..... Eq III.1}$$

A_{ass}: Aire sous la bande des carbonyles de PVP associés au Dex.

A_{libre}: Aire sous la bande des carbonyles de PVP libres.

a : Rapport des coefficients d'absorption dont la valeur est égale à 1,3 **[20,21]**

Les résultats des déconvolutions des spectres des mélanges de différents rapports sont regroupés dans le tableau III.4.

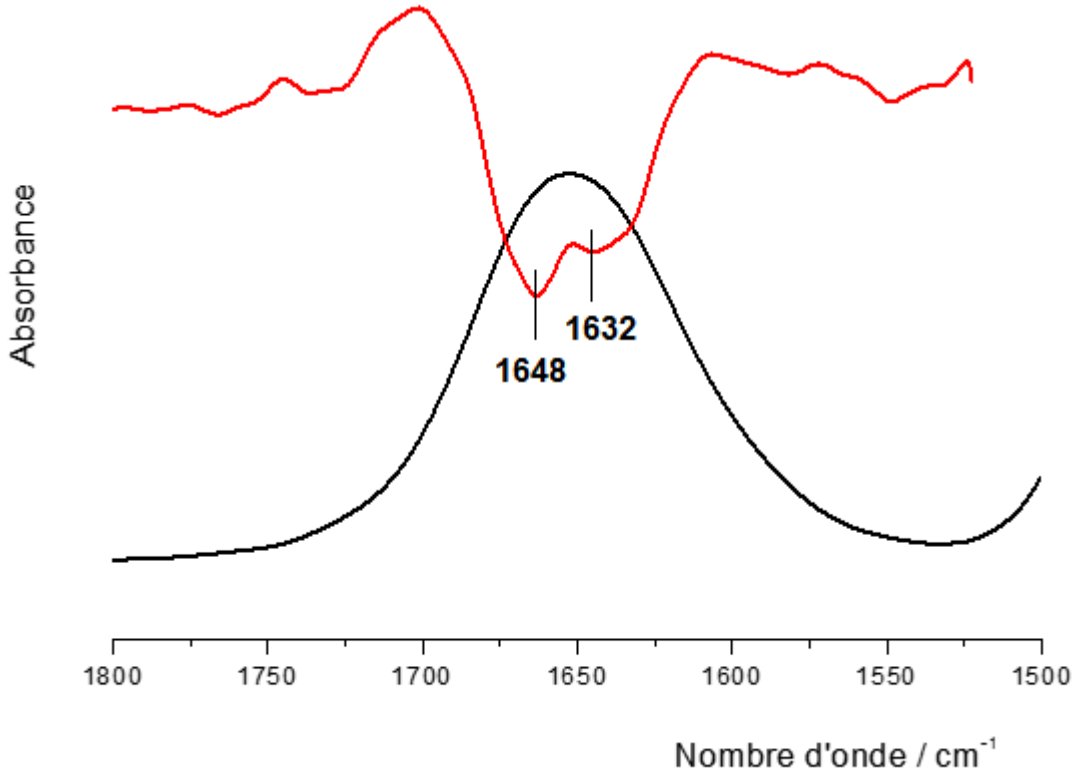


Figure III. 10: Spectre FTIR du mélange Dex/PVP 50/50 et sa dérivée seconde.

Tableau III. 2: Résultats des déconvolutions des spectres des mélanges de différents rapports

	(-C=O) libres		(-C=O) associés		
PVP / Dex	ν_{libre} (cm^{-1})	A_{libre} (%)	$\nu_{asoociés}$ (cm^{-1})	$A_{associés}$ (%)	$f_{associée}$ (%)
75/25	1650	67,28	1632	32,72	27,23
50/50	1648	23,71	1632	76,29	71,00
25/75	1648	14,37	1632	85,63	82,10

L'évolution de fractions de PVP associée au Dex en fonction de la composition du mélange. On observe tout d'abord une augmentation de la fraction de PVP associée avec l'accroissement de la composition du mélange en Dex.

Références bibliographiques

[1]: Y. Jinghua, C. Xue. Polymer 1997; 38 (9), 2127.

[2]: D. R Paul, in "Polymer Blends", D. R. Paul, S. Newman, Eds., Academic Press, New York 1978.

[3]: Y. C. Su, S. W. Kuo, D.R. Yei, H. Xu, F. C. Chang, Polymer 2003; 44 2187.

[4]: C. Neelakandan, T. Kyu, Polymer 2009; 50, 2885.

[5]: L.H. Sim, S.N. Gan, C.H. Chan, R. Yahya, Spectrochi. Acta Part A 2010; 76, 287.

[6]: N. Bouslah, N. Haddadine, F. Amrani, R. Hammachin, J. Appl. Polym. Sci, 2008; 108, 3256.

[7]: L. H. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science. 3rd Edition. New York: John Wiley and Sons, Inc. 2001.

[8]: E. A MacGregor, C. T Greenwood, Polymers in Nature; John Wiley & Sons: New York, 1980

[9]: K. H. Gardner, J. Blackwell, Biopolymers 1974; 13, 1975

[10]:T. P.Nevell, S. H. Zeronian, Cellulose Chemistry and Its Applications: John Wiley & Sons: New York, Chapter 1. 1985.

[11]: M. M. Coleman, L.A. Narvett, Y. H. Park, P. C. Painter, J. Macromol. Sci. Phys.1991; B37, 283.

[12]: F. Hanqiao .Y. Chaohui, F. Zhiliu, Eur. Polym. J. 1997; 33, 743.

[13]: M. M Coleman and P. C. Painter. Prog. Polym. Sci.1995; *20*, 1.

[14] 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.

[15] V. V. Chalapathi and K. V. Ramiah, Curr. Sci.1968;37; 453.

[16] K. K. Kumar, Y. Pavani, M. Ravi, S. Bhavani, A. K. Sharma, and V. V. R. N. Rao, Phys. B. 2011:406; 1706.

[17] J. J. Behen, R. F. Dwyer, and B. A. Bierl, "Determination of polyvinylpyrrolidone by an infrared absorption method," Anal. Biochem. 1964;9; 127.

[18] S. Krimm and J. Bandekar, Adv. Protein Chem. 1986; 38; 181.

[19]: A. H. Kuptsov , G.N. Zhizhin handbook of Fourier transform Raman and infrared spectra of polymers ,Elsevier 1998.

[20]: M.M Coleman, J.F. Graf, P.C. Painter. Specific interactions and the miscibility of polymer blends. Lancaster, PA: Technomic Publishing; 1991.

[21]: Y. Su, S. Kuo, D. Yei, H. Xu, F. Chang, Polymer 2003; 44, 2187.

Conclusion

Conclusion générale

Dans le cadre de ce mémoire, nous avons mené une étude de la miscibilité de matériaux issus de la combinaison d'un polymère naturel, le dextran et d'un polymère synthétique le PVP.

Le but original de ce travail était d'élaboré des matériaux polymériques à base de polymères hydrosolubles constituer d'une partie synthétique qui est le PVP et d'une autre partie naturelle qui est le dextran à différente masses, l'amidon de maïs partiellement hydrolysé et l'HPMC mais les circonstances on fait que le travail c'est limité au PVP/Dex avec une seule technique d'analyse.

Les résultats de la spectroscopie FTIR ont permis de mettre en évidence le développement d'interactions spécifiques de type liaison hydrogène entre les groupements hydroxyles du Dex et les groupements carbonyles du PVP. L'exploitation quantitative des spectres FTIR des mélanges, à travers leur déconvolution, a permis d'estimer la fraction de carbonyles de PVP liés aux Dextran et par conséquent la quantification des liaisons Hydrogène mises en jeux.

L'interaction entre ces deux polymères était maximale lorsque la fraction du polysaccharide dans le mélange est supérieure à celle du PVP ce qui laisse supposer que cette paire est partiellement miscible.