

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Mémoire de Magister

Présenté par :

BADAoui Fouzia

En vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER** en :

Filière : Génie des polymères

Option : Chimie Physique des polymères

TITRE DU MEMOIRE

**Comportement rhéologique de solutions de biopolymères.
Application au Chitosane, au Poly(vinyle alcool) et à leurs
mélanges.**

Devant le jury composé de :

(Mr)	ZERIZER	Abdellatif	Professeur	UMBB	Président
(Mme)	HADJ-HAMOU	Assia	MC - A	USTHB	Examinatrice
(Mr)	ALIOUCHE	Djamel	Professeur	UMBB	Examineur
(Mr)	BENMOUNAH	Abdelbaki	Professeur	UMBB	Encadreur

Année Universitaire 2011./2012

SOMMAIRE

Résumé

Dédicaces

Remerciements

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Liste des symboles

Introduction générale.....1

Chapitre 1 : les biopolymères

1/ Types de biopolymères.....5

2/ Applications.....6

 2.1/ Applications médicales6

 2.2/ Applications agricoles.....6

 2.3/ Emballages.....7

3/ Exemples sur les biopolymères et leurs propriétés.....8



Biopolymères naturels

Polysaccharides

1/ Amidon.....9

2/ Cellulose.....11

3/ La chitine et le chitosane.....12

 3.1/ La chitine.....12

 3.2/ Le traitement de la chitine.....13

 3.3/ Le chitosane.....14

 3.3.1/ Source de chitosane.....14

 3.3.2/ Dérivés de chitosane.....15

 3.3.3/ Caractérisation de chitosane.....16

 3.3.4/ Le chitosane en solution.....17

 3.3.5/ Propriétés et application de chitosane.....18



1/ Synthèse.....	21
2/ Propriétés.....	24
2.1/ Propriétés physiques.....	25
2.2/ Propriétés chimiques.....	25
3/ La Dégradabilité.....	25
4/ Utilisation.....	26
5/ Application industrielle.....	26
6/ Principaux pays producteurs.....	27
7/ Principaux pays consommateurs.....	28
Chapitre 2 : Les mélanges de polymères	
1/ Mélange de polymères.....	31
2/ Classification.....	31
3/ Types de mélanges.....	32
3.1/ Les mélanges de polymères immiscibles.....	32
3.2/ Les polymères chargés.....	32
4/ Mélange de polymères et compatibilité.....	32
5/ Intérêt de mélange de polymères.....	33
Chapitre 3 : étude rhéologique	
1/ Définition.....	34
2/ Notion de mouvement de cisaillement.....	34
2.1/ La vitesse de cisaillement.....	35
2.2/ La contrainte de cisaillement.....	37
3/ La viscosité.....	38
3.1/ La viscosité dynamique.....	38
3.2/ La viscosité cinématique.....	38
3.3/ La viscosité relative.....	39
3.4/ La viscosité spécifique.....	39
3.5/ La viscosité intrinsèque.....	39
4/ Paramètres influençant la viscosité	39

4.1/ La pression.....	39
4.2/ La température.....	40
5/ Rhéogramme.....	40
6/ Modèle standard d'écoulement.....	41
6.1/ Solide élastique parfait.....	41
6.2/ Liquide visqueux newtonien.....	42
6.3/ Lois d'association en parallèle.....	44
6.4/ solide de Kelvin-Voigt	44
6.5/ Liquide de maxwell.....	45
7/ Types de fluide.....	46
7.1/ Les fluide newtoniens.....	46
7.2/ Les fluide non newtoniens (non linéaire).....	46
7.2.1/ Liquides rhéofluidifiants.....	47
7.2.2/ Liquides rhéoépaississants.....	48
7.2.3/ Liquides plastiques.....	48
7.2.4/ Liquides thixotropes.....	48
8/ Méthodes et instrumentations.....	52
8.1/ Les rhéomètres.....	52
8.2/ Construction.....	52
9/ La rhéologie des polymères.....	53
10/ Techniques de l'étude de la rhéologie des polymères.....	53
Chapitre 4 : Partie expérimentale	
1/Objectif.....	55
2/ Caractérisation des matières.....	55
3/ Caractérisation : Appareillages.....	
3/ Méthodes.....	55
5/ Les résultats	58
5.1/ Le chitosane.....	58
5.2/Le Polyvinyl alcool.....	64
5.3/ Les mélanges :chitosane/ polyvinyl alcool.....	70
6/ Discusion et résultats.....	76
6.1/ Le chitosane.....	76

6.2/ Le PVA.....	77
6.3/ Les mélanges.....	77
Conclusion générale.....	74
Références bibliographiques.....	75

المُلخَص العام

المكثفات الطبيعية مواد جد مستعملة في حياتنا اليومية وذلك لشدة أهميتها فقد نجدها في المجال أَلفلاحي, الطبي وفي عدة مجالات صناعية.

للمكثفات الطبيعية اوالصناعية خصائص ريولوجية عديدة.في هذا البحث نقوم بدراسة الخصائص الريولوجية لنوعين من المكثفات طبيعي مثل الكيتوزان و اصطناعي مثل الكحول متعدد الفينول ثم خصائص المزيج كيتوزان-كحول متعدد الفينيل . النتائج اوضحت ان كلا المكثفين يمتاز بتعامل ريولوجي نيوتوني و ان مزيجهما له نفس التعامل. ادن مزج هذين المكثفين لا يغير تعاملهما الريولوجي في حين يحسن من المقاومة الميكانيكية للكيتوزان.

كلمات البحث: خصائص ريولوجية, المكثفات الطبيعية, الكيتوزان, الكحول متعدد الفينول, المقاومة الميكانيكية

Résumé du mémoire :

Les biopolymères sont des matériaux très utilisés dans notre vie courante, ils se retrouvent dans les domaines d'agriculture, médical et dans des applications industrielles

Les biopolymères naturels ou synthétiques présentent des propriétés rhéologiques. Dans le cadre de ce mémoire, nous nous proposons d'étudier le comportement rhéologique de deux types de biopolymères naturel tel que le chitosane, synthétique comme le polyvinyl alcool puis leurs mélanges chitosane/ polyvinyl alcool

Les résultats ont montré que les deux polymères possèdent un comportement newtonien et ainsi leurs mélange, donc leur mélange ne change pas leur comportement rhéologique par contre il améliore la résistance mécanique de chitosane

Mots clés : propriétés rhéologique, biopolymère, chitosane, polyvinyl alcool , résistance mécanique

Abstract :

Biopolymers materials are used in different fields such as agriculture, medical field, and many other industrial applications.

Natural or synthetic biopolymers like chitosan and polyvinyl alcohol have very interesting reological properties.

In this work, we will study the rheological behavior of chitosan, polyvinyl alcohol and their mixture as function of polymer concentration, and temperature with using a rotary viscometer « Thermo HAAK VT 550 ».

The results show that the two polymers and their mixture, present a Newtonien flow behavior

Key words: biopolymers, chitosan, polyvinyl alcohol, reological properties

DEDICACES

Je dédie ce mémoire :

À ma mère (que Dieu ait son âme)

À mon père qui a éclairé mon chemin et qui m'a encouragé et soutenu tout au long de mes études

À mes frères

À mes sœurs

À mes nièces et neveux

À mon fiancé pour son soutien et à sa famille

À tout mes collègues du travail au niveau des œuvres sociales de Sonatrach

Liste des tableaux :

Chapitre 1 :

Tableau 1.1 : Valeurs approximatives de quelques propriétés de PVA	27
--	----

Chapitre 4 : Partie expérimentale

Tableau 4.1 : Concentrations des échantillons utilisées.....	55
Tableau 4.2 : Proportions des mélanges préparées.....	55
Tableau 4.3 : Préparation des solutions de chitosane.....	56
Tableau 4.4 : Préparation des solutions de PVA.....	57

Liste des figures :

Chapitre 1 :

Figure 1.1 - Organigramme des différentes familles de biopolymères.....	5
Figure 1.2 - Différents motifs de répétition des polysaccharides.....	8
Figure 1.3 - Formule de l'amylose	9
Figure 1.4 - Formule de l'amylopectine	9
Figure 1.5: Structure chimique de la chitine.....	13
Figure 1.6: Structure chimique de chitosane.....	14
Figure 1.7: Exemples des dérivés chimiques du chitosane.....	15
Figure 1.8 - Fabrication de la chitine et de son dérivé, le chitosane.....	16
Figure 1.9 - Complexe chélate de l' EDTA avec un cation métallique.....	17
Figure 1.10 : Structure chimique de polyvinyl alcool.....	21
Figure 1.11 : Représentation de poly(alcool vinylique-co-acétate de vinyle) dans l'eau.....	24

Chapitre 3 :

Figure 3.1 : Schéma du mouvement de cisaillement.....	35
Figure 3.2 : Profile d'une vitesse de cisaillement.....	36
Figure 3.3 : Schéma représentant une déformation	37
Figure 3.4: Mouvement laminaire de cisaillement entre deux couches	38
Figure 3.5 : Rhéogramme d'un fluide.....	41
Figure.3.6: Représentation symbolique du comportement élastique du corps solide.....	42
Figure.3.7: Représentation symbolique du comportement visqueux du liquide.....	43

Figure.3.8: Différentes types d'associations.....	46
---	----

Figure 3.9 : Rhéogramme de fluides newtoniens.....	47
--	----

Figure 3.10 : Rhéogrammes des fluides rhéofluidifiants	48
--	----

Figure 3.11 : Rhéogrammes des fluides rhéoépaississants.....	48
--	----

Figure 3.12 : Rhéogrammes des fluides plastiques.....	49
---	----

Figure 3.13 : Rhéogrammes des fluides de Casson	50
---	----

Figure 3.14 : Rhéogramme de fluides thixotropes.....	50
--	----

Figure 3.15 : Comportement d'un polymère sous l'effet de cisaillement.....	51
--	----

Figure 3.16 : Boucles d'hystérésis de fluides thixotropes.....	52
--	----

Chapitre 4 : Partie expérimentale

Figure 4.1 : Courbe d'écoulement de chitosane 0.5% à différentes températures.....	58
--	----

Figure 4.2 : Courbe de viscosité de chitosane 0.5% à différentes températures.....	58
--	----

Figure 4.3 : Courbe d'écoulement de chitosane 1% à différentes températures.....	59
--	----

Figure 4.4 : Courbe de viscosité de chitosane 1% à différentes températures.....	59
--	----

Figure 4.5 : courbes d'écoulement de chitosane 2% à différentes températures.....	60
---	----

Figure 4.6 : Courbe de viscosité de chitosane 2% à différentes températures.....	60
--	----

Figure 4.7 : Courbes d'écoulement de chitosane à 20°C pour différentes concentrations.....	61
Figure 4.8 : Courbes de viscosité de chitosane à 20°C pour différentes concentrations.....	61
Figure 4.9: Courbes d'écoulement de chitosane à 40°C pour différentes concentrations.....	62
Figure 4.10 : Viscosité de chitosane à 40°C pour différentes concentrations Figure.....	62
Figure 4.11 : Courbes d'écoulements de chitosane à 60°C pour différentes concentrations.....	63
Figure 4.12 : Viscosité de chitosane à 60°C pour différentes concentrations.....	63
Figure 4.13 : Courbe d'écoulement de PVA 3% à différentes températures.....	64
Figure 4.14 : Courbe de viscosité de PVA 3% à différentes températures.....	64
Figure 4.15 : Courbe d'écoulement de PVA à 5% pour différentes températures.....	65
Figure 4.16 : Courbe de viscosité de PVA 5% à différentes températures.....	65
Figure 4.17 : Courbe d'écoulement de PVA 10% à différentes températures.....	66
Figure 4.18 : Courbe de viscosité de PVA 10% à différentes températures.....	66
Figure 4.19 : Courbe d'écoulement de PVA à 20°C pour différentes concentrations.....	67
Figure 4.20 : Courbe de viscosité de PVA à 20°C pour différentes concentrations.....	67
Figure 4.21 : Courbe d'écoulement de PVA à 40°C pour différentes concentrations.....	68
Figure 4.22 : Courbe de viscosité de PVA à 40°C pour différentes concentrations.....	68
Figure 4.23 : Courbe d'écoulement de PVA à 60°C pour différentes concentrations.....	69
Figure 4.24 : Courbe de viscosité de PVA à 60°C pour différentes concentrations.....	69
Figure 4.25 : Courbe d'écoulement de mélange 1 à différentes températures.....	70
Figure 4.26 : Courbe de viscosité de mélange 1 à différentes températures.....	70
Figure 4.27 : Courbe d'écoulement de mélange 2 à différentes températures.....	71

Figure 4.28 : Courbe de viscosité de mélange 2 à différentes températures.....	71
Figure 4.29 : Courbe d'écoulement de mélange 3 à différentes températures.....	72
Figure 4.30 : Courbe de viscosité de mélange 3 à différentes températures.....	72
Figure 4.31 : Courbe d'écoulement des différents mélanges à 20°C.....	73
Figure 4.32 : Courbe de viscosité des différents mélanges à 20°C.....	73
Figure 4.33 : Courbe d'écoulement des différents mélanges à 40°C.....	74
Figure 4.34 : Courbe d'écoulement des différents mélanges à 40°C.....	74
Figure 4.35 : Courbe d'écoulement des différents mélanges à 60°C.....	75
Figure 4.36 : Courbe de viscosité des différents mélanges à 60°C.....	75

Liste des abréviations :

PLA : Acide polylactique

PHA : Polyhydroxydlkanoates

PHV : Polyhydroxyvalerate

PHBV : Polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate)

PE : Polyéthylène

PET : Polyéthylène téréphtalate

AGU : Anhydroglucopyranose

Glc NAc : Acétyl-glucosamine

LMWC : Faible poids moléculaire

DD ou DDA : Degré désacetylation

IR : Infra Rouge

UV : Ultra-Visible

Vis : Visible

RMN : Résonance magnétique nucléaire

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance

EDTA : Acide éthylène diamine tétraacétique

ADN : Acide désoxyribonucléique

PVA : Polyvinyl alcool

MM : Masse moléculaire moyenne

PVAc : Polyvinyl acétate

PEG : Polyéthylène glycol

PVB : Polyvinyle de butyrale

PPRO : Polypropylène

Liste des symboles :

$D, \dot{\gamma}, \dot{\epsilon}$: vitesse de cisaillement

e : épaisseur

u : déplacement

t : temps

ϵ : déformation

F : force de frottement

S : surface

τ : contrainte de cisaillement

η : viscosité dynamique (apparente)

ν : viscosité cinématique

η_{rel} : viscosité relative

η_s : viscosité dynamique de solvant

η_{sp} : viscosité spécifique

C : concentration

s : seconde

N : newton

m : mètre

Pa : pascal

P_O : poise

T : température

P : pression

J : coefficient constant

G : module de rigidité

τ_c : contrainte critique

ω : vitesse angulaire

G^* : module de cisaillement

G', G'' : module de viscoélasticité complexe

δ : angle de phase

1/ Introduction :

Ces dernières années, la fabrication de plastiques à partir de ressources renouvelables s'est avérée être un nouvel enjeu économique. 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. La chimie des polymères est née de la connaissance d'un biopolymère courant : la cellulose plus connue sous le nom de bois. En effet, la cellulose appartient à la famille des polysaccharides qui est une des familles de biopolymère. Les biopolymères sont donc des polymères issus exclusivement d'organismes vivants ou de polymères synthétisés à partir de ressources renouvelables. Ces polymères connaissent depuis quelques années un réel essor du fait de leurs origines biologiques et surtout de leur caractère biodégradable. Leurs utilisations en substitution ou même en mélange à d'autres polymères synthétisés à partir d'hydrocarbures offrent donc des applications intéressantes. En effet, dans un monde où les matériaux recyclables ou biodégradables prennent peu à peu plus de place, les biopolymères sont de plus en plus valorisés

Les biopolymères ont de plus en plus d'applications industrielles dues à une tendance dans l'industrie à substituer les polymères dérivés du pétrole dont la réserve n'est pas inépuisable par des composés biodégradables. Le terme biodégradable est donné aux polymères d'origine naturelle c'est-à-dire réservés aux biopolymères qui ont la capacité de se dégrader sous l'action de microorganismes. Leurs décompositions moléculaire et chimique conduisent à la formation de CO_2 et d' H_2O en présence d'oxygène (ou à la formation de CH_4 , CO_2 et d' H_2O en milieu anaérobie, plus une nouvelle biomasse (humus). Les matériaux dégradables, c'est-à-dire les matériaux polymères combinant les propriétés d'usage des matériaux polymères conventionnels et la propriété d'être dégradé par les microorganismes, ne sont pas développés dans ce dossier ; ils représentent cependant industriellement une part importante du marché.

Les premières applications des biopolymères ont été développées dans les domaines pharmaceutique et agroalimentaire mais, à ce jour, ces polymères tendent même à remplacer des composites dans des secteurs extrêmement variés.

Par ailleurs la connaissance des propriétés rhéologiques et la loi de comportement rhéologique du matériau en écoulement est essentielle car elle permet d'aboutir d'une part à des modèles numériques et d'autre part à des critères de similitude conduisant à la reproduction à échelle réduite des écoulements. On comprendra dès lors que quelle que soit la méthode employée pour calculer les caractéristiques d'un écoulement, la connaissance partielle ou complète de la loi de comportement est au cœur du problème de la modélisation.

Pour cela, et afin de répondre à ces exigences, le choix des biopolymères doit satisfaire, d'une part, aux principaux paramètres rhéologiques et d'autre part aux propriétés physico-chimiques de produit finis que l'on veut fabriquer

La présente étude a pour objectif de faire le point autour de nos connaissances sur la rhéologie de deux biopolymères séparément puis de leurs mélanges en écoulement, des techniques de modélisation.

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres :

- le premier présente des notions, des exemples sur les biopolymères ainsi que leurs domaines d'utilisation
- le second décrit les mélanges de polymères
- le troisième expose une étude rhéologique sur les polymères avec les principaux paramètres et les techniques de rhéométrie.
- et finalement le dernier est consacré à la partie expérimentale dans laquelle nous présentons les méthodes utilisées, et enfin nous discutons les résultats obtenus.

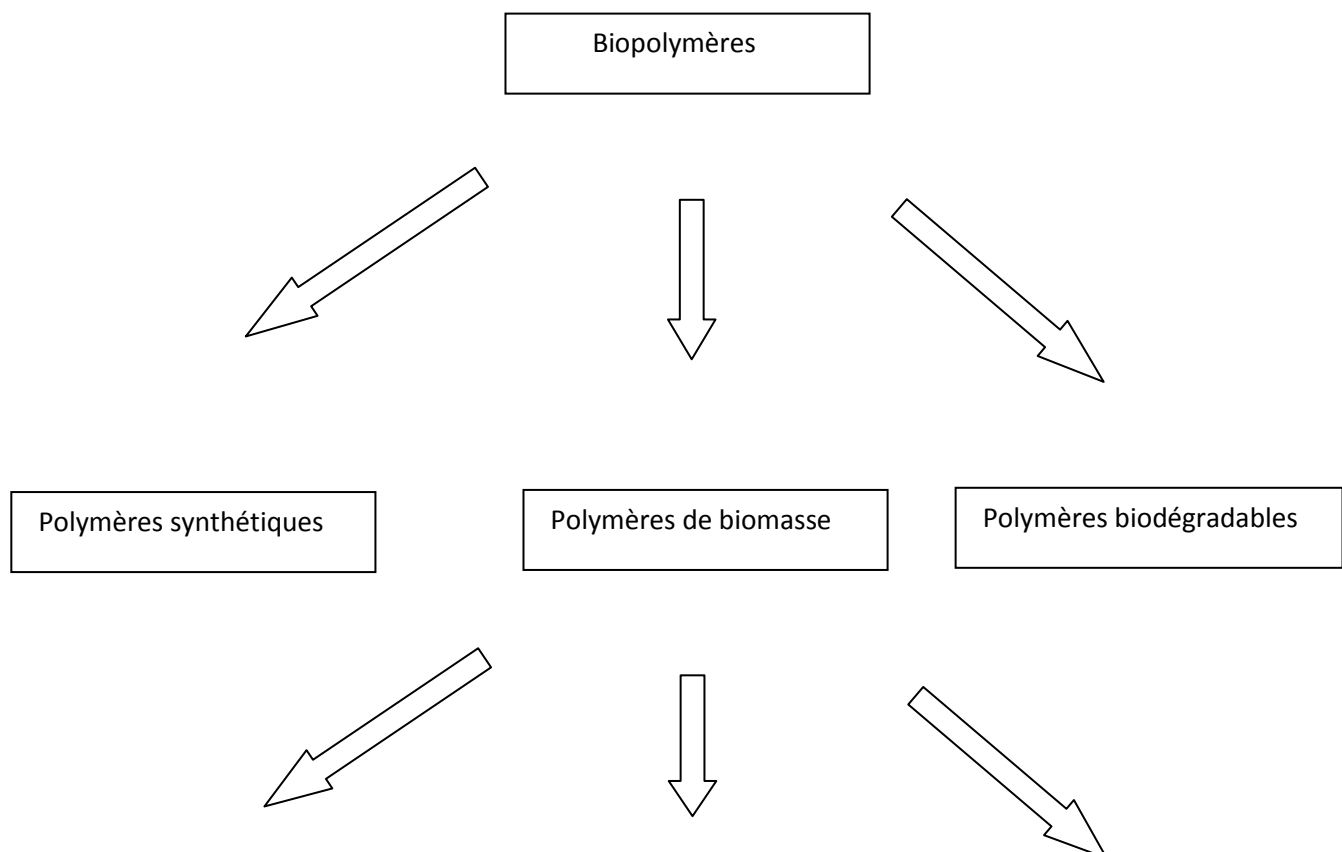
Chapitre 1

les biopolymères

Les **biopolymères** sont des polymères présents dans des organismes vivants ou synthétisés par ceux-ci. Ils comprennent notamment les polymères provenant de [ressources renouvelables](#) qu'on peut [polymériser](#) pour fabriquer des bioplastiques [6]. Les biopolymères peuvent constituer à l'avenir des solutions intéressantes pour remplacer les [emballages](#) en [plastique](#) ([sacs plastiques](#)...), consommateurs de [pétrole](#), et non [biodégradables](#) [7].

1/ Types de biopolymères : On dénombre cinq types différents de biopolymères que l'on peut regrouper en trois classes [Figure 1.1] :

- **Polymères de synthèse** : ce sont des polymères d'origine fossile.
- **Polymères biodégradables** : ce sont des polymères d'origine fossile (issus du pétrole) auxquels est ajouté un additif qui permet de favoriser leur dégradabilité.
- **Biopolymère de biomasse** : ce sont les polymères issus de la biomasse. Il en existe trois sortes
 - Biopolymères issus de la faune et de la flore : cette famille comprend par exemple l'amidon, la cellulose, les protéines, etc.
 - Biopolymères produits par polymérisation chimique : cette famille est essentiellement constituée des PLA
 - Biopolymères produits par des micro-organismes génétiquement modifiés (PHA, PHV, PHBV) [8].



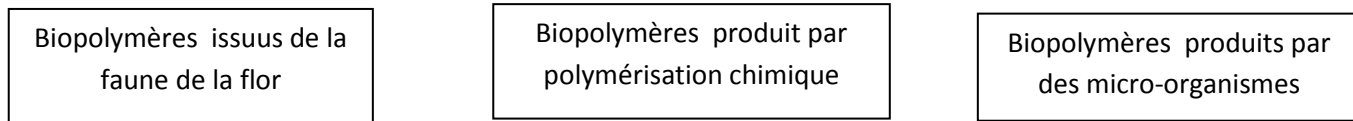


Figure 1.1 - Organigramme des différentes familles de biopolymères [9]

2/ Applications

Les applications des biopolymères reposent sur leur principale propriété qui consiste en leur caractère biodégradable, en plus ne sont pas polluants, ils peuvent même être compostés et donc servir à favoriser la croissance d'autres végétaux . [3].

Le plus souvent, bon nombre de ces biopolymères sont utilisés en tant que biomatériaux dans le domaine médical, en agriculture, en sports et aussi dans l'emballage alimentaire. Ces biopolymères sont aussi utilisés comme mousses et chips d'emballage, vêtements textiles jetables ou dans le traitement des eaux polluées dans le cas de la chitine et du chitosan [10].

Mais les trois grands domaines d'application des biopolymères émergent sont :

- le domaine médical ;
- le domaine agricole ;
- l'emballage.

2.1 Applications médicales

Les applications médicales des biopolymères ont été développées comme :

- systèmes à libération contrôlée de substances actives,

- implants en chirurgie vasculaire et cardiovasculaire ;
- matrice pour faire de la libération contrôlée de médicaments ;
- fils chirurgicaux résorbables.

Les biomatériaux résultants trouvent leurs applications :

- pour remplacer certains tissus malades ou non fonctionnels ;
- pour assurer la réparation de tissus ;
- pour remplacer tout ou une partie de la fonction d'un organe (la dialyse : le rein... ;

2.2 Applications agricoles

Depuis l'introduction de films plastiques en 1930-1940 comme films agricoles (les serres agricoles), l'utilisation de polymères en agriculture n'a cessé d'augmenter. Les différentes applications sont :

- la libération contrôlée de pesticides et de nutriments ;
- le conditionnement de sols ;
- la protection de graines ;
- la protection de plants.

Cependant, les plastiques dégradables présentent un intérêt pour le compost.

- Films de paillage agricoles
- Libération contrôlée de produits chimiques pour l'agriculture
- Godets pour plants

2.3 Emballage

Les propriétés physiques requises d'un emballage dépendent aussi bien de ce qui est emballé que de ses conditions de stockage. Les matériaux d'origine biologique sont des matériaux dérivés de ressources renouvelables et sont utilisés pour des applications dans le domaine alimentaire,

- Emballage alimentaire
- Emballages industriels [3, 11,13].

3/ Exemples sur les biopolymères et leurs propriétés



Biopolymère naturel

Ce sont les polymères issus directement de la nature, synthétisés par les végétaux, les animaux ou les micro-organismes. Les plus importants sont les polysaccharides comme l'amidon dont les sources principales sont le maïs, le blé et la pomme de terre, la cellulose (papier), la lignine (bois) ou le chitosane (chitine des crustacées). La deuxième catégorie est constituée par les protéines qui sont issus des plantes oléagineuses (colza, tournesol, soja), des protéagineux (pois, féveroles), du son des céréales (gluten du blé), des tissus animaux (collagène, gélatine) ou des produits animaux (caséine). Enfin, on compte aussi dans cette famille les élastomères hydrocarbonés produits par les plantes (caoutchouc naturel) [13].

Polysaccharides

Les polysaccharides constituent la famille de biopolymères les plus répandus et les plus utilisés. Sont appelée également **glycanes**, sont constitués de monosaccharides lié entre eux par des liaisons glusidiques, on distingue les homopolysaccharides et les hétéropolysaccharides selon qu'il présente un ou plusieurs types de monosaccharides

Les polysaccharides simples ou complexes synthétisés par des organismes vivants entrent dans la composition de la plupart des cellules (microbiennes, animales et végétales). Parmi les plus connus, on peut citer la **cellulose**, l'**amidon**, la **chitine**. Ces polysaccharides sont constitués de 100 à 1 000 motifs D-glucopyranose reliés entre eux par des liaisons acétal

[3, 14, 15]

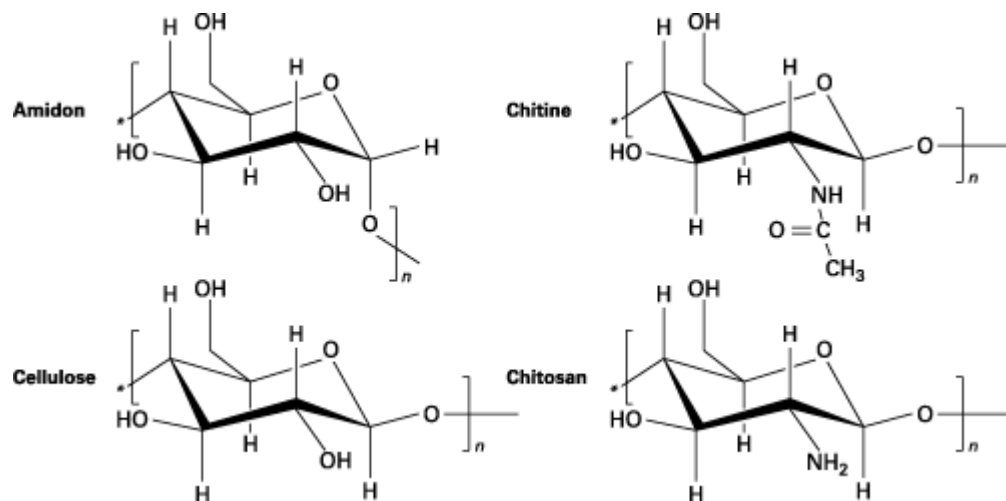


Figure 1.2 - Différents motifs de répétition des polysaccharides

1/ Amidon

L'amidon est un polymère que l'on rencontre dans des végétaux. Les principales sources de production sont les **pommes de terre**, les **céréales** et le **riz**. Le motif principal de répétition de l'amidon est présenté figure 2. Celui-ci est composé de deux α -D-glucanes : l'amylose et l'amylopectine dont la proportion massique dans la plupart des amidons est de 20 à 30 % d'amylose contre 70 à 80 % d'amylopectine.

L'amylose est constitué par un enchaînement linéaire de motifs maltose, répété 300 fois environ, ce qui la rend soluble dans l'eau, d'un degré de polymérisation moyen en nombre supérieur à 100 dont les résidus glucosyles sont liés en α (1-4) comme présenté figure 3.

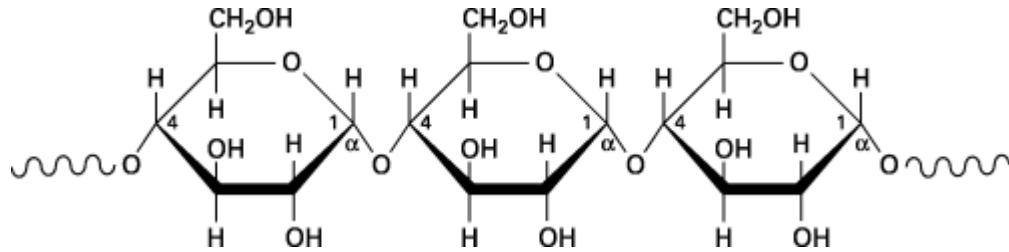


Figure 1.3 - Formule de l'amylose

L'amylopectine est également constitué de motifs maltose, mais la structure est ramifiée comportant plusieurs centaines de chaînes, ce qui la rend insoluble dans l'eau, d'un degré de polymérisation moyen en nombre de 10^4 à 10^5 et donc dans ce cas, les résidus glucosyles sont liés en α (1-4) et en α (1-6) comme présenté figure 4.

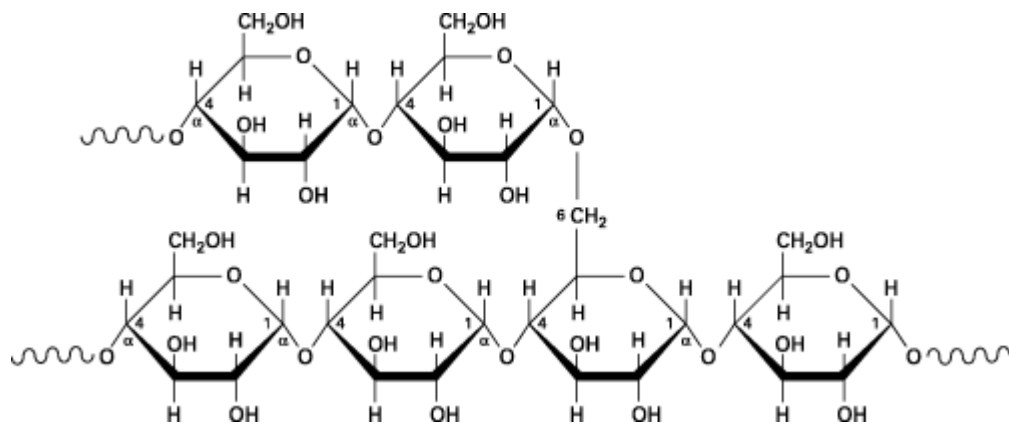


Figure 1.4 - Formule de l'amylopectine

La principale propriété lorsque l'amidon est conditionné sous forme de film est sa faible perméabilité et sa dégradation aisée en présence de microorganismes. Un traitement chimique permet de rendre l'amidon résistant à un cisaillement thermomécanique, car la stabilité de ce polymère sous contrainte n'est pas très élevée. A partir de 150 °C, les liaisons glucosyle commencent à se rompre et à environ 250 °C, les grains d'amidon collapent endothermiquement. A faible température, un phénomène connu sous le nom de

rétrogradation est observé pouvant conduire à la précipitation sous 10 °C. C'est ces dernières caractéristiques qui sont utilisées pour la fabrication de films [3, 15,16].

L'amidon peut être converti en un matériau thermoplastique moyennant un traitement à haute température en présence d'un agent plastifiant (eau, glycérol). Ce procédé est dénommé déstructuration. Lors de l'extrusion, la cuisson de l'amidon est réalisée en injectant dans le système à la fois une énergie thermique et une énergie mécanique. De ce fait, trois phénomènes se produisent à des niveaux de structure différents: la fragmentation des granulés d'amidon, le clivage des liaisons hydrogène entre les molécules d'amidon, conduisant à une perte de cristallinité et enfin la dépolymérisation partielle (« dextrinisation ») des polymères constitutifs de l'amidon [11].

L'utilisation de plastifiants est recommandée pour diminuer les liaisons hydrogène intermoléculaires et stabiliser les propriétés du produit. En raison du caractère hydrophile de l'amidon, les performances des matériaux extrudés varient pendant et après la transformation en fonction des proportions d'eau. Pour éviter cette fluctuation, différents dérivés de l'amidon ont été synthétisés. Les mélanges avec des polymères hydrophobes produisent des formulations acceptables pour la mise en œuvre de pièces, par moulage ou sous forme de films. Des additifs ont été ajoutés pour faciliter les mélanges ou le laminage.

Applications : L'amidon est exploité pour ses propriétés :

- ✓ d'épaississant et de gélifiant
- ✓ biodégradabilité originelle [16].

Dans :

- l'agroalimentaire à travers l'industrie des boissons, confiseries et boulangeries
- l'industrie chimique qui l'utilise dans les procédés de fermentation pour la production de bioéthanol, les traitements de surface, la formulation de colles, l'encapsulation de produits pharmaceutiques, les cosmétiques, la papeterie et les matières plastiques biodégradables[17].

2/ Cellulose

La cellulose est un homopolymère cristallin qui ne diffère des autres polysaccharides que par sa très longue chaîne, d'un degré de polymérisation moyen en nombre pouvant varier de 200 à 15 000 voir au-delà, constituée que d'unités D-anhydroglucopyranose (AGU). Le motif de répétition est le dimère : cellulobiose (voir figure 5) alors que de nombreux polysaccharides contiennent un motif disaccharidique et plus occasionnellement des motifs tétra, penta ou hexasaccharidiques.

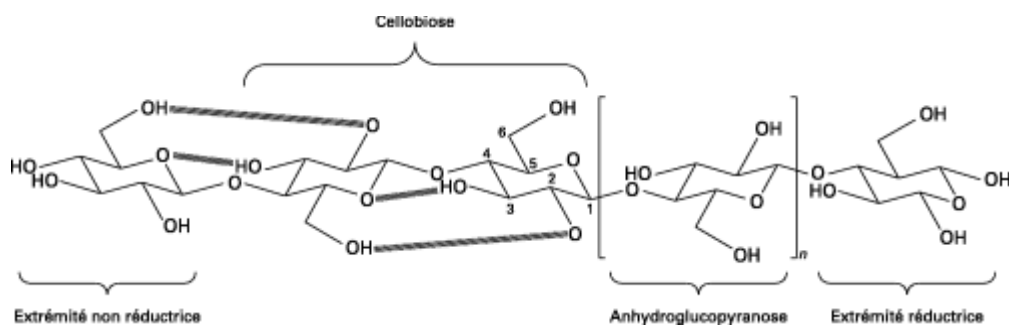


Figure 1.5 - Formule de la cellulobiose

Le motif principal est présenté figure 2, et l'on constate que la composition chimique est semblable à celle de l'amidon à l'exception de la liaison glucosyle β (1-4) au lieu de α (1-4). Cette simple différence de conformation tend à conférer à cette molécule une structure en feuillets étirés.

Les rubans de cellulose peuvent ensuite interagir entre eux pour former des réseaux gigantesques. Le premier niveau d'assemblage d'une fibre est la **microfibrille** constituée de 40 molécules de cellulose alignées suivi des **fibrilles** et des **fibres** inextensibles et insolubles dans l'eau.

La cellulose est plus familièrement rencontrée sous forme de papier ou de carton dans le contexte de l'emballage. Les films de cellophane sont obtenus par extrusion d'une dispersion visqueuse alcaline de xanthate de cellulose dans un bain acide. Le film est obtenu après traitement avec un agent plastifiant (glycérol) et séchage. La **cellophane** ainsi obtenue est alors hydrophile et très sensible à l'eau même si elle possède de bonnes propriétés mécaniques. Cependant, la cellophane ne peut pas être scellée par

chauffage car ce n'est pas un thermoplastique puisque la température de fusion est au-dessus de la température de dégradation [3, 11, 15].

3/ la chitine et le chitosane : Une autre famille de polysaccharides très fréquemment utilisée est celle constituée par la chitine et le chitosane, Ces biopolymères sont très utilisés dans le domaine biomédical notamment comme peau artificielle, fils de suture biorésorbables ou encore lentilles de contact. Au niveau de la diététique, ces polymères constituent d'excellents pièges à lipides, épaississants ou stabilisateurs. Ils entrent également dans la composition d'engrais et de pesticides mais leur utilisation la plus remarquable est sans aucun doute le traitement des eaux polluées par les métaux lourds et les PCBs (polychlorobiphényles) pour lesquels la chitine et le chitosane constituent d'excellents agents de chélation [11].

3.1/la Chitine

La chitine (**Figure 1.8**) a été découverte à la fin des années 1850 ; c'est un polysaccharide structural de couleur blanche, dur et non élastique elle est présente dans la structure cellulaire de champignons, d'insectes et dans les exosquelettes des crustacés. La structure moléculaire de la chitine est identifiée comme étant un polymère linéaire de haut poids moléculaire constitué par des unités de N-acétyl-D-

glucosamine (GlcNAc) liées par des liens β -1,4. Elle diffère des autres polysaccharides par la présence d'azote en plus du carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans la chaîne macromoléculaire. La nature hydrophobe de la chitine la rend insoluble dans l'eau aussi bien que dans la plupart des solvants organiques. Généralement le degré d'acétylation de la chitine est d'environ 90% et plus [3, 15, 18].

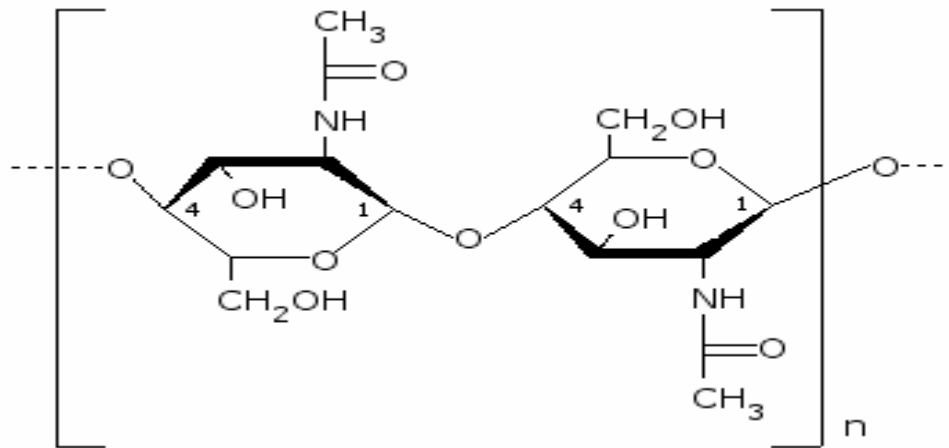


Figure 1.8: Structure chimique de la chitine.

3.2/ Le traitement de la chitine :

La production typique du chitosane à partir des carapaces des crustacés est composée généralement de quatre étapes de base : la déminéralisation, la déprotéinisation, la décoloration et la désacétylation [19, 20].

- La déminéralisation : Elle est généralement réalisée par un traitement acide sous agitation pour solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium.

Les acides les plus fréquemment utilisés sont l'acide chlorhydrique et l'acide formique, à des concentrations de 1 à 10 mol.L⁻¹

. La durée du traitement acide est de l'ordre de 1 à 48 heures à la température ambiante [21].

- La déprotéinisation : A l'état naturel, la chitine se présente en association avec les protéines (Chitinoprotéine). Ces protéines sont éliminées par un traitement basique en utilisant, en général, des solutions à base de NaOH,

Na_2CO_3 , NaHCO_3 , KOH, K_2CO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_3 , CaSO_3 , ou Na_3PO_4 , de concentrations de 0,1 à 5 mol.L⁻¹

. La solution d'hydroxyde de sodium (~10 % massique) est la plus souvent utilisée pour dissoudre les protéines. La durée du traitement basique est de l'ordre de 0,5 à 72 heures à hautes températures (65-100°C) [5].

- La décoloration : Pour les applications industrielles, la chitine obtenue à partir des ressources crustacées doit être décolorée après les traitements acides et alcalins [22]. Le pigment dans les carapaces de crustacées forme un complexe avec la chitine. Il peut être enlevé par des réactifs tels que l'éthanol, l'éther [23], solution d'hypochlorite de sodium NaO Cl [21], peroxyde d'hydrogène H_2O_2 [24- 25] ...etc.
- La désacétylation : signifie l'hydrolyse des groupements acétyles présents dans la chitine pour avoir des groupes amines. D'habitude, la chitine est partiellement désacétylée par N-désacétylation alcalines en utilisant des processus industriels pour produire différents polymères [26].

3.3/ Le chitosane :

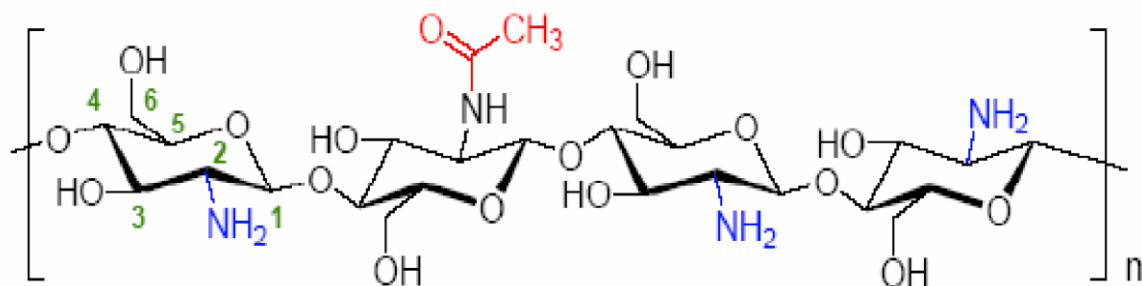


Figure 1.9: Structure chimique de chitosane

Le chitosane (**Figure 2**), est un copolymère linéaire flexible de 2-acétamido-2-déoxy- β -D-glucopyranose et 2-amino-2-déoxy- β -D-glucopyranose liés en β (1-4). Généralement, le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs : les groupes amines sur le carbone C(2), les groupes hydroxyles primaires et secondaires sur le carbone C(3) et le carbone C(6). Donc La nature chimique du chitosane fournit beaucoup de possibilités alternatives pour des modifications covalentes et ioniques qui permettent l'ajustement étendu des propriétés mécaniques et biologiques [27].

3.3.1 Source de chitosane : Il se trouve plus rarement dans la nature : il n'est présent que dans les parois d'une classe particulière de champignons, les zygomycètes et chez quelques insectes. La chitine est ainsi la source la plus intéressante du chitosane [28] tel que c'est la forme N-déacetylée de cette dernière, il est facilement soluble dans des solvants organiques dilués à pH acides .La déacétylation de la chitine se fait en milieu alcalin en présence de NaOH en forte concentration. L'utilisation de hautes températures est souvent requise. Les paramètres les plus importants qui déterminent la solubilité du chitosane sont le degré de déacetylation et le poids moléculaire. La conversion de la chitine en chitosane entraîne une augmentation du degré de déacetylation et change de ce fait la distribution de charges sur les molécules de chitosane. Après une déacetylation partielle ou complète avec un traitement alcalin, la chitine est convertie en chitosane. En plus du degré de déacetylation, le degré de polymérisation du chitosane contribue également au changement de ses propriétés physico-chimiques. D'ailleurs, les oligomères de chitosane ainsi que les chitosanes de faibles poids moléculaires (LMWC) produits suite à l'hydrolyse du chitosane sont plus solubles que le chitosane. Le poids moléculaire est un paramètre important et a un effet direct sur la viscosité des solutions de chitosane ou de ces oligomères. Il est utilisé pour estimer le poids moléculaire moyen de l'hydrolysate de chitosane.

Le chitosane et ses dérivées sont positivement chargés en milieu acide et par conséquent peuvent facilement adhérer aux sites portant des charges négatives. En raison du caractère cationique du chitosane et de ses dérivées, ces molécules en été utilisées dans plusieurs applications telles que la nutrition dans les produits de beauté ;en agriculture pour la protection de l'environnement et le traitement des d'eaux usagées, pour l'abaissement de l'hypertension le traitement et le soulagement de douleurs arthritiques le traitement de tumeurs et pour leurs effets protecteurs contre des infections [11]

3.3.2/ Les dérivés du chitosane:

Le chitosane possède des propriétés chimiques et biologiques singulières attribuées à la présence des groupes amines et hydroxyles. Ces groupes permettent des modifications chimiques du chitosane qui incluent : l'acylation, l'alkylation, la formation de base de Schiff, l'alkylation réductrice, la carboxyméthylation, la carboxyalkylation [29].

Quelques exemples des dérivés du chitosane sont présentés sur la figure 1.10.

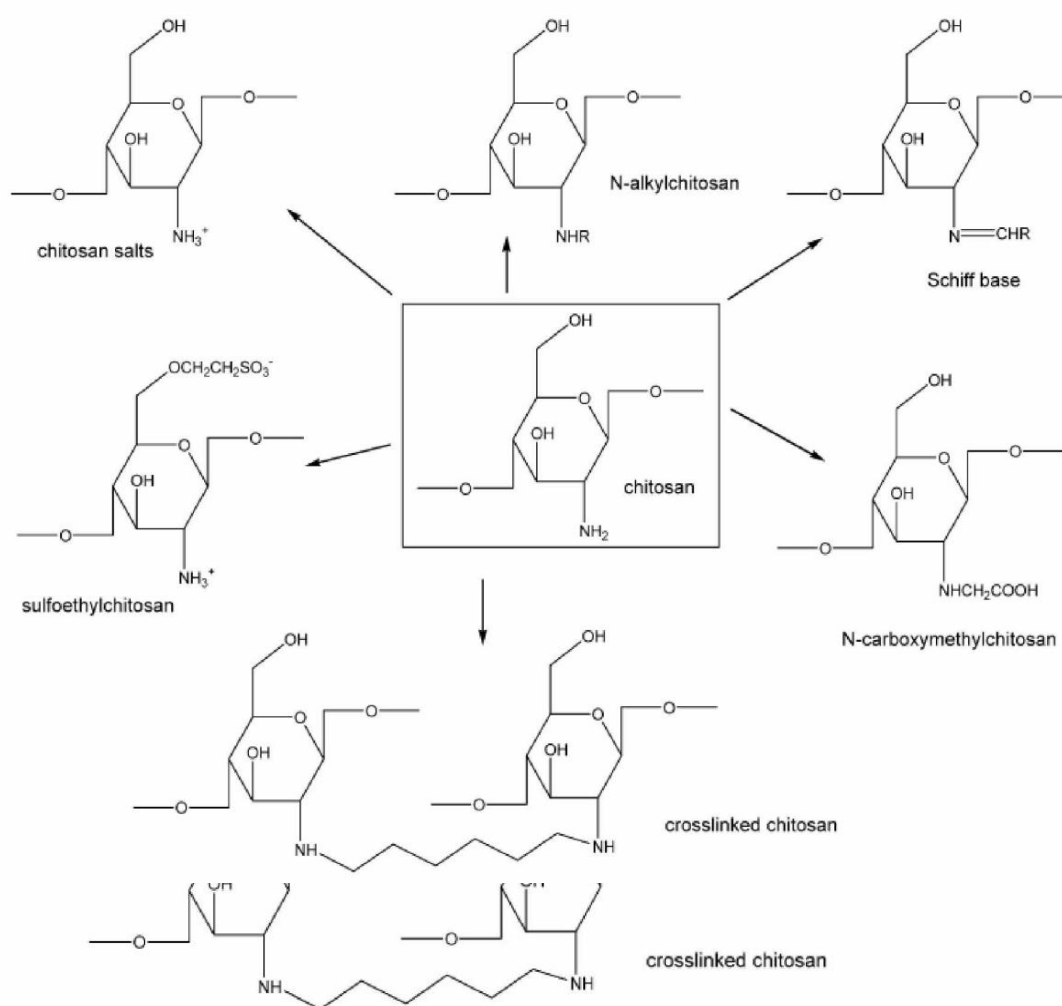


Figure 1.10: Exemples des dérivés chimiques du chitosane [30]

FABRICATION DE LA CHITINE ET DE SES DERIVES

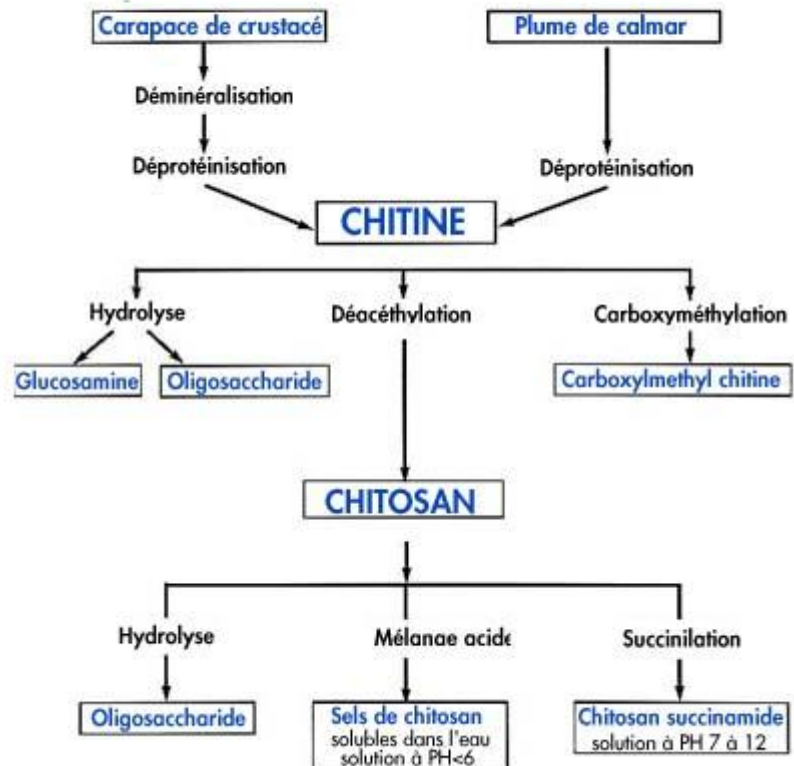


Figure 1.11 - Fabrication de la chitine et de son dérivé, le chitosane [31]

3.3.3/ Caractérisation du chitosane

Le chitosane est caractérisé par son degré de désacétylation, sa viscosité et son poids moléculaire.

Le degré de Désacétylation (DD) est le pourcentage molaire de l'élimination des groupements N-acétyl. Ce paramètre (DD) influe sur toutes les propriétés physico-chimiques (masse moléculaire en poids, viscosité, solubilité, ...) du chitosane et apparaît donc comme le plus important. La détermination du DD est l'une des analyses de routine lors de l'extraction de la chitine et la préparation du chitosane. Plusieurs méthodes sont proposées à savoir, le titrage potentiométrique (ou volumétrique), la spectrométrie infrarouge (IR), la spectrophotométrie ultraviolet visible (UV-VIS), l'analyse élémentaire, et la résonance magnétique nucléaire (RMN)

La viscosité du chitosane dépend : de son degré d'acétylation : plus il est désacétylé, plus il y a de groupements amine libres, plus le chitosane est soluble, et plus sa viscosité est importante; de sa concentration, de la température, et le pH.

Le poids moléculaire du chitosane peut être déterminé par HPLC. Toute fois, le viscosimètre demeure une méthode simple et rapide pour connaître le poids moléculaire en utilisant la formule de Marc-Houwink et Sakurada[14].

Le chitosane est connu principalement pour ses propriétés chélatantes. Cependant, il possède de bonnes propriétés antimicrobiennes. Celles-ci dépendent de plusieurs facteurs : sa nature, son degré de polymérisation, son origine, la composition du substrat et des conditions environnementales comme, par exemple, l'humidité du substrat. Son action antimicrobienne comporte des effets antifongiques, antibactériens et algicides. Il agit de différentes manières. Il a d'abord un effet inhibiteur sur certaines enzymes. Par ailleurs, son caractère chélatant le conduit à emprisonner des cations métalliques qui limitent la production de toxines et la croissance des micro-organismes [Figure 7]. Enfin, les groupements ammonium du chitosane ont des effets bactériostatiques et bactéricides, en particulier s'ils sont quaternaires.

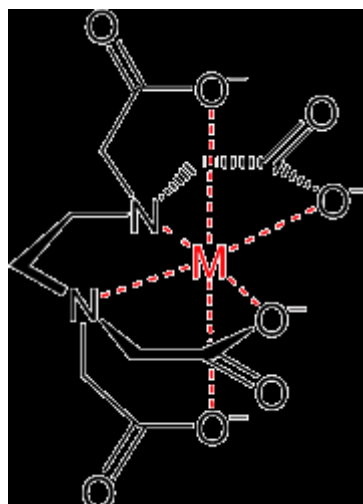
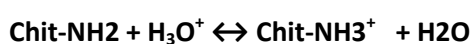


Figure 1.12 - Complexe chélate de l'[EDTA](#) avec un cation métallique [31]

3.3.4/ Le chitosane en solution

Les propriétés du chitosane sont dépendantes principalement de la masse molaire (qui est souvent très élevée comme pour tous les polysaccharides) et du degré de déacétylation (DDA) Il se dissout uniquement en milieu acide par protonation des groupes amine présents sur la macromolécule. L'équilibre suivant décrit l'état d'ionisation du polyélectrolyte en solution :



Le pKa du chitosane est approximativement 6,3. Ainsi, lorsque le DDA est peu élevé c'est-à-dire lorsque les groupements amine sont en petite quantité, le chitosane est peu soluble. En général, on utilise du chitosane avec un DDA supérieur à 70 % pour avoir une grande partie soluble.

De même, la conformation des chaînes du polymère en solution et donc la viscosité de ces solutions dépendent du pH et du DDA. En effet, ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Lorsque celle-ci est élevée, les chaînes de polymères sont très étendues et la viscosité est importante. En revanche, lorsque le polymère est peu chargé, les chaînes sont sous forme de pelotes statistiques caractérisées par une faible viscosité. Un certain nombre d'auteurs ont étudié l'effet du pH et du DDA sur la viscosité du

chitosane en solution [Anthonsen (1993)], [Pa (2001)], [Rinaudo (1999)].

D'après Pa *et al*, les chaînes de chitosane, dont le DDA vaut 85%, sont flexibles pour des pH supérieurs à 3. Dans le cadre de notre travail (pH > 4), les chaînes de chitosane peuvent être considérées comme flexibles [27].

3.3.5/ Propriétés et applications du chitosane :

Les applications du chitosane sont variées et les nouvelles études pour en développer ne cessent de se multiplier à cause de ses propriétés physico-chimiques et biologiques [10].

➤ Propriétés biologiques

Le chitosane est utilisé dans de nombreuses industries primaires : l'agriculture, le papier, le textile, le retraitement des eaux, la pharmacie, les dispositifs médicaux...

Il est le seul biopolymère cationique capable d'apporter de la viscosité aux produits de la cosmétologie.

L'industrie alimentaire profite de ses propriétés antibactériennes et antifongiques pour réduire l'utilisation de conservateurs synthétiques.

De nos jours, son utilisation en tant qu'additif alimentaire est la plus connue tel que le chitosane inhibe la métabolisation des graisses grâce aux interactions entre ses fonctions amines et les groupements carboxyliques des lipides.

L'utilisation du chitosane comme antimicrobien, notamment dans la filière viande, peut également se justifier par son pouvoir antioxydant plus récemment identifié

Ses bonnes propriétés chélatantes autorisent des applications dans le retraitement des eaux usées. Ses groupements amines libres sont en effet capables de fixer tous les métaux de transition et les radionucléides.

Un autre domaine d'exploitation ouvre au chitosane c'est l'agriculture ; en effet, la présence de chitosane accélère la croissance des plantes et améliore le rendement des cultures.

Finalement, ses nombreuses propriétés biologiques en font un candidat de choix pour les applications biomédicales : agent antimicrobien, hémostatique, pansement cicatrisant... Il est également fortement étudié en tant que système à libération contrôlée d'agents thérapeutiques par voie orale, transdermique, oculaire et nasale. Il présente en effet de bonnes propriétés muco-adhésives et une absence de toxicité qui le prédisposent pour des utilisations en thérapie génique et pour la vaccination.

Les premières applications biologiques du chitosane ont donc été dans des domaines où il avait un intérêt évident comme la pharmacologie, la cosmétologie et surtout la médecine. En effet, ce polymère ne présente aucun comportement antigénique mais possède un caractère antithrombogénique et hémostatique ainsi que des propriétés cicatrisantes remarquables. Le chitosane présente également des capacités inhibitrices sur la croissance de nombreux parasites et bactéries. Il a de plus des propriétés immunologiques, antitumorales, antibactériennes et antifongiques.

➤ **Chitosane inclus dans des complexes particuliers**

L'utilisation de vecteurs colloïdaux fabriqués à partir de polysaccharides hydrophiles dont le chitosane, s'est imposée comme une alternative prometteuse pour améliorer le transport de macromolécules à travers les membranes.

Le développement de vecteurs appropriés pour délivrer de nouvelles macromolécules en provenance de l'industrie des biotechnologies est un domaine en pleine expansion. Les peptides, protéines, oligonucléotides et gènes sont des composés très instables qui nécessitent d'être protégés de la dégradation en environnement biologique. L'avenir de ces molécules en tant qu'agents thérapeutiques dépend clairement de la formulation d'un véhicule approprié pour leur délivrance dans l'organisme.

Pour ces applications, le chitosane est devenu un polymère intéressant pour l'association et la diffusion de composants labiles macromoléculaires. Les informations accumulées sur ses propriétés physicochimiques et biologiques ont conduit à la reconnaissance de ce polymère en tant que matériau prometteur pour l'administration de médicaments et plus particulièrement pour celle de macromolécules fragiles notamment les protéines.

Le chitosane présente une grande capacité au transport cellulaire. En étudiant les systèmes de relargage contrôlé à base de chitosane, des chercheurs ont prouvé qu'en plus de sa biocompatibilité, sa biodégradabilité et sa faible toxicité, le chitosane excellait à améliorer le transport de produits chimiques à

travers la membrane cellulaire. Plus récemment le chitosane a été étendu au domaine de la transfection et de nombreux résultats encourageants ont été publiés.

Il a aussi été démontré que le chitosane adhère aux cellules animales et microbiennes par interaction avec leurs glycoprotéines de surface. Des études ont indiqué que le chitosane pouvait être endocyté par les cellules. Par exemple, des microsphères de chitosane ont été intégrées par des cellules de mélanome murin B16F10 par phagocytose. Lors d'études d'adhésion, il a été prouvé que le chitosane est plutôt mucoadhésif comparativement aux autres polycarbophiles.

De récentes études ont prouvé que seul le chitosane protoné, soluble dans sa conformation étendue peut provoquer l'ouverture des jonctions serrées (tight junctions) grâce auxquelles le transport paracellulaire de composants hydrophiles est facilité. Cette propriété implique que le chitosane pourrait être efficace en tant qu'activateur d'absorption.

Ce polymère, non toxique, est facilement biodégradable. Les systèmes polymères de diffusion contrôlée à partir de chitosane sont maintenant utilisés dans une grande variété de médicaments. Le chitosane peut aussi être utilisé en tant que vecteur non viral pour transférer des molécules (ADN, protéines) dans des cellules. Ses propriétés mucoadhésives ayant été prouvées, le chitosane pourrait permettre de faciliter les absorptions intracellulaires. Ainsi, mis en contact avec des cellules spécialisées de la présentation antigénique (les cellules dendritiques présentes dans les muqueuses par exemple) il pourrait avoir un rôle très important dans le développement des vaccins et de la thérapie génique.

➤ **Propriétés de biocompatibilité**

La biocompatibilité d'un polymère est d'une importance fondamentale pour son utilisation thérapeutique potentielle. Elle est caractérisée principalement par trois propriétés : sa non toxicité, sa cytocompatibilité et son hémocompatibilité. Le chitosane présente l'avantage de réunir également d'autres propriétés très intéressantes, il agit comme un bactériostatique et un fongistatique. Dans la littérature, son action et/ou celle de ses produits d'hydrolyse sur l'environnement cellulaire, et son utilisation dans la cicatrisation des tissus mous et durs sont discutées [32,33]

Biopolymères synthétique

Le polyvinyl alcool

La modification chimique est le seul moyen d'obtenir des matériaux dont le monomère n'existe pas tel quel l'alcool polyvinylique $-(CH_2 - CH - OH)_n-$ qui est obtenu par hydrolyse alcaline (soude, potasse) de l'acétate de polyvinyle $-(CH_2 - CH - OAc)_n-$.

Les fonctions acétates du poly (acétate de vinyle) sont ensuite hydrolysées à divers degrés afin de produire le PVA. Ce dernier consiste donc en un mélange statistique d'acétates et d'alcools de vinyle et le degré d'hydrolyse indique la proportion de fonctions alcools dans le polymère. Son degré d'hydrophilie dépend du degré d'hydrolyse et de la MM. Les unités vinyles acétates étant hydrophobes et les unités vinyles alcools étant hydrophiles, le PVA présente un comportement amphiphile, d'où son rôle comme surfactif dans la stabilisation de vecteurs colloïdaux. Il possède comme tous les [polymères](#) une [masse molaire moléculaire](#) très importante. L'alcool vinylique n'est pas isolable car il s'isomérisé en acétaldéhyde ou éthanal CH_3-CHO (équilibre céto-énolique). Par contre l'[acétate de vinyle](#) $CH_2 = CH - OAc$ est parfaitement isolable et peut se polymériser, principalement par une réaction de type radicalaire [34,35,36].

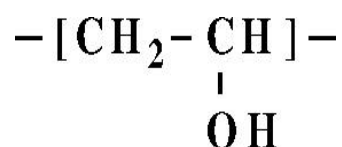
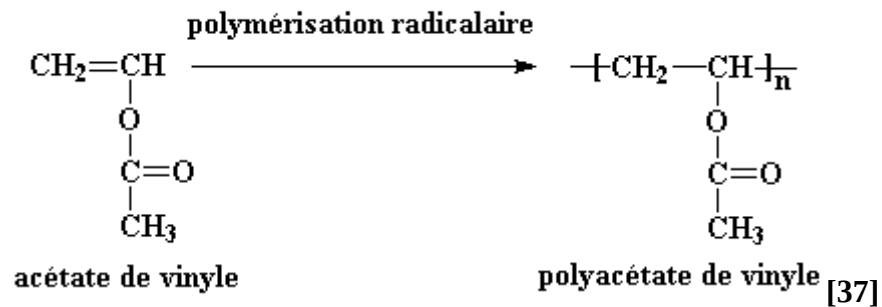


Figure 1.13 : structure chimique de polyvinyl alcool

1/ Synthèse :

1ere étape : polymérisation de monomère d'acétate de vinyle

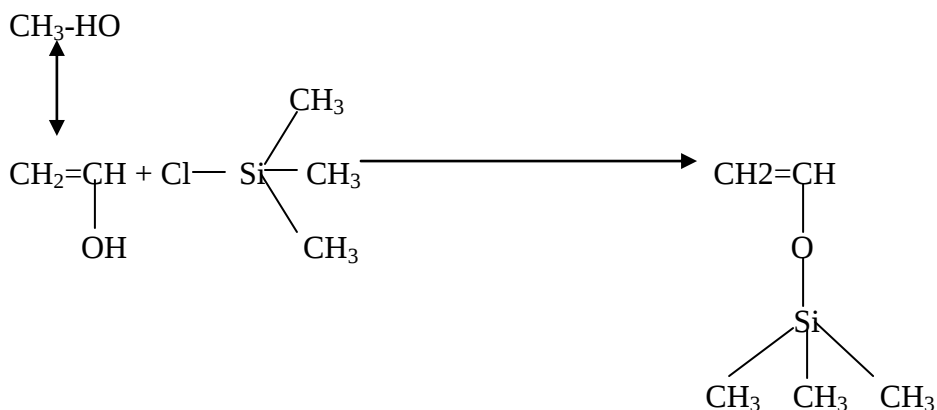
L'acétate de vinyle comme l'acide acrylique peut se polymériser qu'avec une réaction en chaîne ou plutôt radicalaire principalement en émulsion, mais aussi en masse, en solution et en suspension ; les amorceurs les plus utilisées est les peroxydes des minerais ou organiques que le système redox, on obtient le PVAc



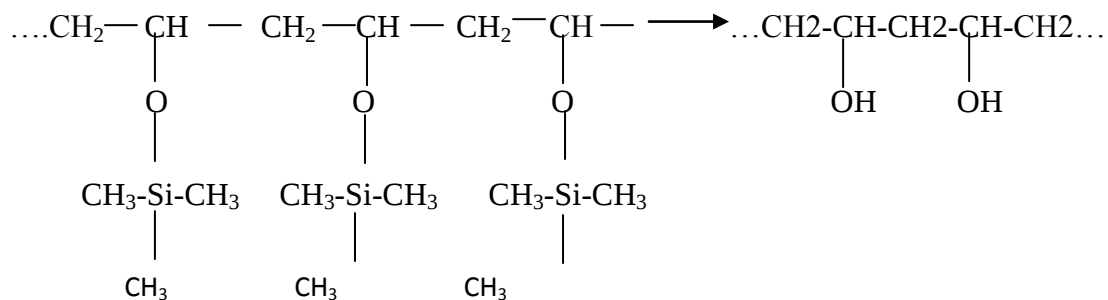
2eme étape : hydrolyse de PVAc

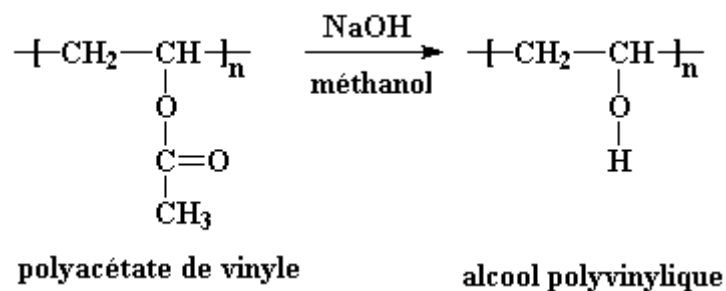
A 40°C en solution alcoolique (méthanol) en présence de catalyseur acide (sulfurique), basique (potasse ou soude alcoolique), méthalate de sodium ou l'hydroxyde de sodium aqueux (ou parfois mélange de méthanol-acétate de méthyl). Le processus de l'hydrolyse est basé sur le remplacement partiel des groupements d'ester en acétate de vinyle avec groupement d'hydroxyde. La proportion des radicaux acétates substitués est déterminé par le calcul d'indice d'ester du produit final

Une autre voie d'accès consiste à partir de la forme énolique de l'acétaldéhyde sous forme d'ehère ou vinyloxilane :

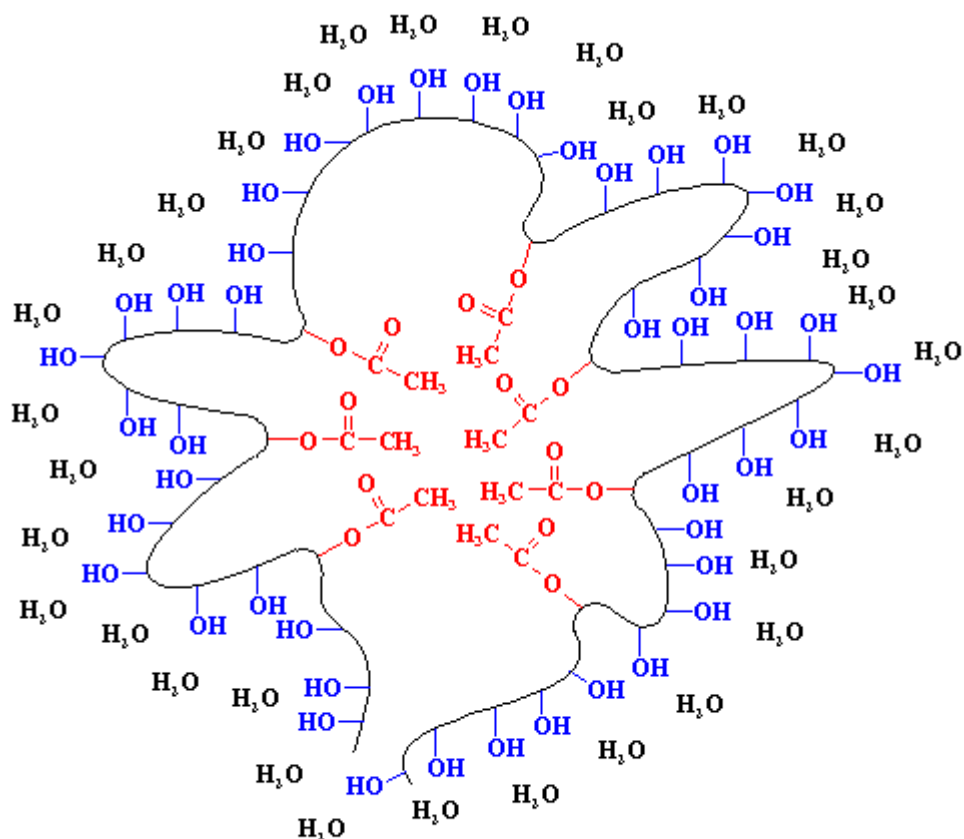


La polymérisation cationique du triméthylvinyloxyilane en solution dans l'heptane à -78°C (initiateur SnCl_4) conduit à un polyéther silicique qui par méthanolyse, donne l'alcool polyvinylique [34]





Cette réaction brise tous les groupes acétates et on obtient un autre polymère, l'alcool polyvinylique. Mais pour la peinture il ne faut pas casser *tous* les groupes acétates. On peut contrôler cette réaction de façon à terminer avec 20% de groupes acétates non transformés. Ce qu'on a à ce moment est un [copolymère](#) de l'alcool polyvinylique et du polyacétate de vinyle appelé poly(alcool vinylique-**co**-acétate de vinyle), de manière assez appropriée. C'est un copolymère statistique, ça ressemble à de l'alcool polyvinylique avec, ça et là, des motifs acétate de vinyle, telle que Les groupes alcool sont hydrophiles. Ils adorent l'eau et veulent s'y dissoudre. Mais les groupes acétates sont hydrophobes. Ils détestent l'eau et ne veulent pas s'y dissoudre. Alors quand on met le copolymère dans l'eau, il se met en boule. Les motifs d'alcool sont à l'extérieur de la boule, étreignant chaleureusement l'eau, alors que les groupes acétates sont à l'intérieur, fuyant l'eau [37].



Les groupes alcool se précipitent à l'extérieur pour rencontrer l'eau, alors que les groupes acétates se cachent au milieu de la chaîne enroulée sur elle-même

Figure 1.14 : Représentation de poly(alcool vinylique-*co*-acétate de vinyle) dans l'eau

2/ Propriétés :

L'alcool polynilyque est un excellent candidat pour la formation de films adhérents. Il est résistant à l'attaque de solvants et de graisses. Il possède l'énorme avantage, pour une utilisation industrielle, d'être non toxique et inodore. En revanche, ce polymère est sensible à l'humidité. L'absorption de molécules d'eau peut resolubiliser en partie le polymère et ainsi modifier les propriétés mécaniques du composé et le dégrader. Le PVA ne résiste pas aux températures supérieures à 220°C [38].

2.1/ Propriétés physiques :

<i>Propriétés physiques</i>	<i>Valeurs approximatives</i>
<i>Densité apparente</i>	0.40 à 0.70 (suivant le degré de polymérisation)
<i>Densité réelle</i>	1.26
<i>Taux de cristallinité</i>	60%
<i>Température de transition vitreuse</i>	Situe vers 85°C
<i>Température de fusion</i>	260°C
<i>Température de dégradation</i>	150°C

Tableau1.1 : Les valeurs approximatives de quelques propriétés de PVA

2.2/ Propriétés chimiques :

le polyvinyl alcool consiste un mélange statistique d'acétates et d'alcools de vinyle et le degré d'hydrolyse indique la proportion de fonctions alcools dans le polymère. Son degré d'hydrophilie dépend du degré d'hydrolyse et de la masse moléculaire. Les unités vinyles acétates étant hydrophobes et les unités vinyles alcools étant hydrophiles, le PVA présente un comportement amphiphile [35].

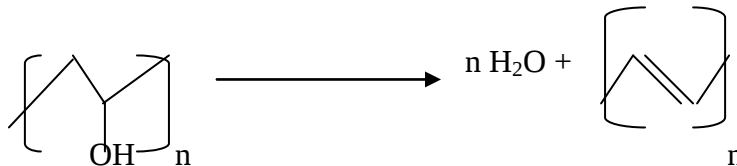
Le PVA est soluble dans l'eau intégrée fortement avec tout les groupements susceptible d'accepter des liaisons hydrogène. Les solutions aqueuses obtenues sont très visqueuses à cause des liaisons H intercaténaire qui sont nettement favorisées.

L'alcool polvinylique se comportant comme un alcool à longue chaîne, réagira avec les anhydrides ou les chlorures d'acide pour donner les estères, et avec les aldhydes pour donner les acétales.

En ce qui concerne la réactivité chimique, le PVA présente les propriétés de l'alcool secondaire ; en particulier il donne des acétals intra ou inter moléculaire qui permet de diminuer son hydrophile superficiel

3/ La dégradabilité : la dégradabilité du PVA peut être considérée sous deux aspects :

- *Un négatif* : c'est celui de la dégradation thermique selon un schéma réactionnelle commun à tous les polymères vinyliques. Dans un premier temps, il se produit une déshydratation qui génère un polymère conjugué



- *Un second aspect* : plus positif concerne la biodégradabilité ; en effet le PVA est le seul polymère vinylique réellement biodégradable puisqu'il transforme totalement en CO_2 et H_2O , ceci sous l'effet de multiples bactéries et selon un mécanisme complexe [34]

4/ Utilisation : le PVA présente un comportement amphiphile d'où son rôle comme surfactif dans la stabilisation de vecteurs colloïdaux. À l'instar des poloxamers, le

PVA (MM : 3-20 kDa) permet la fabrication de nanoparticules de polymères hydrophobes.

Il peut être employé comme unique émulsifiant, ou ajouté à la phase externe comme émulsifiant additionnel lors de la fabrication de particules composées de copolymère à base de PEG [35]

En raison de son hydrophile et ses autres caractéristiques à des différentes applications de celle de polyvinyl acétate. Il est à la base de la préparation des acétales polycinylique tel que la principale utilisation de l'alcool polyvinylique est la synthèse du polyvinyle de butyral ou PVB par condensation du butyraldéhyde sur le PVA en présence d'un catalyseur acide [15] , qui sert principalement à assembler les verres. L'alcool polyvinylique est souvent utilisé dans les colles, ou dans la peinture. En europe, il sert principalement comme agent de démoulage, ou encore dans l'agroalimentaire pour ces propriétés de conservations. Aux USA, il est utilisé comme agent fixant dans le textile, ou dans l'industrie de la papétrie.

5/ Applications industrielle :

Le PVA est utilisé comme agent épaississant et agent stabilisateur pour la polymérisation en émulsion et pour d'autres dispersion aqueuses (cosmétique, produit pharmaceutique), comme agent de démoulage dans la fabrication de stratifiés verre-polyester thermodurssissable.

Une des applications les plus importante est son utilisation comme ensimage des files textiles pour la filature et le tissage, et comme apprêt pour l'encollage des tissus.

Le PVA est utilisé en mélange avec l'amidon pour la fabrication de colles pour papier, tissus...etc. il sert de couche intermédiaire entre la cellophane et le caoutchouc butyl dans la fabrication de rubans adhésifs.

Les pillicules de PVA déposées à partir d'une solution aqueuse peuvent être insolubilisées par le bichromate ou les sels métalliques. Cette propriété est utilisée en impression

➤ **Alcool polyvinylique utilisé sous forme plastique** : Dans ce cas il est toujours plastifié, en général par du glycérol

On peut obtenir des films par évaporation de solution ou par extrusion. Les films orienté sont utilisé comme polariseur, on part dans ce cas en général d'un composé d'addition de PVA avec l'iode ou avec certain sels ferriques.

Les tuyaux de PVA sont utilisés en raison de leur insensibilité aux hydrocarbures et à la plupart des solvants organiques.

➤ **Fibres** : des files et des crins de PVA peuvent être préparé par filage humide dans un bain coagulant de sulfate d'ammonium ou de sodium, suivi d'un étirage. Ils sont utilisés en chirurgie. Les files peuvent aussi être traité par le formol qui les insolubilise en formant des groupements acétal. On obtient un textile artificiel très intéressant, qui possède une forte absorption d'eau, comparable à celle des fibres cellosique, une excellente résistance à l'abrasion et une bonne tenacité. Ce textile n'est pratiquement fabriqué qu'au Japon, où il a pris un développement important

6/ Principaux pays producteurs :

Le plus gros producteur d'alcool polyvinylique est la Chine, qui à elle seule produit 45% de la consommation mondiale (l'Asie totalise 76% de la production). Viennent ensuite les USA, le Japon et l'europe. La plus grosse entreprise productrice totalise 16% de la production mondiale.

7/ Principaux pays consommateurs :

Le plus gros producteur d'alcool polyvinylique est la [Chine](#) qui, à elle seule, produit 45 % de la consommation mondiale (l'Asie totalise 76 % de la production). Viennent ensuite les [États-Unis](#), le [Japon](#) et l'[Europe](#). La plus grosse entreprise productrice totalise 16 % de la production mondiale.

En 2006, un million de tonnes d'alcool polyvinylique étaient produit chaque année et la production est en constante augmentation (3 % chaque année, évolution estimée jusqu'en 2011). Les USA, l'Europe et le Japon sont les principaux consommateurs, derrière la Chine. [36]

Chapitre 2

les mélanges de polymère

La réalisation de mélanges de polymères apparaît depuis quelques années comme un moyen d'accéder à des matériaux offrant des propriétés souvent inaccessibles par la synthèse directe d'homopolymères ou de copolymères. 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 [39].

Donc mélanger des polymères de nature chimique différente avec, pour perspective, l'élaboration de matériaux polymères originaux est une démarche *a priori* très séduisante. La science des matériaux offre, en effet, maints exemples d'alliages – en particulier de métaux – dont les propriétés sont bien supérieures à celles des composés de départ. De plus, élaborer un matériau original à partir d'un mélange de polymères semble, au premier abord, moins coûteux et moins aléatoire que synthétiser un polymère inconnu à partir d'un nouveau monomère [40].

1/ Mélange polymère:

Le mélange polymère est physique, au contraire des copolymères dont la liaison est chimique:



Le mélange est moins cher, mais n'est possible que si la chimie des deux polymères est relativement proche, sinon le matériau délamine. Les deux polymères doivent donc être pseudo compatibles (deux polyamides ou PE-PPRO par exemple) [41].

2/Classification :

Les mélanges de polymères peuvent être divisés en trois catégories :

- mélanges non miscibles de polymères (mélanges hétérogènes de polymères) : c'est la catégorie la plus fréquente. Un mélange constitué de x polymères à x températures de transition vitreuse ;

- mélanges miscibles de polymères (mélanges homogènes de polymères) : un mélange de polymères ayant une structure monophasée. Dans ce cas, une seule température de transition vitreuse est observée quel que soit le nombre de polymères composant le mélange ;

N.B : Un mélange à miscibilité métastable de polymères c'est un mélange de polymères qui présente une miscibilité métastable [42].

3/ Types de mélange : On rencontre sur le marché essentiellement deux types de mélanges:

3.1. Les mélanges de polymères immiscibles :

Les propriétés des mélanges de polymères du produit fini sont des combinaisons plus ou moins favorables des propriétés des polymères constitutifs. Ces mélanges sont obtenus par mélange à l'état fondu de deux polymères et souvent d'un troisième composant jouant le rôle de compatibilisant nécessaire pour le développement d'une morphologie contrôlée permanente. On peut rencontrer des morphologies dispersées où l'un des deux constituants, le plus souvent le composant minoritaire, forme des petites gouttelettes noyées dans une phase continue de l'autre constituant ou des morphologies co-continues où les deux phases apparaissent continues et interpénétrées. Il existe également quelques mélanges de polymères miscibles

3.2. Les polymères chargés :

Ils sont obtenus par dispersion lors de la phase de mélangeage d'agglomérats de particules solides (fibres, noirs de carbone, silices, argiles...) dans une matrice de polymère ou de mélange de polymères. Ces charges sont utilisées principalement pour leurs propriétés renforçantes, conductrices ou colorantes, mais elles peuvent également être utilisées dans un but économique pour réduire le coût d'un polymère. Selon les propriétés attendues du produit fini, on cherchera à avoir différents états de dispersion des charges (taille plus ou moins grande des agglomérats, répartition homogène des charges dans la matrice polymère ou encore formation de réseaux localisés dans un des constituants ou à l'interface) [39].

4/ Mélanges de polymères et compatibilité :

Dans la plupart des cas, les polymères ne sont pas miscibles, par conséquent, leurs mélanges donnent souvent des matériaux peu résistants et cassants (fragiles) [43].

Les faits expérimentaux infirment malheureusement cette vision simpliste car, dans la majorité des cas, la règle qui prévaut dans le domaine des polymères est celle de l'immiscibilité des entités macromoléculaires de nature chimique différente. L'incompatibilité des polymères entre eux provoque leur démixtion et se trouve être la cause principale des propriétés médiocres qui caractérisent la plupart des mélanges de polymères. Tout au plus, peut-on attendre des mélanges incompatibles qui possèdent des propriétés intermédiaires à celles des constituants... [40].

-La miscibilité des composants du mélange peut être améliorée par:

i) l'addition d'un «agent compatibilisant»,

ii) le mélange des composants à travers un procédé de transformation approprié,

iii) la modification chimique des composants du mélange.-A l'échelle macroscopique, la compatibilité du mélange est synonyme de son homogénéité.

5/ L'intérêt de mélange de polymères :

En plus de l'intérêt purement scientifique et du challenge que représente la miscibilité des polymères, il y a d'autres raisons, notamment:

- i) **Des raisons technologiques:** recherchent de «nouveaux matériaux »et de nouvelles propriétés,
- ii) **Des besoins industriels:** «polymères modifiés »pour des applications spécifiques nouvelles,
- iii) **Raisons économiques:** recherche de matériaux moins coûteux, obtention de «nouveaux »matériaux à partir de polymères déjà préparés et disponibles,
- iv) **Des considérations environnementales:** diminuer la pollution par le recyclage et la réutilisation des matériaux plastiques en général... [43]

Chapitre 3

Etude rhéologique

La rhéologie est une branche de la physique qui étudie l'écoulement ou la déformation des corps sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées, compte tenu de la vitesse d'application de ces contraintes ou plus généralement de leur variation au cours du temps [44].

1/ Définition :

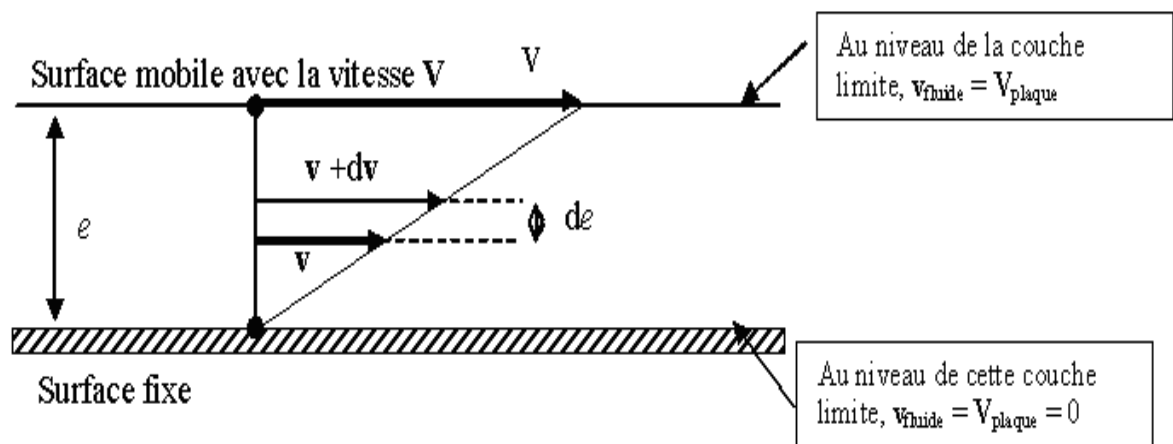
La définition de la rhéologie est très simple alors que son contenu mérite quelques explications. En effet la rhéologie recouvre des activités scientifiques majeures et se trouve associée à des technologies irremplaçables [45].

La rhéologie se décompose en plusieurs sortes d'études :

- **rhéologie expérimentale** : détermination expérimentale des relations de comportement (entre contraintes et déformation ou vitesse de déformation)
- **rhéologie structurale** : explication des comportements à partir de la structure du matériau
- **rhéologie théorique** : fournir des modèles mathématiques en nombre limité des comportements indépendamment de la structure microscopique [44].

2/Notion de mouvement de cisaillement :

Exemple simple, mouvement d'un échantillon entre deux surfaces planes, l'une immobile, l'autre animée d'un déplacement parallèle à la première. Ce mouvement idéal s'apparente à celui de la peinture étalée à la brosse sur un mur, de la crème cosmétique étendue sur la peau, du beurre étalé sur la tartine de pain.



I

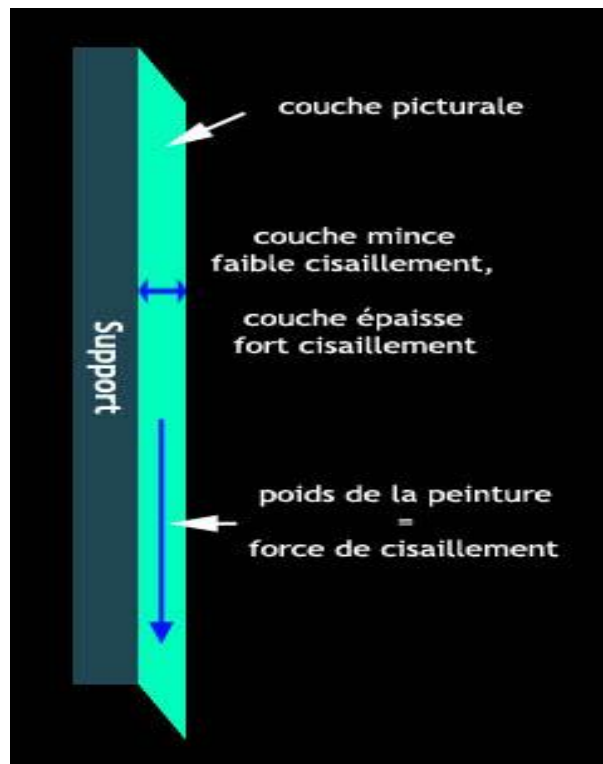


Figure 3.1 : Schéma du mouvement de cisaillement [45]

Ci-dessus, un exemple où la force appliquée n'est autre que le poids d'une peinture, parallèle à son support [46]

Hypothèses du modèle :

Pendant toute la durée de l'écoulement (du cisaillement) :

- Le mouvement est laminaire (non turbulent) donc les couches glissent les unes sur les autres.
- Le matériau est assimilé à une superposition de couches adjacentes d'épaisseur d'infiniment minces sans qu'il y ait transfert de matière entre les couches.

2.1/ La vitesse de cisaillement

Sous certaines conditions, elle est aussi appelée gradient de vitesse.

Notation possibles : D , $\dot{\gamma}$, $\dot{\epsilon}$.

$$\boxed{\dot{\gamma} = \frac{dv}{de}} \quad \text{unité : s}^{-1} \dots\dots \text{équation 3.1}$$

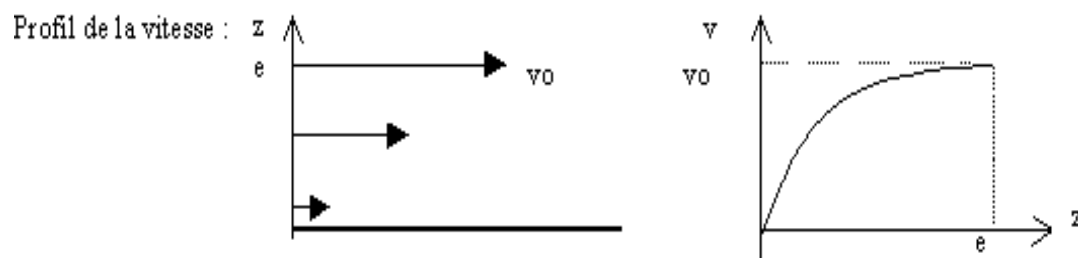


Figure 3.2 : Profile d'une vitesse de cisaillement

La valeur de la vitesse de cisaillement dépend, non seulement de la vitesse de déplacement de la plaque mobile mais aussi, de l'épaisseur e cisailée. Si e est faible, il est possible d'atteindre des vitesses de cisaillement élevées même avec des vitesses v relativement faibles.

Remarque :

Il convient de ne pas confondre vitesse de cisaillement et déformation de cisaillement. La déformation correspond au vecteur déplacement $\mathbf{u}$ de la particule fluide d'une couche sous l'effet du mouvement de cisaillement pendant une durée t .

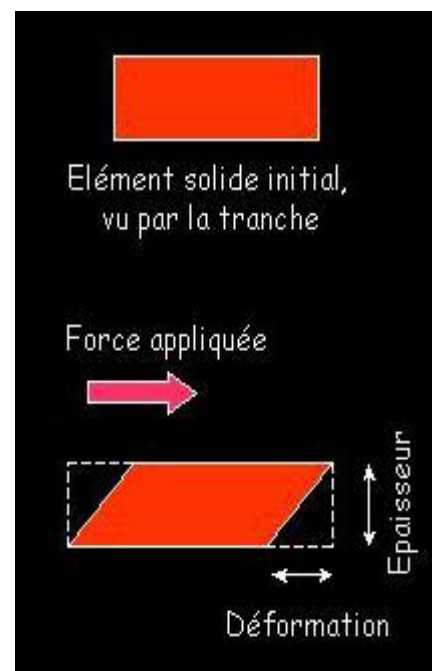
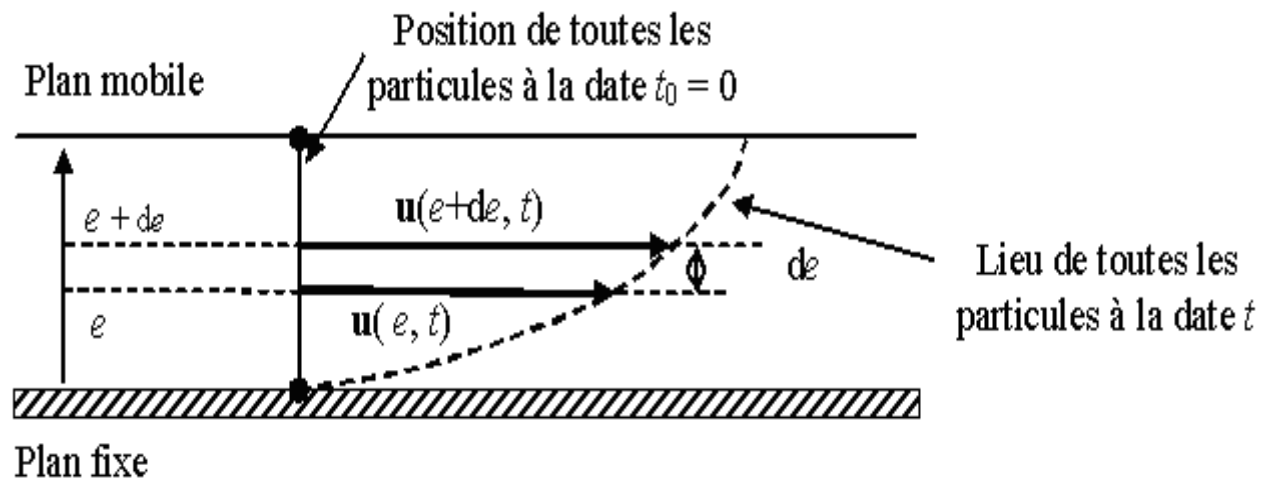


Figure 3.3 : schéma qui représente une déformation

$$\boxed{\varepsilon = \frac{du}{de}}$$

Unité : sans dimension équation 3.2

..

La vitesse de cisaillement est reliée à la déformation de cisaillement par :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{du}{de} = \frac{d}{de} \frac{du}{dt} = \frac{dv}{de} \quad \dots\dots\dots \text{équation 3.3}$$

Si la courbe en pointillés est un segment de droite, ne dépend plus de e mais uniquement du temps.

2.2/La contrainte de cisaillement :

Considérons deux couches au contact l'une de l'autre, elles se déplacent relativement l'une par rapport à l'autre. Il en résulte l'apparition de forces de frottement qui s'exercent tangentielllement à la surface de la couche : ce sont les forces de cisaillement.

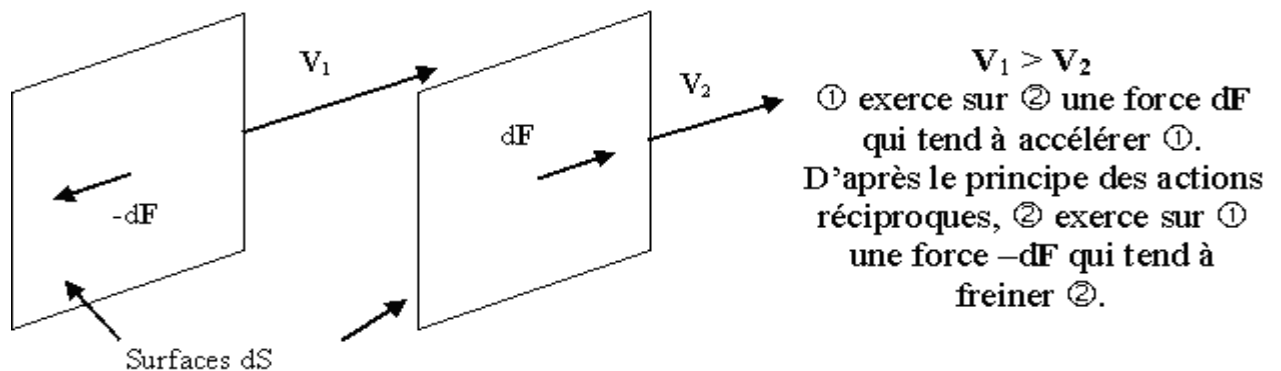


Figure 3.4: mouvement laminaire de cisaillement entre deux couches parallèles

Ces forces dépendent de la surface considérée. On est amené à définir la contrainte de cisaillement par :

$$\tau = \frac{dF}{dS} \quad \text{unité : N/m}^2 = \text{pascal (Pa)} \quad \dots\dots \text{équation 3.4}$$

La contrainte de cisaillement est une grandeur définie en tout point du matériau. Elle varie en général d'une couche à l'autre mais est constante en tout point de la même couche.

3/La viscosités :

En général, la contrainte de cisaillement augmente quand la vitesse de cisaillement augmente. Vulgairement dit, plus on " brasse " un liquide, plus il faut dépenser d'énergie. Mais qu'en est-il du

rapport des deux grandeurs? C'est une propriété du matériau qui n'est rien d'autre que la **viscosité dynamique**.

3.1/ La viscosité dynamique

$$\boxed{\eta = \frac{\tau}{\dot{\epsilon}}}$$
 équation 3.5

Unités : **Pa.s** ou poiseuille (**PI**) ; l'unité **cgs** peut encore être rencontrée : **le poise**

(10 Po = 1 Pa.s)

NB : la viscosité dynamique s'appelle aussi viscosité apparente.

Remarque : $\eta = f(T, p, \dot{\epsilon})$ ou ce qui revient au même $\eta = f(T, p, \dot{\epsilon})$

3.2/ La Viscosité cinématique

$$\boxed{\nu = \frac{\eta}{\rho}}$$
 équation 3.6 où ρ est la masse volumique.

Unité : SI $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ (cgs stokes)

La viscosité cinématique présente un intérêt dès que la viscosité dépend de la densité (huiles). Elle est utilisée dans les viscosimètres à orifice (coupe Ford).

Viscosités utilisées dans l'étude des solutions

3.3/ La Viscosité relative

$$\boxed{\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_s}}$$
 équation 3.7 où η_s est la viscosité dynamique du solvant.

3.4/ La Viscosité spécifique

$$\boxed{\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} = \eta_{rel} - 1}$$
équation 3.8

3.5/ La Viscosité intrinsèque

$$[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \varepsilon \rightarrow 0}} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right)$$

.....équation 3.9

Remarque : la viscosité est liée aux interactions de Van der Waals existant au sein des fluides

Ainsi, comparons l'eau et l'hexane, qui ont des volumes moléculaires similaires : on sait que l'eau présente des interactions moléculaires fortes (liaisons hydrogènes) alors que pour l'hexane elles sont très faibles. On observe effectivement que la viscosité de l'hexane est beaucoup plus faible que celle de l'eau [44,45]

4 / Paramètres influençant la viscosité :

4.1/ La pression :

- pour les liquides : son influence est négligeable.
- pour les gaz : si la pression augmente, il y a plus de frottements au sein du fluide, la viscosité augmente un peu.

Exemple : air à 20 °C : $\eta = 1.72 \cdot 10^{-5}$ Pa.s sous 1 atm

$\eta = 1.82 \cdot 10^{-5}$ Pa.s sous 20 atm

4.2/ La température :

a. Pour les gaz :

La viscosité augmente un peu avec la température.

Exemple : air sous 1 atm :

$\eta = 1.72 \cdot 10^{-5}$ Pa.s à 20 °C

$\eta = 2.29 \cdot 10^{-5}$ Pa.s à 100°C

b. Pour les liquides :

La viscosité peut varier beaucoup avec la température (de l'ordre de 0.5 à 10 % par °C !)

Pour les liquides purs comme l'eau, l'huile, l'alcool, ...) on montre qu'elle suit une loi exponentielle croissante : $m = A \exp(B / T)$

Exemples :

- eau : $m = 1,008.10^{-3}$ Pa.s à 20°C

$m = 0,660.10^{-3}$ Pa.s à 40°C

- miel : si on augmente la température de 1°C, la viscosité est divisée par 10

Expérimentalement, il est donc très important de réguler la température lorsqu'on veut faire une mesure précise de viscosité. La plupart des appareils permettent de travailler à 0.01°C près. [44]

5/ Rhéogrammes :

Les rhéomètres permettent d'obtenir des courbes appelées **rhéogrammes** qui servent à décrire les propriétés d'écoulement du matériau.

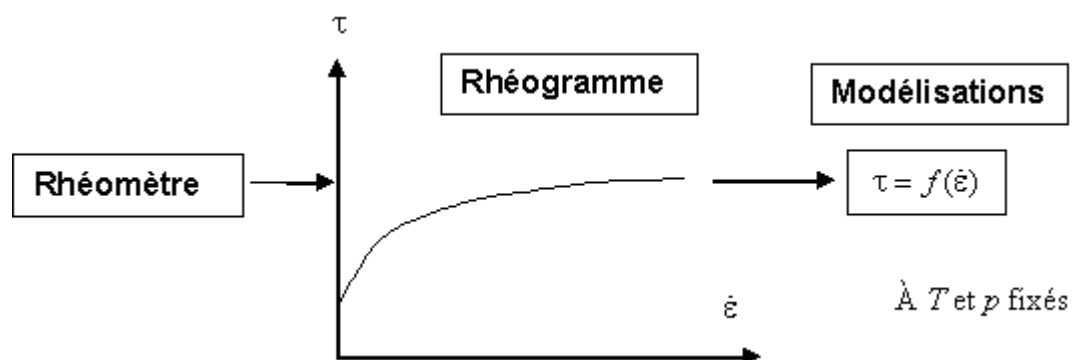


Figure 3.5 : Rhéogramme d'un fluide

C'est généralement la représentation contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement qui est utilisée mais on peut aussi trouver la représentation réciproque : $\dot{\varepsilon} = f(\tau)$

Remarque :

Les représentations $\varepsilon = f(t)$ sont utilisées à contrainte τ constante dans les expériences de fluage.

Les représentations $\tau = f(t)$ sont utilisées à vitesse de cisaillement constante dans les expériences de relaxation

Donc c'est des courbes qui traduiront le comportement mécanique des fluides sous l'effet de cisaillements.

Le comportement d'un fluide peut être différent si on change la façon de le cisailer (si la contrainte appliquée varie, il peut en son sein se déformer différemment, sa viscosité peut donc varier).

Les relations entre contrainte de cisaillement, vitesse de cisaillement, viscosité sont donc autant de fonctions d'état du fluide [44, 45, 47].

6/Modeles standard d'écoulement :

Tout les matériaux présentent à des degrés divers, des propriétés viscoélastiques leur comportement s'apparent à la fois au comportement du solide élastique parfait et du liquide visqueux newtonien, l'étude de ces propriétés est donc tout à fait essentielle :

6.1/ Solide élastique parfait : l'équation rhéologique du solide élastique parfait (loi de HOOK) d'écrit : $\varepsilon(t) = J\tau(t)$ équation 3.10

Où J : le coefficient constant dépend de la nature de solide appelée complaisance élastique, on

utilise souvent $J = \frac{1}{G}$ équation 3.11

appelée **module de rigidité** ou **module de cisaillement**

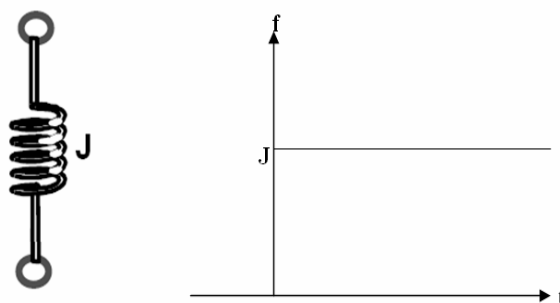


Figure.3.6: Représentation symbolique du comportement élastique du corps solide

De l'expression de Hook on tire les informations suivantes :

- des qu'une contrainte est appliquée, instantanément une déformation prend naissance, proportionnelle à la contrainte, inversement si la contrainte est ramenée à zéro, immédiatement la déformation s'annule : on dit que la déformation élastique est **instantanée** et **récupérable**
- le comportement est bien un comportement solide : soumis à une contrainte constante, le matériau atteint instantanément un état d'équilibre
- la fonction de fluage à pour expression : $f(t)=J$ pour $t \geq 0$

Un solide élastique parfait sera symbolisé en rhéologie par un ressort de coefficient de complaisance élastique **J**

6.2/ liquide visqueux newtonien :

L'équation rhéologique du liquide visqueux est l'équation de Newton

$$\left| \dot{\varepsilon} = \frac{\tau}{\eta} \right| \dots\dots\dots \text{équation 3.12}$$

$$\left| \frac{d\varepsilon(t)}{dt} = \frac{\tau(t)}{\eta} \right| \dots\dots\dots \text{équation 3.13}$$

tell que à $t < 0$: $\tau(t)=0$; $\varepsilon(t)=0$

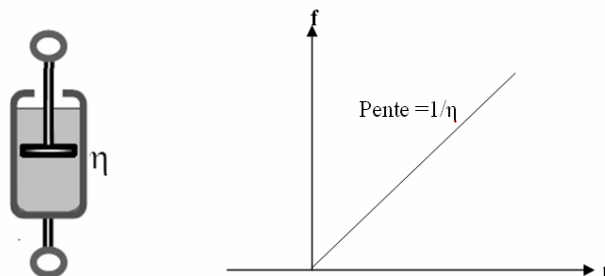


Figure.3.7: Représentation symbolique du comportement visqueux du liquide

On remarque que :

- le liquide visqueux newtonien se « souvient » de toutes les contraintes qui lui ont été imposé dans le passé
- si la contrainte est ramenée à zéro à un certain instant la déformation demeure constante et égal à la valeur qu'elle possédait au même instant donc la déformation est irréversible
- le comportement est bien un comportement liquide ; soumis à une contrainte constante τ_0 , la

déformation $\boxed{\varepsilon(t) = \frac{\tau_0}{\eta} t}$ équation 3.14

Croît linéairement avec le temps : le matériau s'écoule indéfiniment

L'expression de fluage est obtenu on remplaçant, dans l'expression précédente τ_0 par l'unité

$\boxed{f(t) = \frac{t}{\eta}}$ équation 3.15

Le liquide visqueux newtonien sera symbolisé en rhéologie par un amortisseur de coefficient de viscosité η

les deux comportement viscoélastique linéaires représentées ci-dessus sont les plus élémentaires alors que le comportement viscoélastique le plus général est définis en construisant un modèle constitué d'un assemblage de ressort et d'amortisseur, il s'agit d'un assemblage analogue et symbolique telle que tout matériau sera représenté par une association éventuellement forte complexe de ressort et d'amortisseur en série et en parallèle : l'équation rhéologique du matériau sera obtenu en utilisant les équations rhéologiques des constituant élémentaires : solide élastique parfait et liquide visqueux newtonien et en respectant les lois d'association en série et en parallèle des différentes éléments

6.3/ lois d'association en parallèle : par définition :

✓ Dans une association en parallèle :

- la contrainte imposée à l'ensemble est la somme des contraintes imposé à chaque branche
- la déformation subie est identique dans chaque branche et égal à la déformation subie par l'ensemble

✓ Dans une association en série :

- la contrainte imposée à l'ensemble est supportée par chaque élément
- la déformation totale est la somme des déformations subies par chaque élément

6.4/ solide de Kelvin-Voigt : il est constitué par l'association en parallèle d'un ressort de complaisance élastique J, et d'un amortisseur de coefficient de viscosité η

$\varepsilon_1, \varepsilon_2$: les déformations ; τ_1, τ_2 : les contraintes respectivement dans le ressort et l'amortisseur

D'après l'équation rhéologique il vient : $\tau_1 = \frac{1}{J} \varepsilon_1$, $\tau_2 = \eta \frac{d\varepsilon_2}{dt}$

D'après les lois d'association en parallèle, la déformation total ε et τ s'écrivent :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 ; \tau = \tau_1 + \tau_2 \implies \boxed{\tau = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{1}{J} \varepsilon} \dots\dots\dots \text{équation 3.16}$$

c'est l'équation rhéologique du solide de Kelvin-Voigt

pour déterminer la fonction de fluage $f(t)$ de ce modèle il suffit de remplacer la contrainte τ par

l'unité et de résoudre l'équation différentielle $\eta \frac{df}{dt} + \frac{1}{J} f = 1$

après résolution on obtient :

$f(t) = J(1 - e^{-t/\theta})$ avec $\theta = \eta J$: possèdent les dimensions d'un temps appelé **temps de retard**

La fonction de fluage de solide de Kelvin-Voigt est représentée par une exponentielle croissante possédant une asymptote horizontale l'amplitude J

On déduit que θ est le temps nécessaire pour que le ressort couplé avec l'amortisseur atteigne la déformation que le ressort atteindrait instantanément

On voit que le rôle de l'amortisseur couplé en parallèle avec le ressort, est de freiné, de retardée, par opposition à l'élasticité instantanée du solide élastique parfait

6.5/ Liquide de Maxwell : il est constitué par l'association en série d'un ressort de complaisance élastique J et d'un amortisseur de coefficient de viscosité η

$$\tau_1 = \frac{1}{J} \varepsilon_1 ; \quad \tau_2 = \eta \frac{d\varepsilon_2}{dt}$$

D'après les lois d'association en série, la déformation et la contrainte totale ε et τ s'écrivent :

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$$

$$\tau = \tau_1 = \tau_2$$

$$\Rightarrow \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} \Rightarrow \boxed{J \frac{d\tau}{dt} + \frac{1}{\eta} \tau = \frac{d\varepsilon}{dt}} \dots\dots\dots \text{équation 3.17}$$

C'est l'équation rhéologique du liquide de Maxwell, sa résolution est immédiate, tenant compte de conditions initiales $t < 0 : \tau = 0 ; \varepsilon = 0 \Rightarrow f(t) = J + \frac{t}{\eta}$

Le graphe $f(t)$ comprend deux parties :

-une variation instantanée à l'instant $t=0$; d'amplitude J : elle décrit l'élasticité instantanée du liquide de Maxwell (ressort du modèle)

-Cette variation instantanée est suivie par une variation linéaire de pente $1/\eta$ qui correspond au comportement de liquide visqueux newtonien du liquide de Maxwell (amortisseur du modèle) donc le liquide de Maxwell est un liquide visqueux possédant une élasticité instantanée [48, 49]

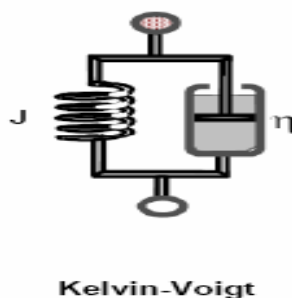


Fig.3.8 : Différentes types d'associations [50]

7/ Types de fluide :

7.1/Les fluides newtoniens : Leur viscosité ne dépend pas du cisaillement appliqué. Les rhéogrammes ont l'aspect suivant :

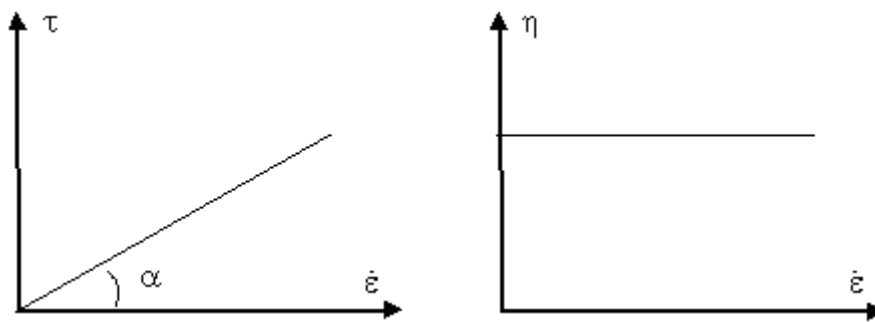


Figure 3.9 : Rhéogramme de fluides newtoniens

Exemples : eau, la plupart des solvants, huiles minérales, certaines dispersions [45].

7.2/Fluides non newtoniens (non linéaires) :

Dans ce cas la viscosité n'est pas constante. À chaque valeur du couple vitesse de cisaillement, contrainte de cisaillement ($\dot{\epsilon}$, t) correspond une valeur de la viscosité h . Dès lors, on parle de **viscosité apparente**. on trouve plusieurs types :

7.2.1/ Liquides rhéofluidifiants : les molécules, sous l'effet de la vitesse de cisaillement ont tendance à s'aligner progressivement le long des couches ce qui favorise leur glissement relatif. Une seconde interprétation consiste à envisager une modification de la structure du matériau sous l'effet du gradient de vitesse (déstructuration par rupture de liaison de type Van der Waals, défloculation des particules...)

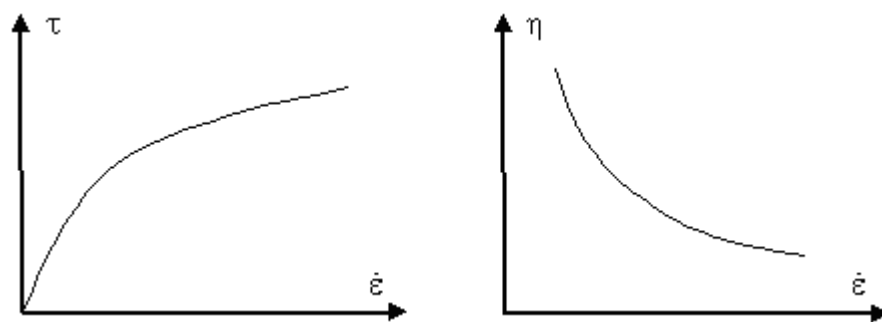


Figure 3.10 : Rhéogrammes des fluides rhéofluidifiants

La représentation passe par l'origine avec une décroissance de la dérivée, c'est-à-dire de la viscosité apparente, quand le gradient de vitesse augmente.

Exemples : Ce type de comportement est de loin le plus fréquent. Il concerne les dispersions de particules asymétriques, les polymères à longues chaînes en solution ou à l'état fondu, les pâtes à papier, les colles, les ciments...

7.2.2/ Liquides rhéoépaississants : à tort dénommés épaississants.

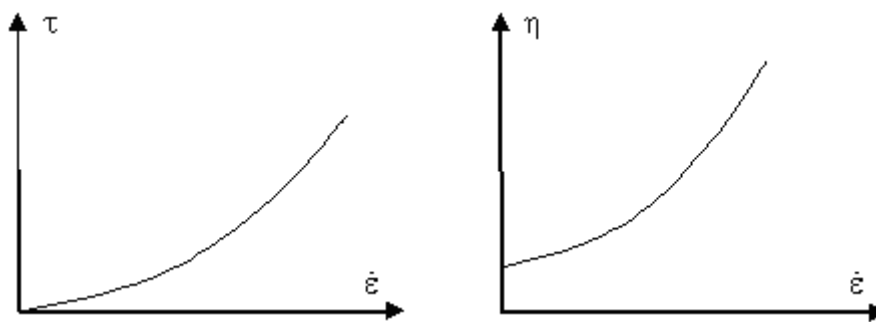


Figure 3.11 : Rhéogrammes des fluides rhéoépaississants

Ce comportement est beaucoup moins fréquent. Il concerne des dispersions très concentrées, les solutions d'amidon, sables mouillés et compactés et certaines huiles polymériques. Certains de ces produits augmentent de volume sous la contrainte (épaississants), pas tous ! Les causes d'origine moléculaire sont diverses et pas toujours élucidées. On peut invoquer l'augmentation du volume libre entre les particules. Au repos, il serait minimal, sous un gradient de vitesse en augmentation, il y a gonflement du liquide (les particules sont moins imbriquées). La phase continue n'est plus capable de combler les vides interparticulaires ni d'assurer une bonne lubrification.

7.2.3/ Liquides plastiques

Ce dernier terme indique qu'ils s'écoulent à partir d'une certaine valeur de contrainte t_c . Telle que au repos le liquide possède une structure tridimensionnelle rigide (particules emboîtées)

ou floculées. Le seuil d'écoulement correspond à l'énergie nécessaire pour les séparer. Au-delà, l'écoulement s'effectue sous l'effet de la contrainte effective ($t - t_c$).

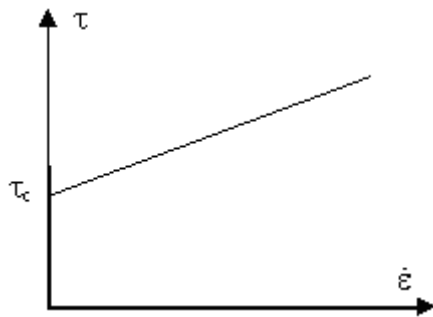


Figure 3.12 : Rhéogrammes des fluides plastiques

On distingue deux types de liquides plastiques :

- **Liquide plastique idéal ou liquide de Bingham :**

Il a un comportement newtonien au delà du seuil ; où η désigne la viscosité plastique.

$$\tau = \tau_c + \eta \dot{\epsilon}$$

Exemple : Bingham a étudié les peintures à l'huile qui sont des fluides newtoniens. Ce n'est plus le cas des peintures actuellement fabriquées qui répondent à des cahiers des charges plus draconiennes : étalement facile, absence de trace de pinceau, absence de coulure...

- **Liquides de Casson**

Ce sont des liquides plastiques non idéaux qui possèdent un comportement plastique fluidifiant.

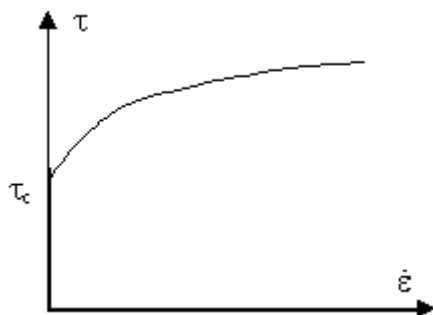


Figure 3.13 : Rhéogrammes des fluides de Casson

7.2.4/Les liquides thixotropes

Souvent, le comportement des fluides non newtoniens dépend du temps car les modifications de structures microscopiques ne sont pas instantanées on a ainsi des manifestations diverses de ces phénomènes dans les tracés de rhéogrammes .

On dit qu'un fluide est thixotrope si, sa viscosité, à vitesse de cisaillement constante, diminue au cours du temps à condition que ce phénomène soit réversible.

Le comportement thixotrope concerne les corps fluidifiants et les corps plastiques (plus rarement les épaississants).

Pour les corps plastiques, on peut avoir au cours de la modification de structure, un changement de contrainte seuil ou pas [45].

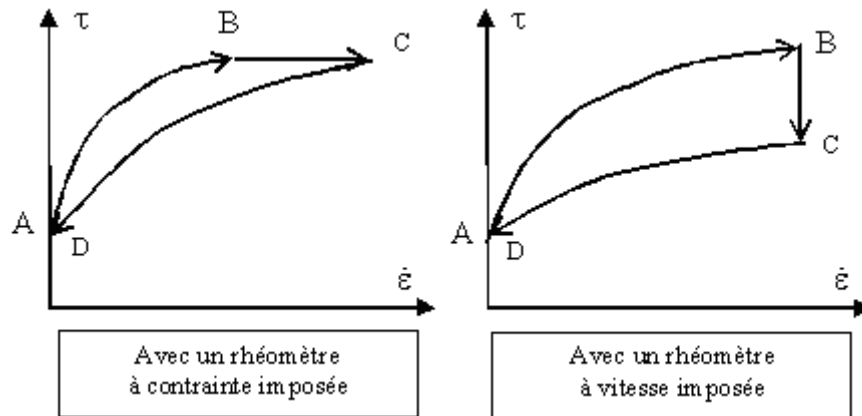


Figure 3.14 : Rhéogramme de fluides thixotropes

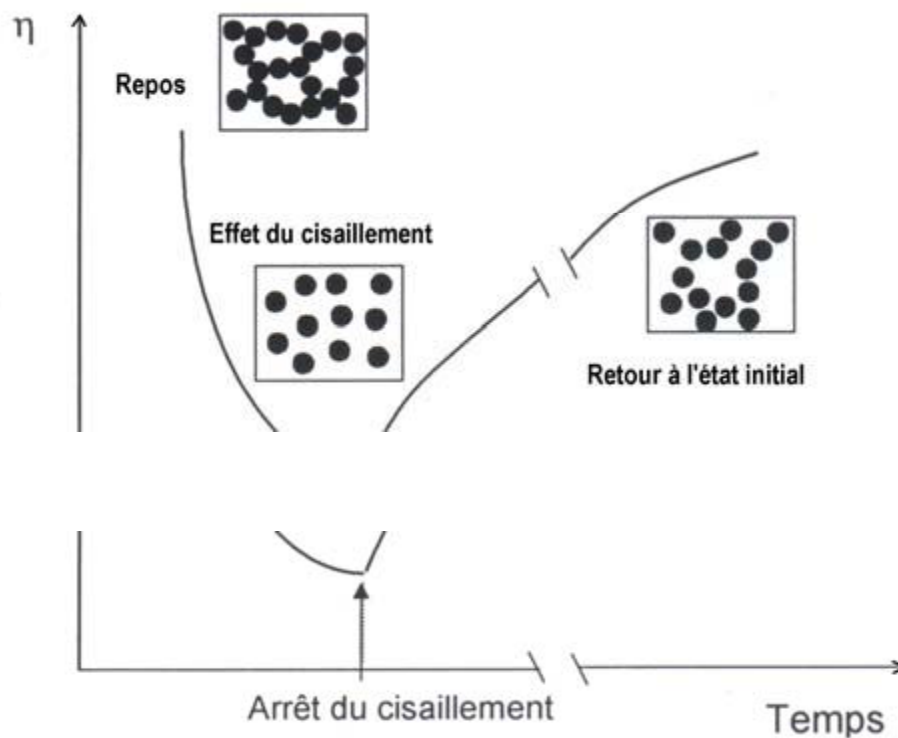


Figure 3.15 : comportement d'un polymère sous l'effet de cisaillement [51]

Exemple : le phénomène d'hystérésis :

On trace un rhéogramme $t = f(E)$ en faisant croître puis décroître régulièrement

E , afin de revenir à la valeur initiale. On réalise ce qu'on appelle une "charge" puis une "décharge".

Pour certains corps, si après ce cycle de charge et décharge, on laisse au repos pendant un temps assez long, la structure se réorganise et si on recommence une charge, on obtient le premier rhéogramme à nouveau. Ainsi, sur les expériences suivantes, on voit que si le temps de repos est supérieur ou égal à t_3 on a retrouvé le comportement rhéologique du produit avant toute charge. On dit alors que le fluide est thixotrope [44].

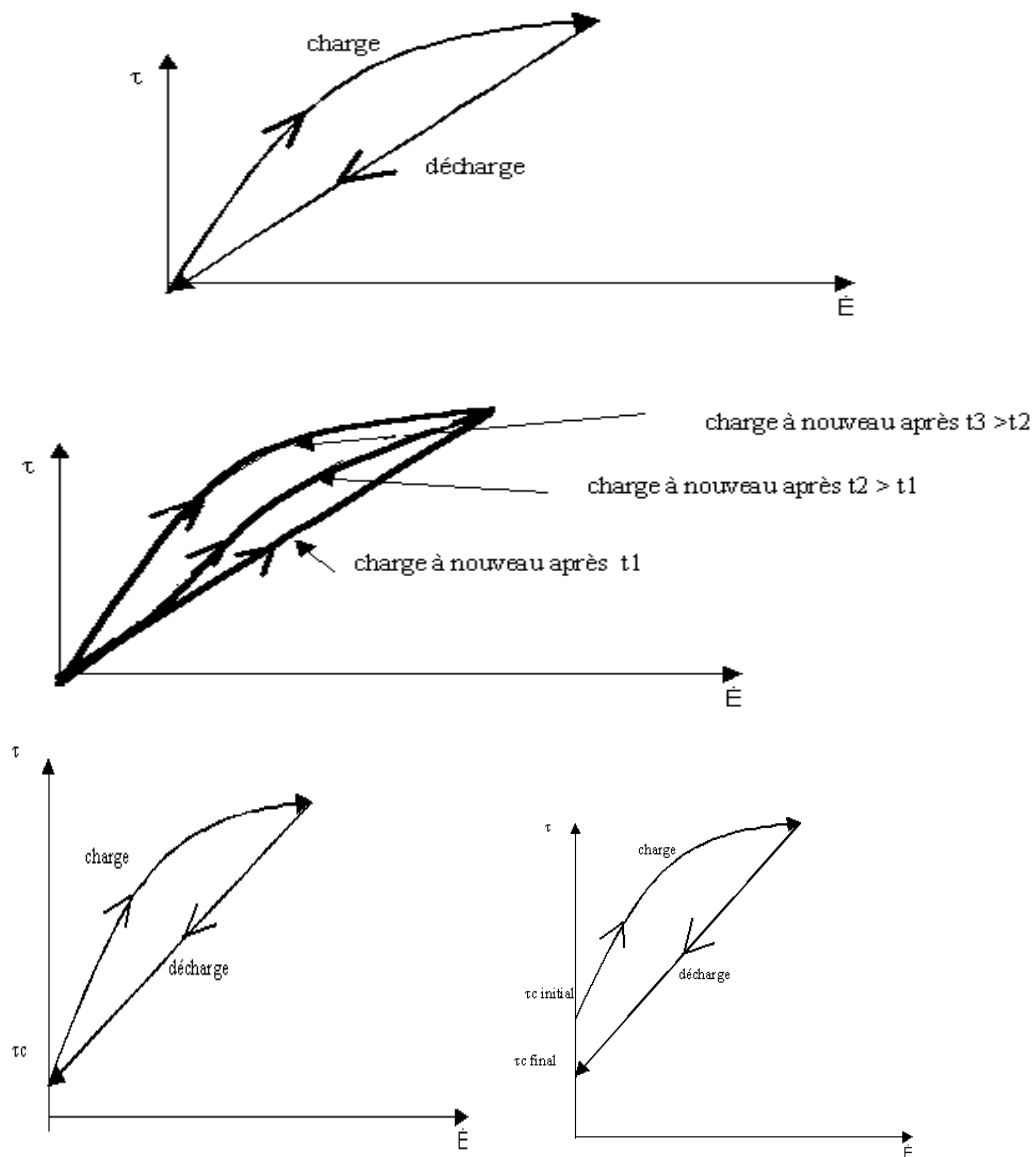


Figure 3.16 : Boucles d'hystérésis de fluides thixotrope

8/Méthodes et instruments de mesure :

8.1/ Les rhéomètres : Un **rhéomètre** est un appareil de laboratoire capable de faire des mesures relatives à la rhéologie d'un matériau généralement de faible dimension caractéristique (très faible inertie mécanique), il permet d'observer la façon dont s'écoule un liquide, une suspension ou une pâte en réponse à une force appliquée telle que Il applique un cisaillement à l'échantillon.

Un rhéomètre est plus sophistiqué qu'un viscosimètre. En effet, il permet de déterminer les propriétés viscoélastiques de la matière, qui dépendent notamment de la température, de la vitesse angulaire (ω) et du temps :

- viscosité (en fonction de la température, du temps, du taux de cisaillement, etc.) et viscosité complexe ;
- module de cisaillement complexe G^* (accès aux modules viscoélastiques G' et G'') et complaisance complexe ;
- angle de phase (δ) et facteur d'amortissement ($\tan \delta$), pour la détermination de transitions.

L'appareil permet notamment d'évaluer le seuil d'écoulement selon Bingham (relié à l'application du produit), la thixotropie, la stabilité des mesures de viscosité sous cisaillement, le fluage, la recouvrance, la relaxation de contrainte, la dégradation. Il décrit le comportement de l'échantillon à l'état liquide (plus ou moins visqueux) ou pâteux. il permet d'étudier l'effet des propriétés des particules d'une suspension, taille, distribution de taille, forme et charge des particules sur les propriétés rhéologiques.

8.2/Construction :

On distingue plusieurs types de rhéomètre, dont :

- rationnel à cylindres coaxiaux, nommé aussi géométrie de type couette (exemples : rhéomètre de Couette, de Searle) ; entrefer d'environ 1 mm ; adapté aux échantillons fluides ; les entrefers (grande surface de contact, pour augmenter le couple) permettent des mesures sur des échantillons de très faible viscosité ; grandes inerties mécanique (ce qui limite la gamme de fréquence en oscillation) et thermique ; nettoyage parfois long (démontage) ;
- rationnel cône-plan (CP) ; angle θ de 1 à 4°, avec entrefer de 30 à 150 μm ; le cisaillement est constant dans l'entrefer ; inadapté aux échantillons avec des grosses particules son nettoyage est rapide ;
- rationnel plan-plan (PP, jeu de plateaux parallèles) ; entrefer d'environ 1 mm ; le cisaillement n'est pas constant dans l'entrefer son nettoyage est rapide ;
- capillaire haute pression c'est peu répandu, son nettoyage est long et son prix est élevé.

Pour les types CP et PP, un plan est fixe (stator), l'autre partie tourne ou oscille (rotor) à une faible distance, l'échantillon en faible quantité remplissant l'entrefer réglable. Les rhéomètres rationnels mesurent la résistance de l'échantillon entre le rotor et le stator. Ils

peuvent fonctionner en mode oscillation, dans lequel l'échantillon est soumis à une charge sinusoïdale (vitesse angulaire ω) dans le domaine linéaire de viscoélasticité, ce qui permet d'accéder aux propriétés viscoélastiques.

Un logiciel permet la programmation et le contrôle des paramètres [isotherme ou profils (association de rampes et de paliers) de température, de contrainte de cisaillement, ou de gradient de vitesse (cisaillement)], la sauvegarde et le traitement des données. [4]

9/ La rhéologie des polymères :

Les matériaux polymères ont des propriétés rhéologiques extrêmement riches et diverses, qui dépendent elles-mêmes de la composition du fluide et des conditions d'écoulement. Les différents comportements qu'ils présentent peuvent être expliqués par leurs structure moléculaires et leurs propriétés dynamiques, si bien qu'ils constituent des modèles permettant d'être expliqués par des mécanismes moléculaires relativement simples la grande variété des propriétés viscoélastiques des autres matériaux.

10/ Techniques usuel de l'étude de la rhéologie des polymères :

La complexité du comportement rhéologique des polymères, qui apparaissent comme un excellent exemple de matériaux viscoélastique, dont la réponse est sensible au passé thermomécanique ainsi qu'un mode de sollicitation, rend la caractérisation exhaustive de la rhéologie du matériau particulièrement lourde.

Celle-ci débute habituellement par l'étude du régime linéaire, généralement conduit sur une large gamme de température, se poursuit par l'étude de régime non linéaire ; laissant ainsi place non seulement au régime permanent mais également au régime transitoire ; dans la règle de l'art, ceci se doit être effectué, ici encore sur une large gamme de température et des taux de cisaillement, ou d'élongation. La présence d'une force d'élasticité dans des fluides polymères impose également de chercher à caractériser ce dernier comportement.

Parallèlement, se sont également développées des techniques d'études plus fines du comportement rhéologique dans lesquelles des méthodes optiques, spectroscopiques ou de diffusion des rayonnements sont mises à profit. [46,52]

Chapitre 4

Partie expérimentale

1/ Objectif :

Notre travail a pour objectif principal l'étude du comportement rhéologique de deux biopolymères chitosane et polyvinyl alcool de différentes concentrations puis de leurs mélanges à différentes proportions afin d'améliorer le comportement des produits finaux selon leurs domaines d'application

2/ Caractéristique des matières :

Le chitosane	low-viscous	2-aminou-2-deoxy (1-4)- β -D-glucopyranan
acide acétique	P.M=102.09 ; d=1.08	(CH ₃ CO) ₂ O
polyvinyl alcool	MM 50000	$-\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}} \right] -$
eau distillée		H ₂ O

3/ Caractérisation : Appareillages

Par viscosimètre :

De type « Thermo HAAK VT 550 » et de système couette qui contrôle et caractérise les fluides en mode de rotation pour déterminer leurs comportements rhéologiques par la détermination de la viscosité, la contrainte seuil et la thixotropie. La technique de travail consiste à imposer une vitesse de cisaillement pour calculer la contrainte de cisaillement et la viscosité apparente. La température de l'appareil est maintenue à l'aide d'un régulateur de température de type HAAK DC 30.

La géométrie choisie pour notre travail est de type NV ; car nos fluides sont peu visqueux ; cette géométrie est composée par un cylindre de mesures suivantes :

- rayon=20.1mm
- longueur=60mm
- volume de remplissage= 9 cm³

Elle est recommandée pour les fluides de caractéristiques suivantes :

-viscosité : entre 2 et 2000 m.Pa

-taux de cisaillement : entre 27 et 27000 s⁻¹

Les résultats obtenus sont présentés dans l’affichage numérique intégré de type LED ou on les trouve dans le logiciel facultatif de HAAK

4/ méthodes :

Mode opératoire : consiste à préparé des solutions de chitosane et de polyvinil alcool à différentes concentration comme suite :

<i>échantillon</i>	<i>Concentration</i>		
Chitosane	0.5%	1%	2%
Polyvinyl alcool	3%	5%	10%

Tableau 4.1 : les concentrations des échantillons utilisées

Ensuite leurs mélanges à différentes proportions à partir de chitosane à 2% et PVA à 5% comme suite :

Volume de chitosane (ml)	3	5	7
Volume de PVA (ml)	7	5	3
Mélanges	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3

Tableau 4.2 : les proportions des mélanges préparées

4.1/ Chitosane : le chitosane est insoluble dans l'eau et dans les solvants alcalins concentrée ou diluée par contre il est soluble en milieu aqueux acide grâce à la protonation de ses fonctions amines ; son meilleur solvant est l'acide acétique ; dans notre expérience on a utilisé l'acide acétique à 1%

Puisqu'il s'agit d'un pourcentage massique donc il faut calculée le volume de CH₃COOH nécessaire pour l'obtention de 100gr de ce dernier

On sait que $densité = \frac{masse}{volume}$ et la densité de CH₃COOH=1.0495

Donc $volume = \frac{100}{1.0495}$ et on obtient :

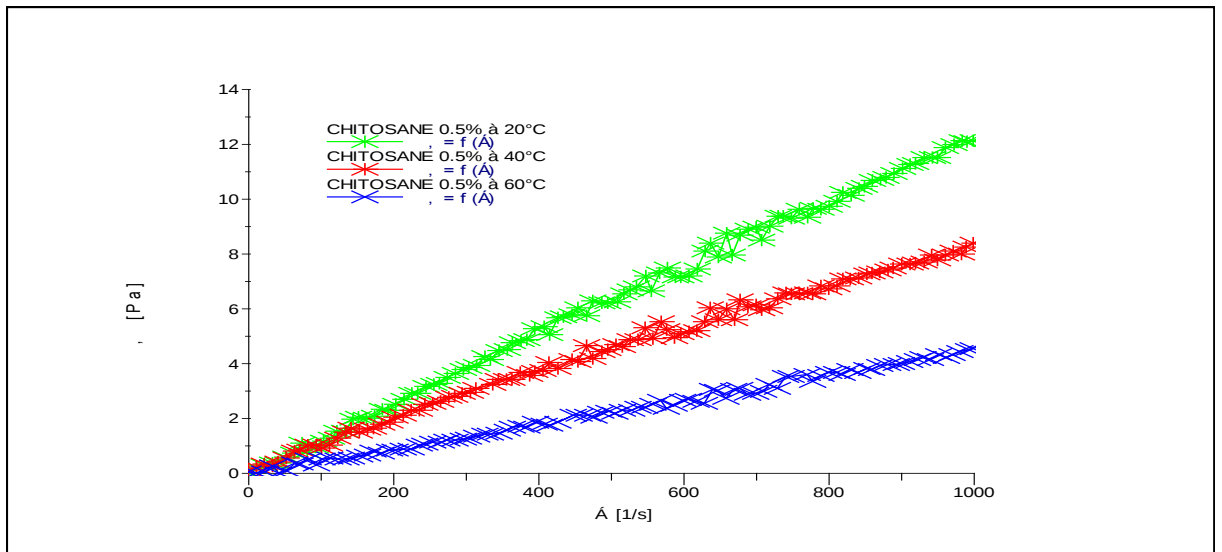
Le volume de CH₃COOH=95.28ml

Observation : il faut utilisée une éprouvette graduée pour 95ml el une petite pipette pour 0.28 ml

Solution préparée	Masse de chitosane	Volume de CH ₃ COOH
Chitosane à 0.5%	0.5 gr	95.28 ml
Chitosane à 1%	1gr	95.28 ml
Chitosane à 2%	2gr	95.28 ml

Tableau 4.3 : Préparation des solutions de chitosane

5 /Résultats :



5.1/ le chitosane

Figure 4.1 : Courbe d'écoulement de chitosane 0.5% à différentes températures

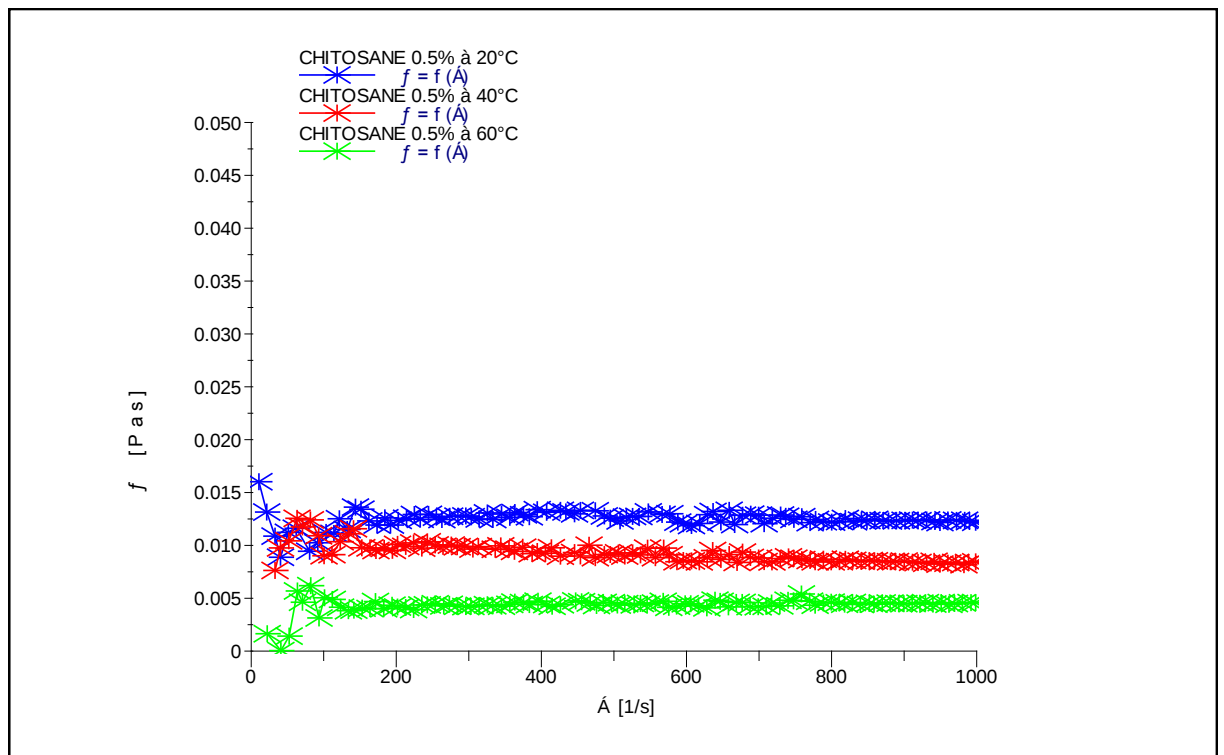


Figure 4.2 : Courbe de viscosité de chitosane 0.5% a différentes températures

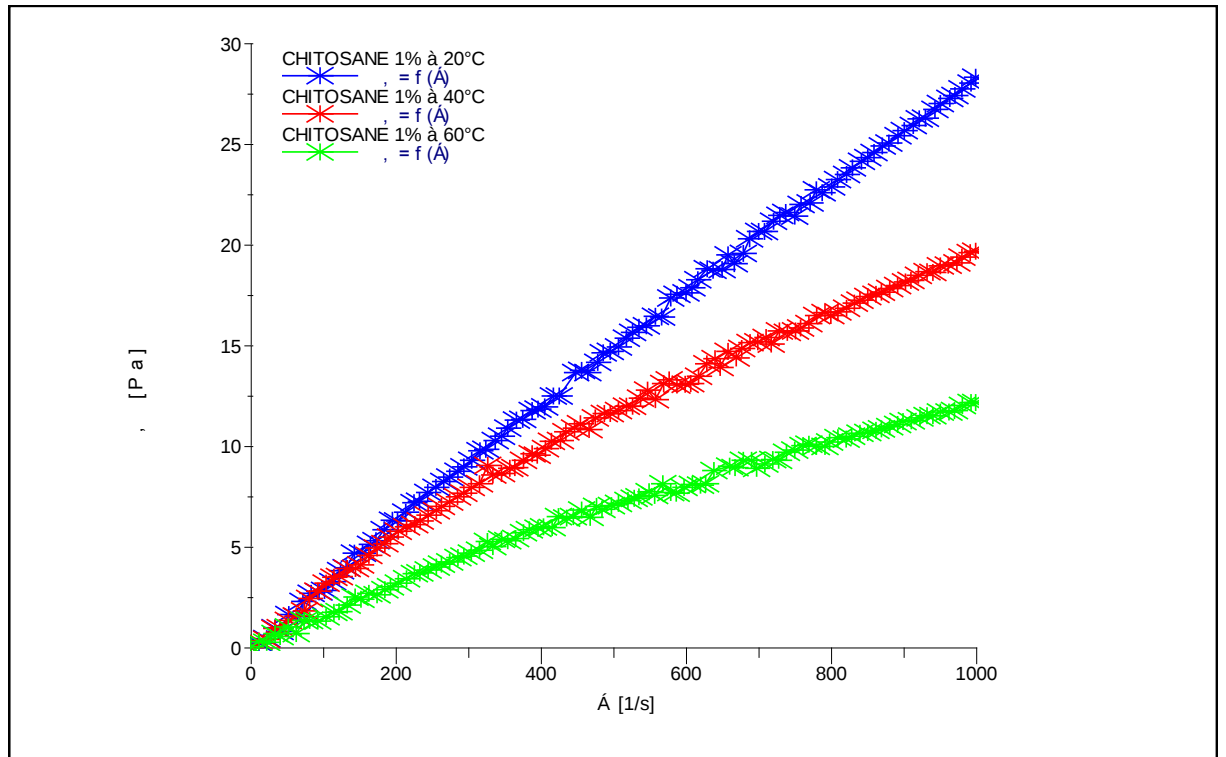


Figure 4.3 : Courbe d'écoulement de chitosane 1% à différentes températures

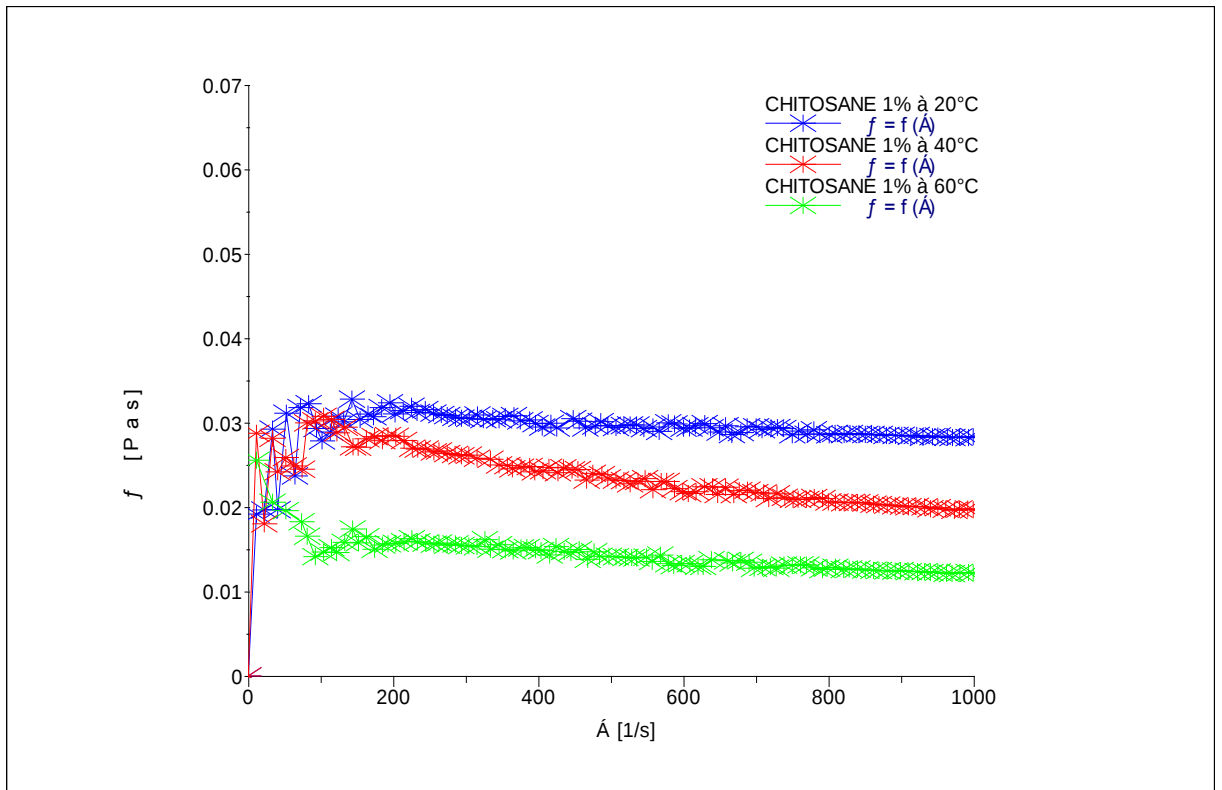


Figure 4.4 : Courbe de viscosité de chitosane 1% a différentes températures

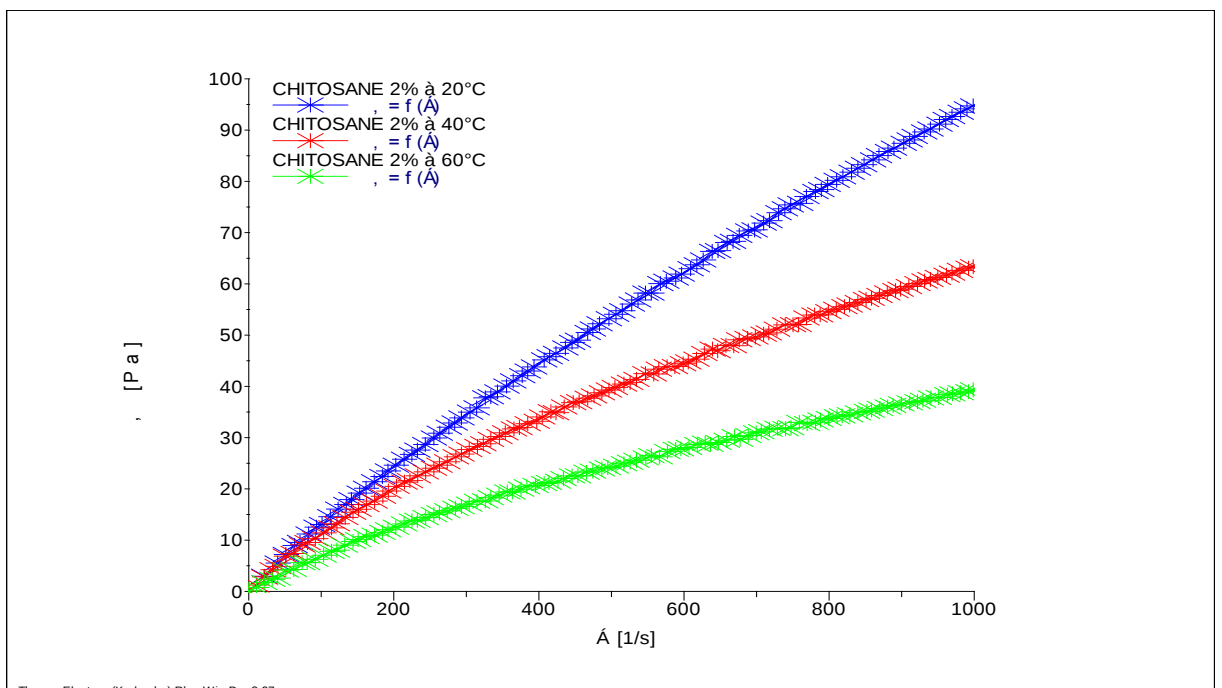


Figure 4.5 : courbes d'écoulement de chitosane 2% à différentes températures

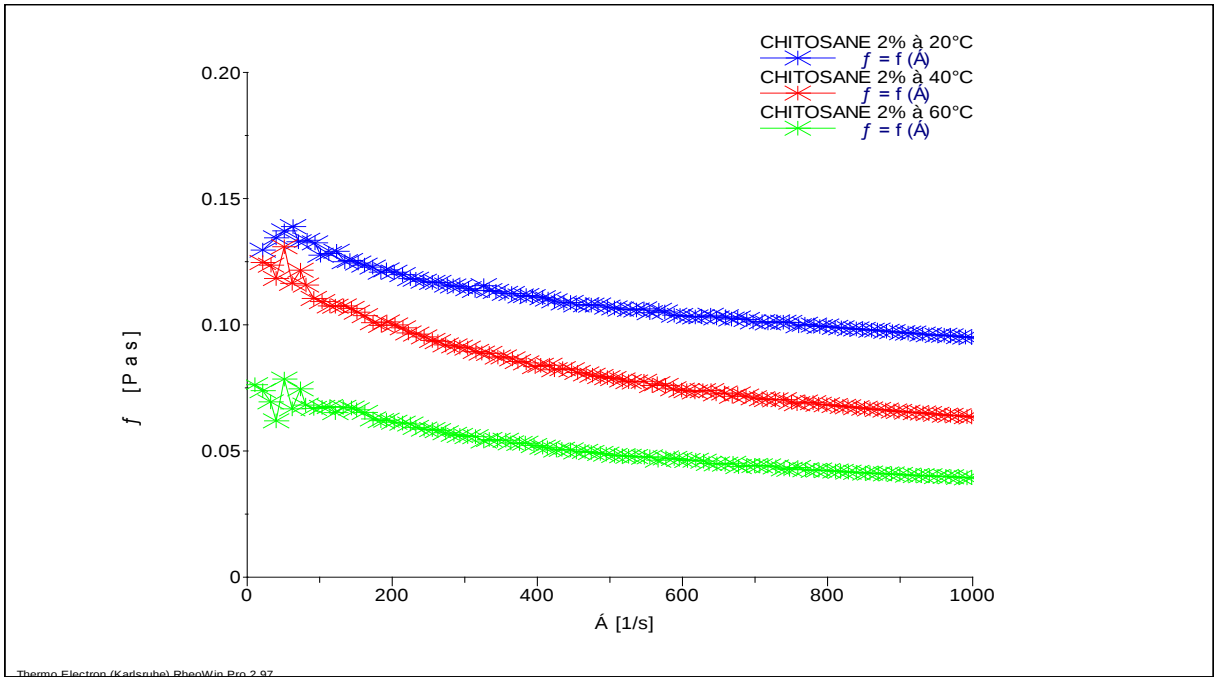


Figure 4.6 : Courbe de viscosité de chitosane2% à différentes températures

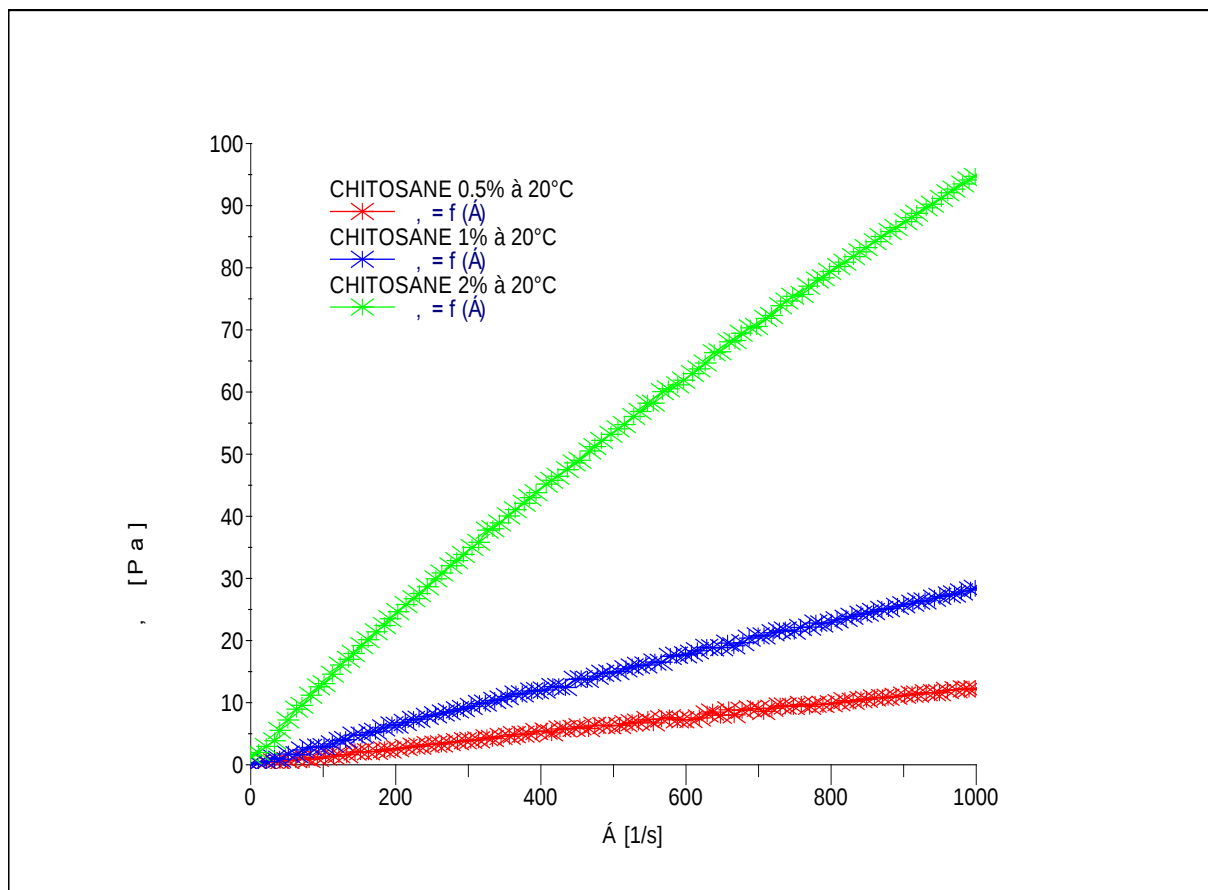


Figure 4.7 : courbes d'écoulement de chitosane à 20°C pour différentes concentrations

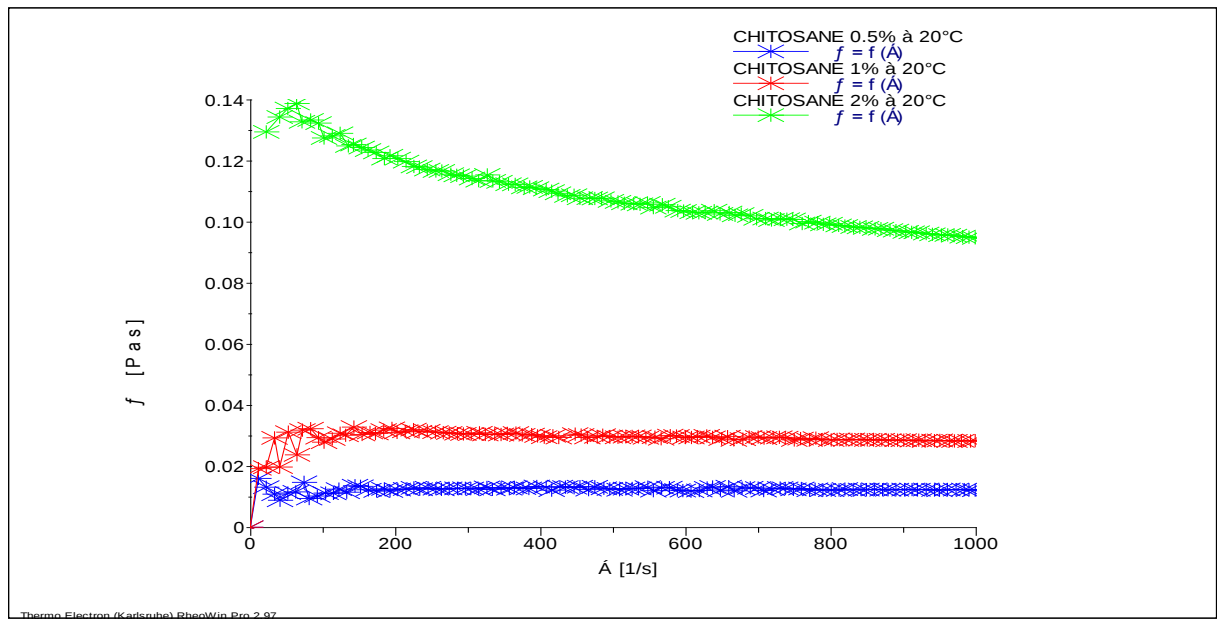


Figure 4.8 : courbe de viscosité de chitosane à 20°C pour différentes concentrations

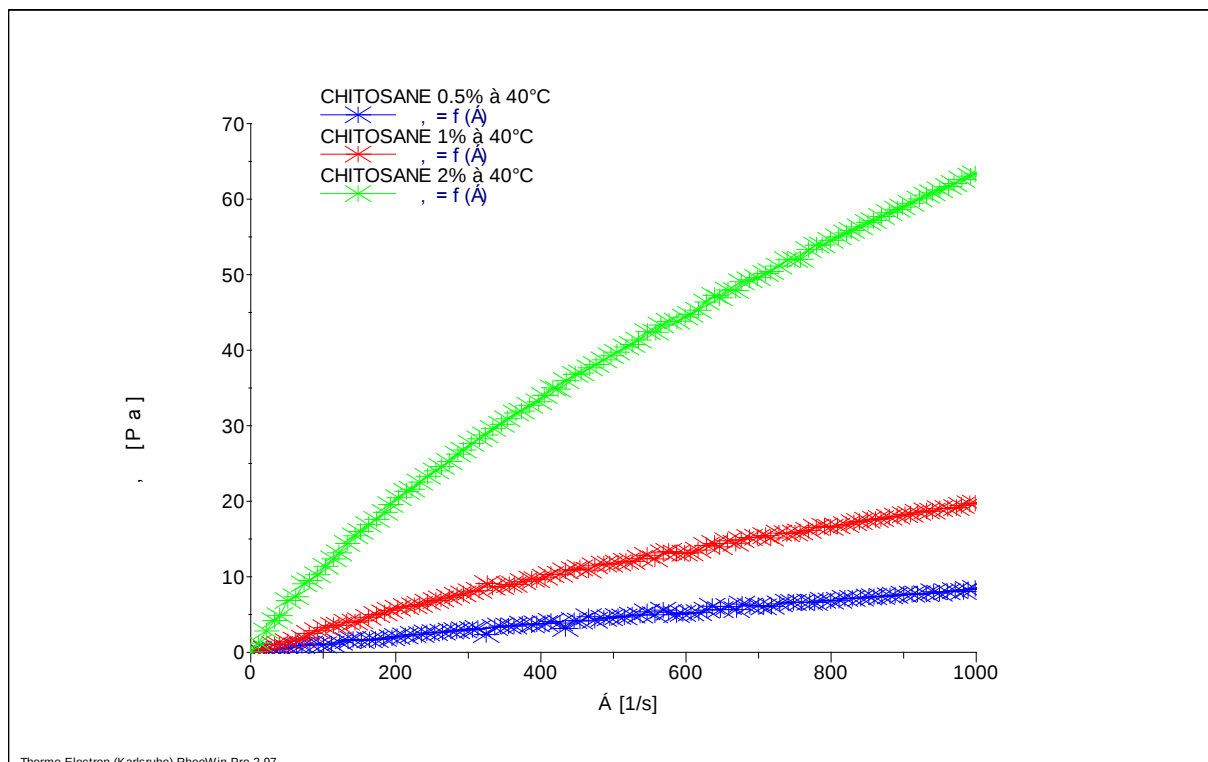


Figure 4.9 : courbes d'écoulement de chitosane à 40°C pour différentes concentrations

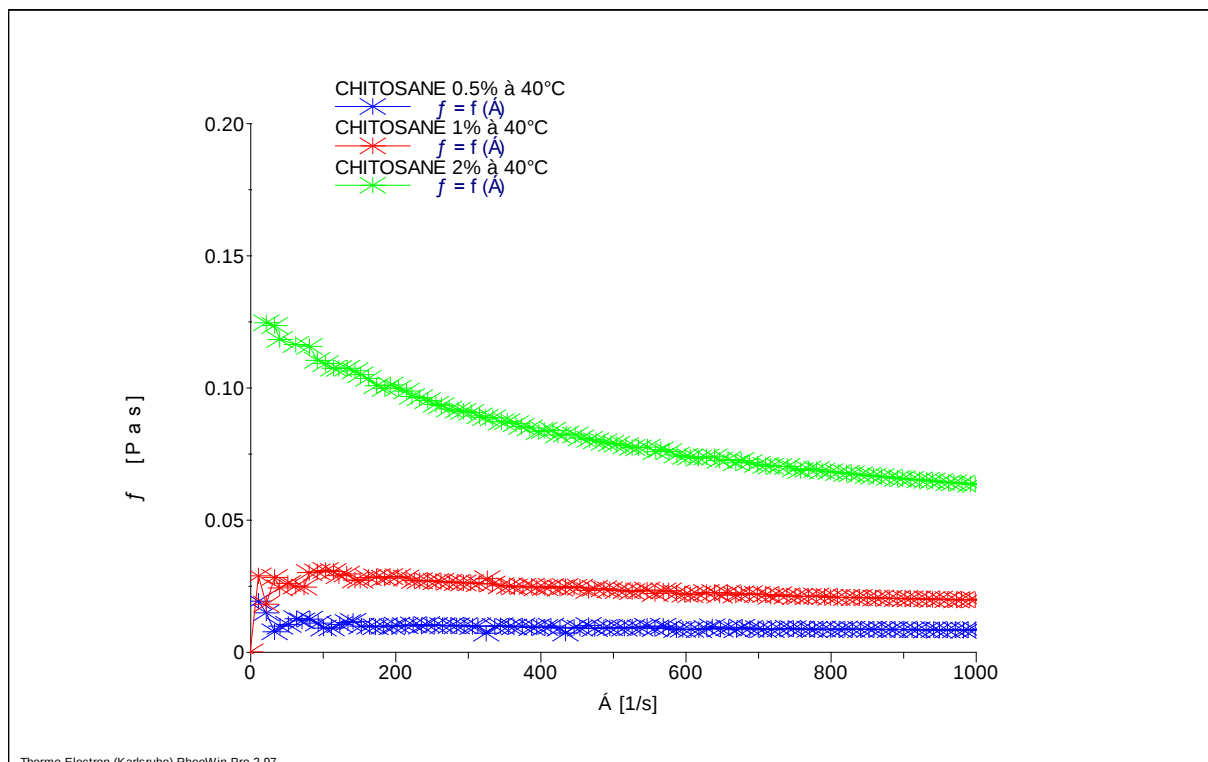


Figure 4.10 : La viscosité de chitosane à $40^\circ C$ pour différentes concentrations

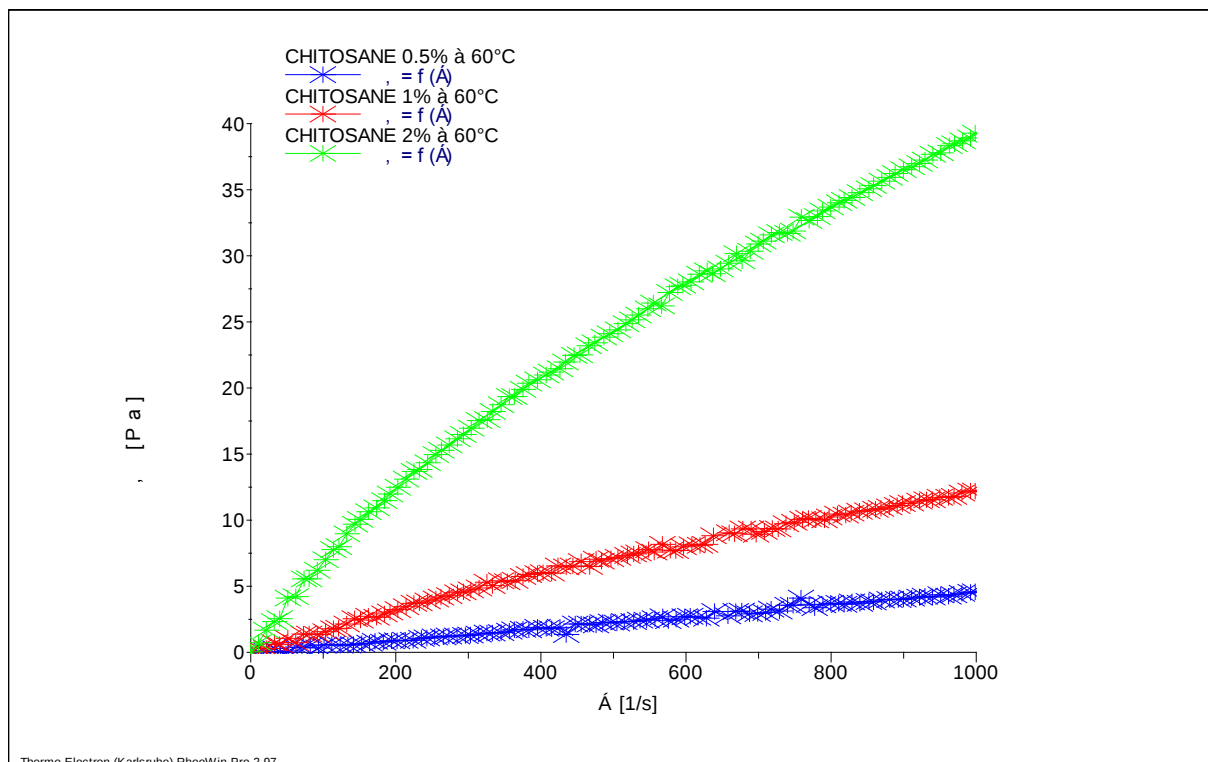


Figure 4.11 : Courbes d'écoulements de chitosane à 60°C pour différentes concentrations

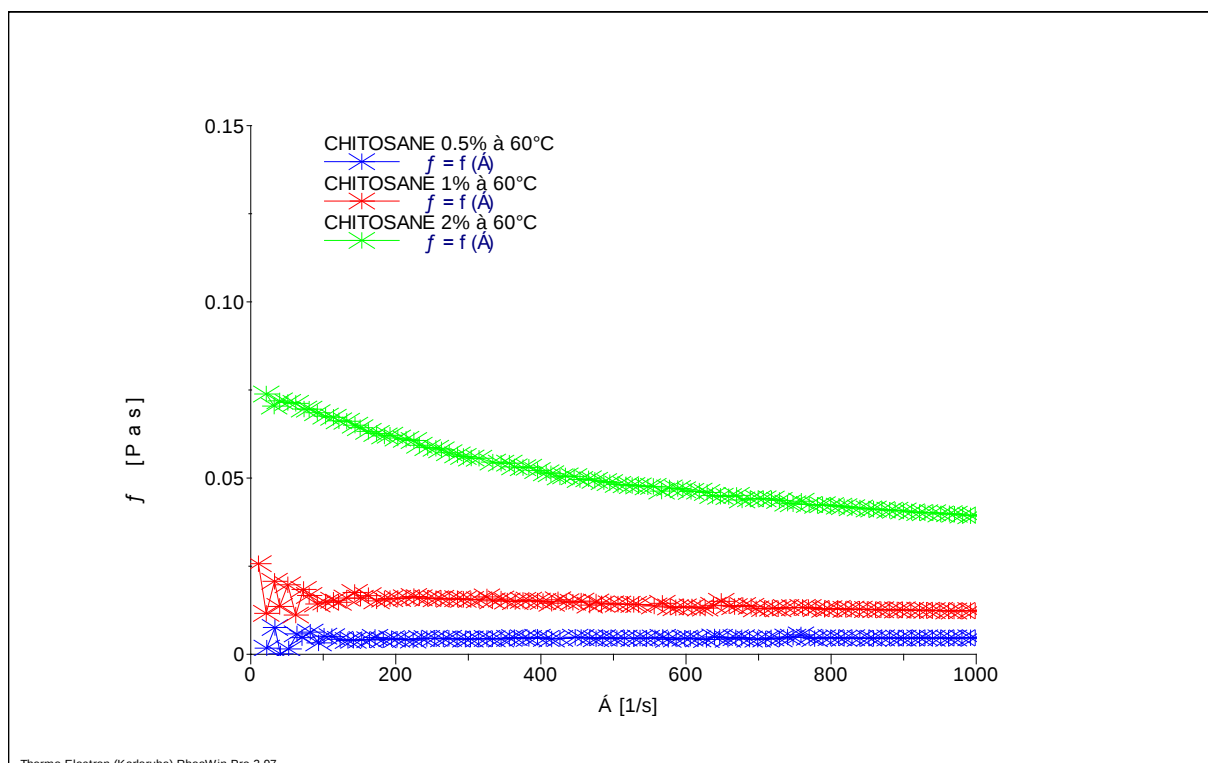


Figure 4.12 : la viscosité de chitosane à 60°C pour différentes concentrations

- D'après les courbes d'écoulement et de viscosité de chitosane à différentes températures on peut remarquer que la vitesse de cisaillement et la viscosité diminue avec la l'augmentation de la température car avec l'augmentation de cette dernière le polymère devient moins rigide et approche à l'état liquide par la diminution de viscosité ce qui facilite leur cisaillement
- Les courbes d'écoulement et de viscosité de chitosane à différentes concentrations pour la même température montrent que le polymère présente deux parties d'évolution :
 - une première caractérise un comportement newtonien où la viscosité est constante et la vitesse de cisaillement croît avec une droite qui passe par l'origine en fonction de la contrainte de cisaillement
 - une deuxième partie caractérise un système rhéofluidifiant où la viscosité diminue avec l'augmentation de la contrainte de cisaillement

Discutions :

Le changement de comportement de chitosane est dû à l'augmentation de sa concentration telle que la rhéofluidification est observée en générale pour les solutions concentrées car elle est liée en grande partie aux enchevêtrements des chaînes qui vont se défaire pour des vitesses de cisaillement élevées.

Le comportement rhéofluidifiant est observé sur toute la gamme de concentration élevée alors que pour les faibles concentrations il ne devait pas y avoir d'enchevêtrement ; la rhéofluidification observée est donc liée à un autre phénomène par ailleurs nous remarquons que le plateau newtonien est d'autant plus étroit que la concentration augmente. Ce comportement rhéofluidifiant dépend de la concentration et présente même pour les solutions à faible concentration est typique pour des polymères. Il a été observé en particulier pour les polysaccharides semi flexibles

La diminution de la viscosité à forte vitesse de cisaillement est liée à la réduction des enchevêtrements mais aussi à des liaisons hydrophobes au sein de la solution. En effet, lorsque la concentration de chitosane augmente, les enchevêtrements et les interactions hydrophobes inter ou intra chaîne entre les groupes acétyle sont les plus importantes. Donc à concentration élevée, les interactions hydrophobes s'établissent entre les chaînes qui s'enchevêtrent ; sous l'effet de cisaillement, il y a réorganisation des liaisons pour former plutôt des liaisons hydrophobes intra chaîne ce qui explique le phénomène de rhéofluidification.

Tandis qu'à faible concentration, les interactions hydrophobes se forment plutôt entre les monomères d'une même chaîne et sous l'effet de cisaillement le comportement est donc moins important

Ces interactions hydrophobes sont en compétition avec les interactions électrostatiques ; les premières vont entraîner en régime dilué un repliement des chaînes par des interactions intra chaînes ou des liaisons physiques entre les chaînes (en milieu concentré) alors que les secondes vont contribuer à l'extension des chaînes par répulsion entre les segments de polymère.

5.2 / Le polyvinyl alcool

On fait chauffer 100 ml d'eau distillée à 88-90 ° C (194 ° F) ou juste sous le point d'ébullition de l'eau.

Une fois que l'eau est chauffée, saupoudrer l'alcool polyvinylique dans l'eau en remuant sans cesse (un agitateur magnétique / plaque chauffante qui fonctionne bien à la chaleur et remuer la solution).

. Il est important que l'alcool polyvinylique être ajouté à la légère et lentement puisque chaque grain de l'alcool de polyvinyle doit être individuellement "mouillée" pour que cela aille dans la solution. .

Observation :

-Le défaut de remuer pendant l'addition de l'alcool de polyvinyle se traduira par une masse gluante de polymère humide qui colle ensemble, se dépose et s'accroche à la paroi de la cuve.

– il faut éviter la surchauffe de solution car La surchauffe entraîne l'évaporation de l'eau et une goutte épaisse formera sur le dessus de la solution

Aussi, très forte chaleur peut interférer avec l'interaction de liaison hydrogène qui se produit entre le vinyle l'alcool et l'eau.

- L'alcool polyvinylique solution complété doit être clair, presque incolore, et plutôt visqueux

Solution préparée	Masse de la poudre	Volume de H ₂ O distillée
PVA 3%	3 gr	100 ml
PVA 5%	2 gr	20 ml
PVA 10%	1 gr	10 ml

Tableau 4.4 : Préparation des solutions de PVA

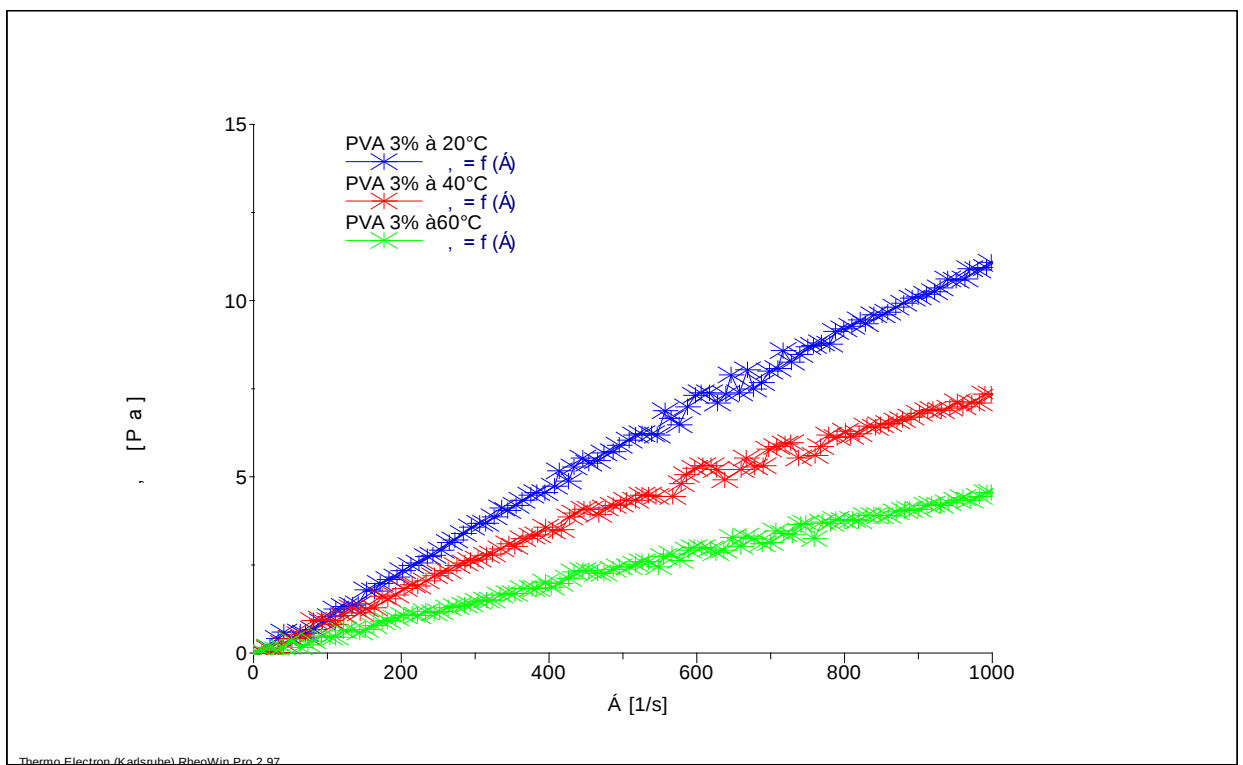


Figure 4.13 : Courbe d'écoulement de PVA 3% à différentes températures

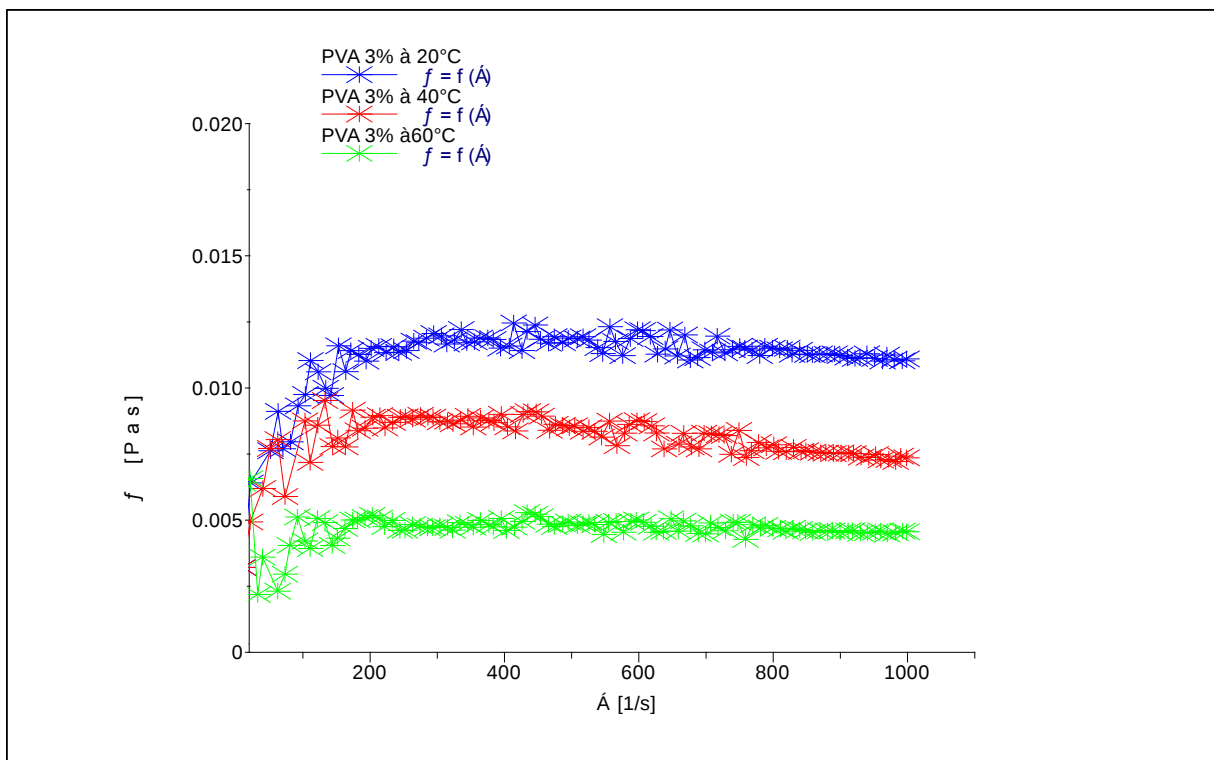


Figure 4.14 : Courbe de viscosité de PVA 3% à différentes températures

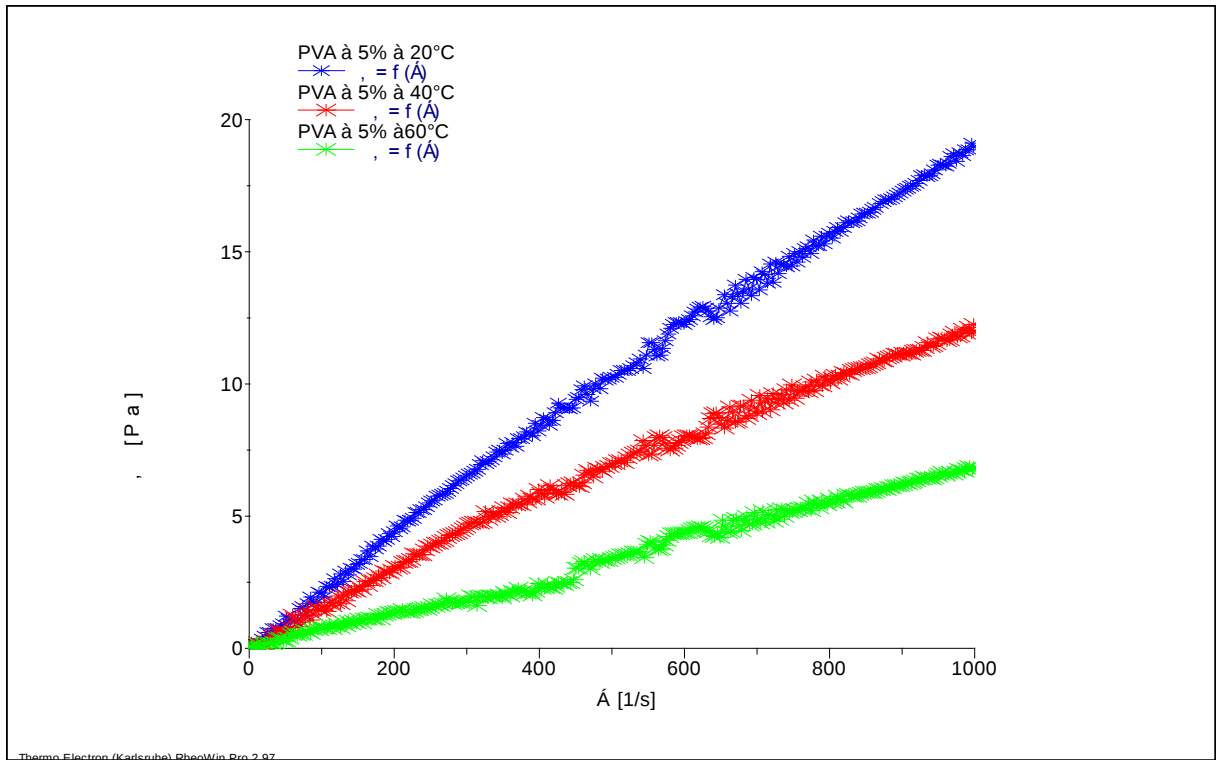


Figure 4.15 : Courbe d'écoulement de PVA à 5% pour différentes températures

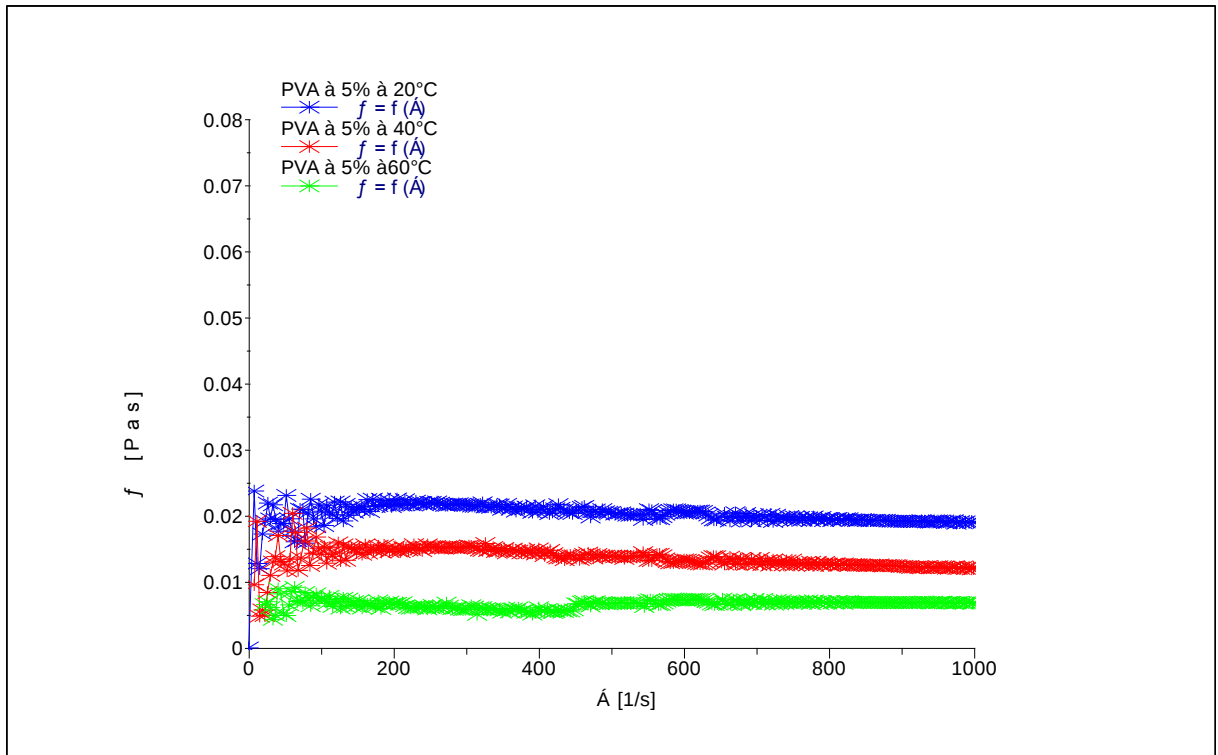


Figure 4.16 : Courbe de viscosité de PVA 5% à différentes températures

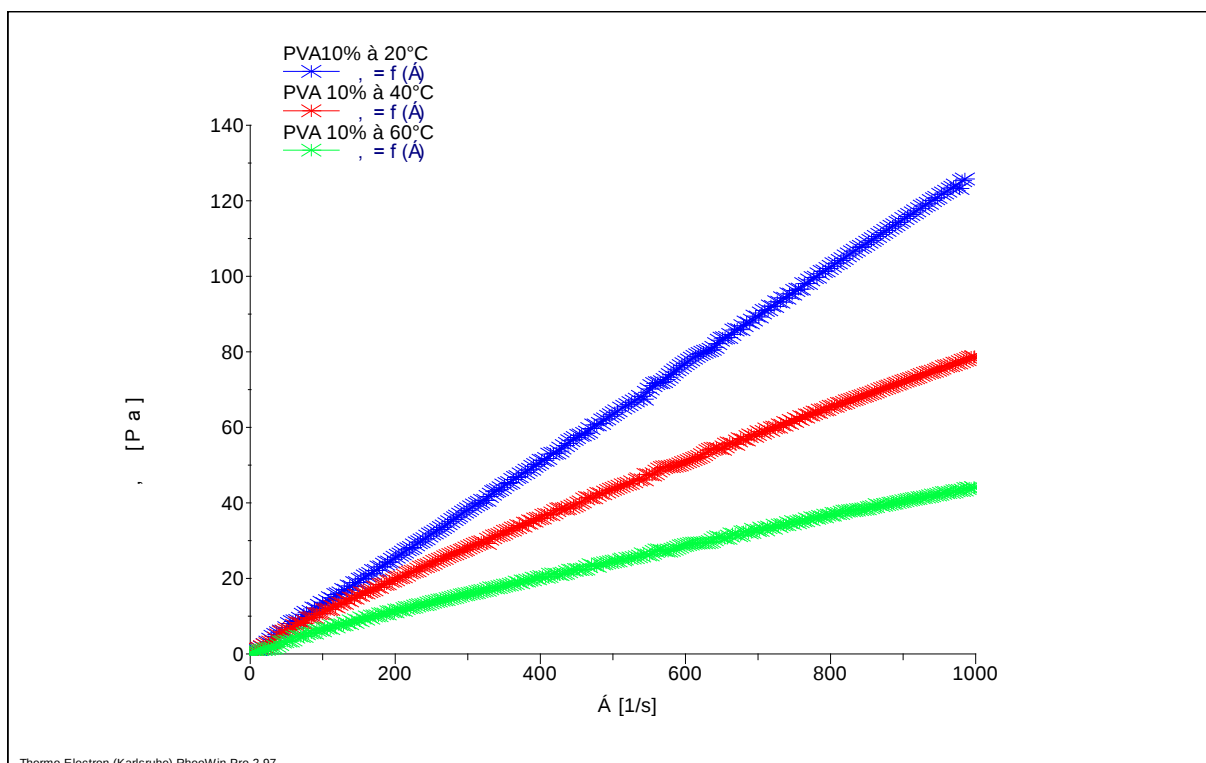


Figure 4.17 : Courbe d'écoulement de PVA 10% à différentes températures

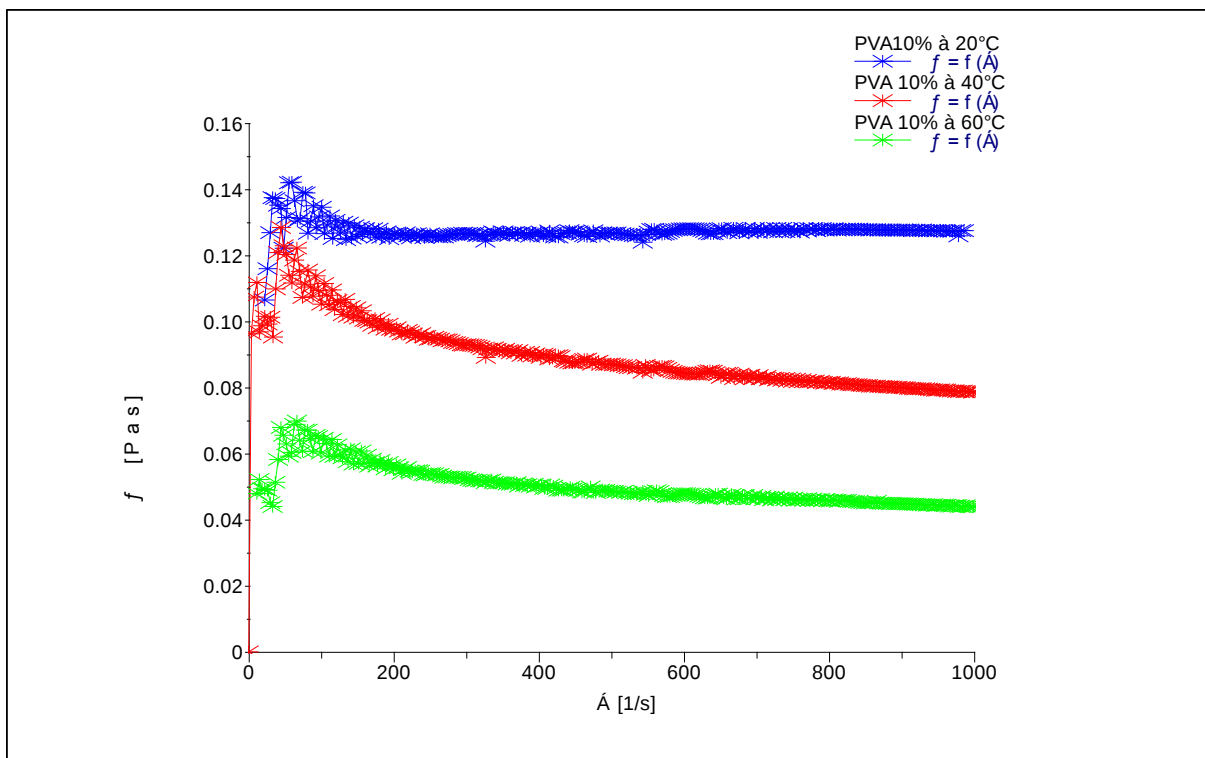


Figure 4.18 : Courbe de viscosité de PVA 10% à différentes températures

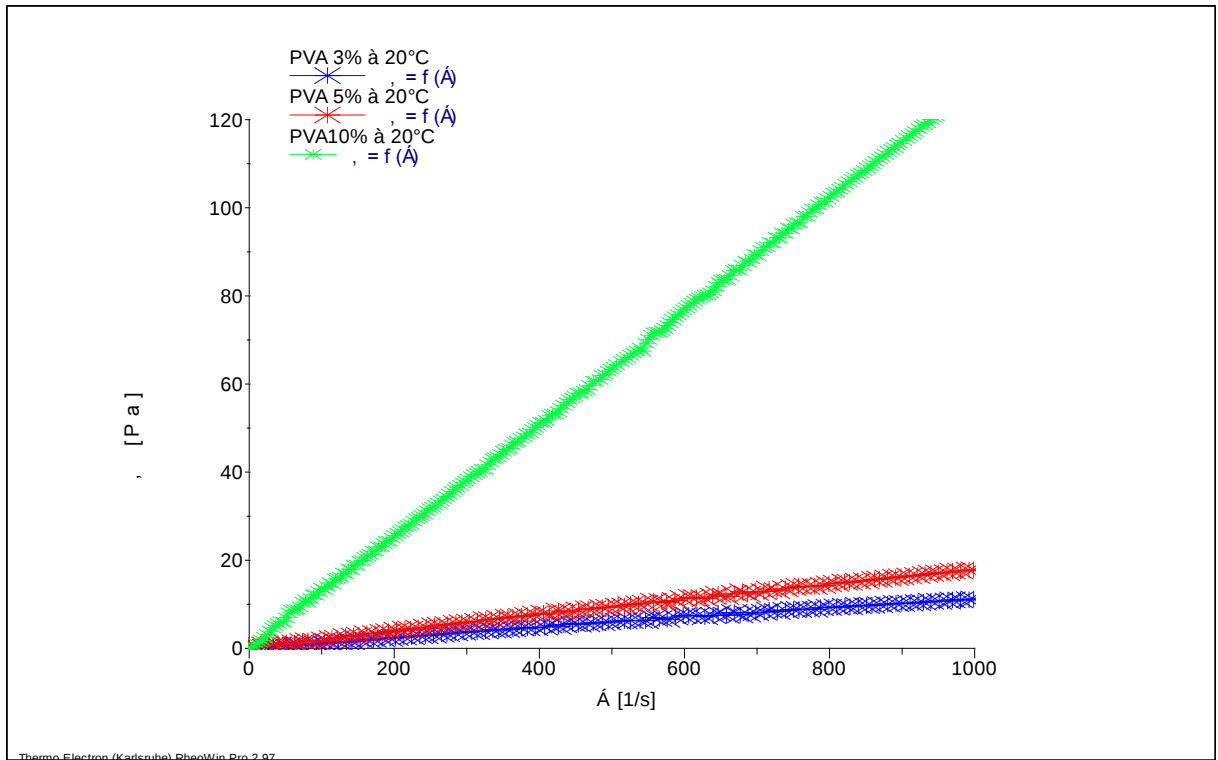


Figure 4.19 : Courbe d'écoulement de PVA à 20°C pour différentes concentrations

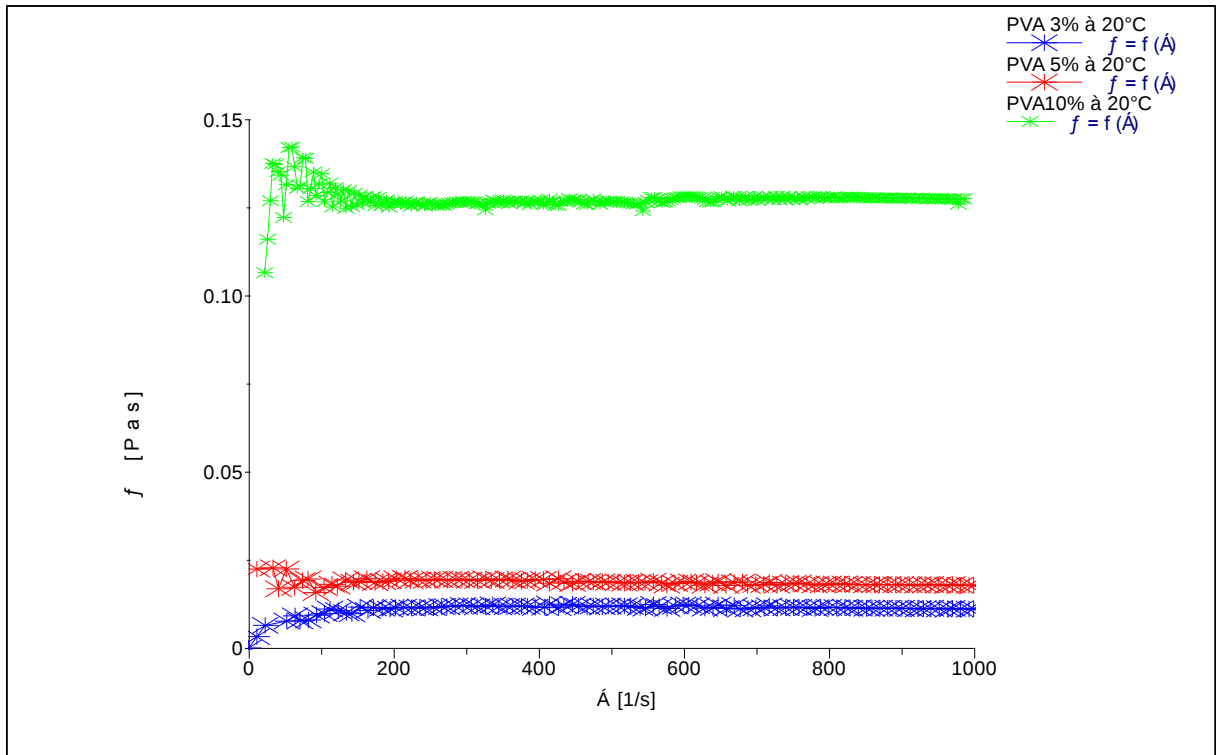


Figure 4.20 : Courbe de viscosité de PVA à 20°C pour différentes concentrations

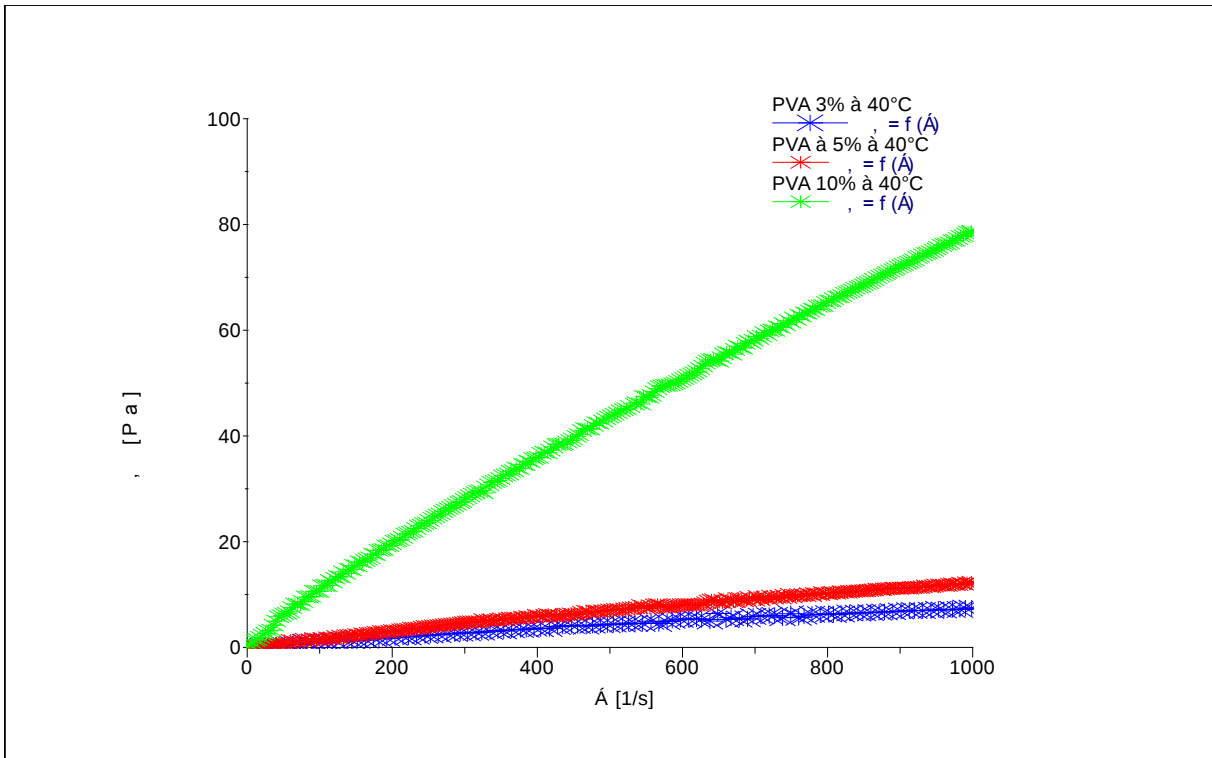


Figure 4.21 : Courbe d'écoulement de PVA à 40°C pour différentes concentrations

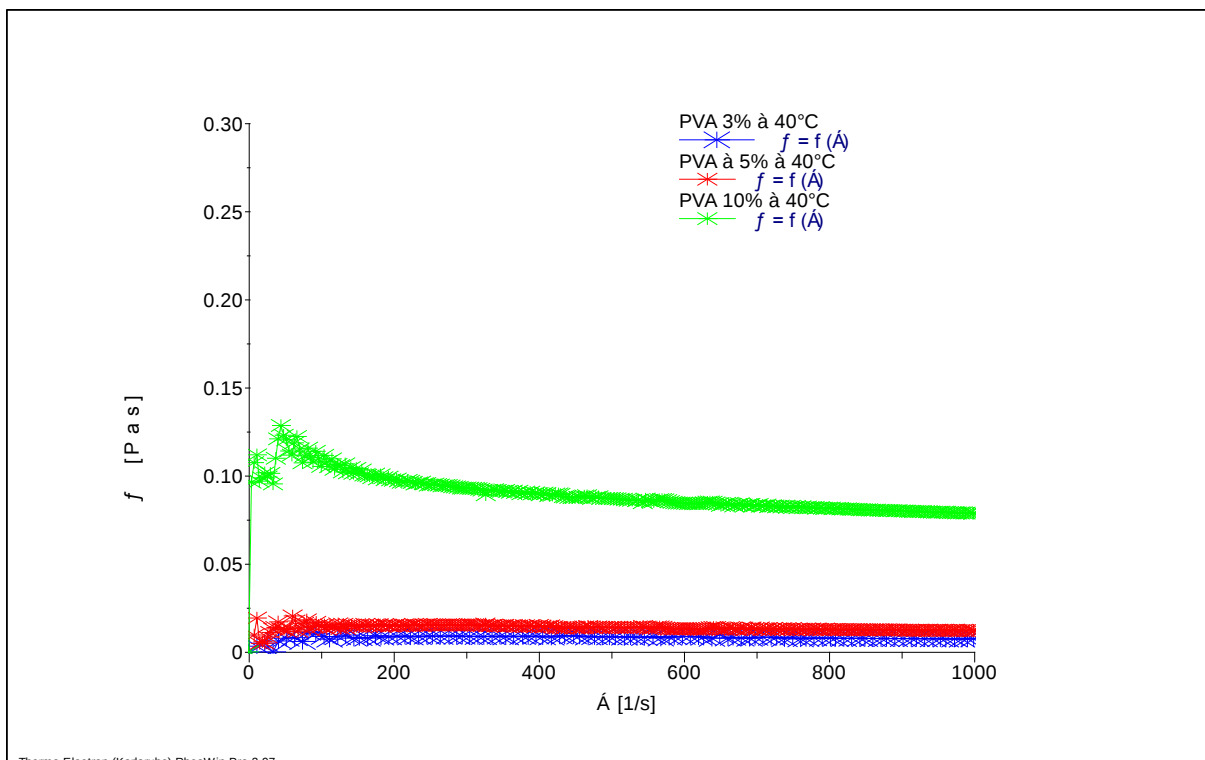


Figure 4.22 : Courbe de viscosité de PVA à 40°C pour différentes concentrations

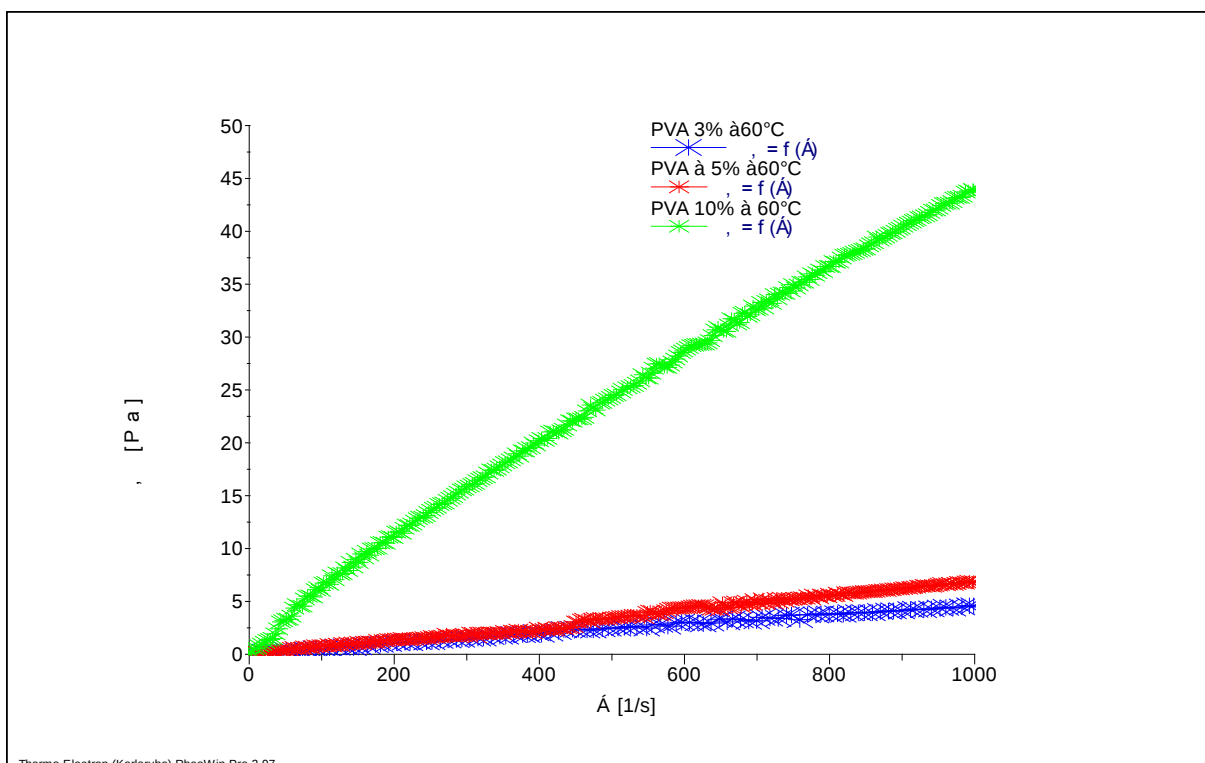


Figure 4.23 : Courbe d'écoulement de PVA à 60°C pour différentes concentrations

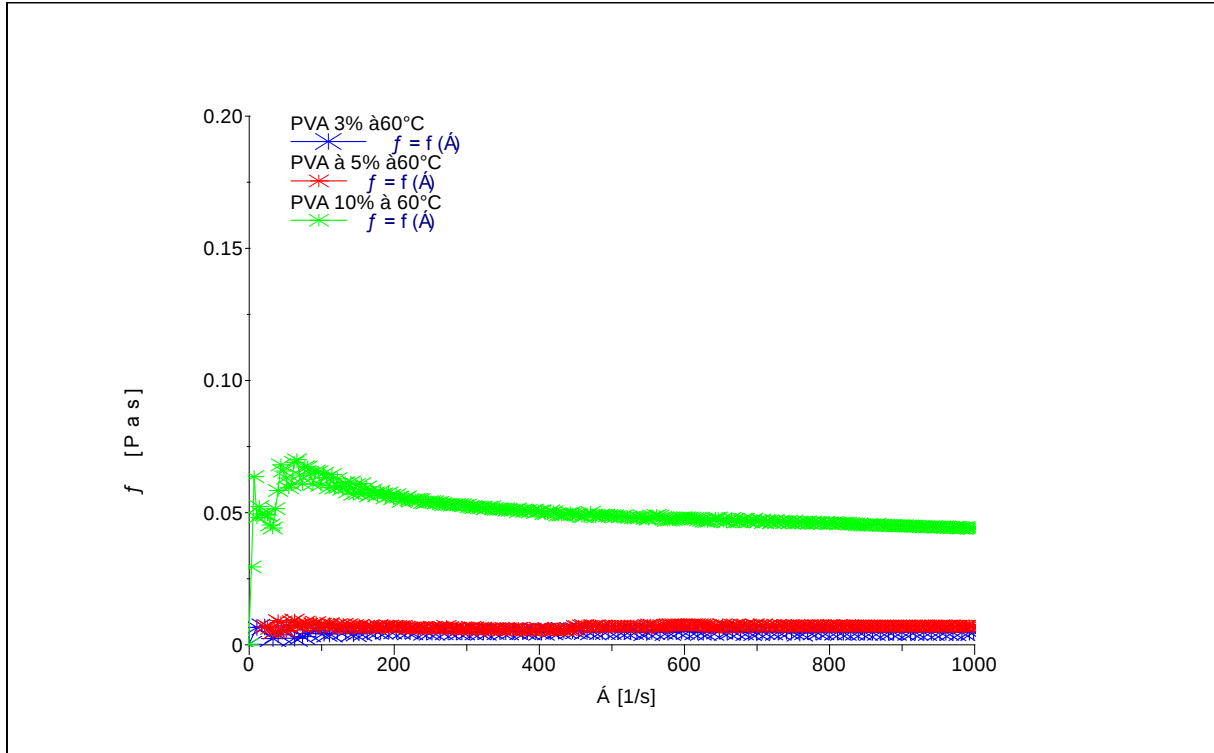


Figure 4.24 : Courbe de viscosité de PVA à 60°C pour différentes concentrations

D'après les courbes d'écoulement et de viscosité de PVA à différente température on voit que la vitesse de cisaillement et la viscosité diminue avec l'augmentation de température et que avec l'augmentation de concentration de PVA on voit que la vitesse de cisaillement et la viscosité augmente aussi.

Le polymère change aussi de son comportement rhéologique avec l'augmentation de concentration telle qu'il passe d'un comportement newtonien à faible concentration au comportement rhéofluidifiant à forte concentration ; cela est dû au enchevêtrement des chaîne de polymère et aux liaisons hydrophobes qui existe au milieu de la solution car le polyvinyle alcool est un polymère linéaire amphiphiles qui possède sur son squelette deux parties une hydrophobe $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ et autre hydrophile $(-\text{O})$

5.3/ les mélanges :

On fait mélanger un volume de la solution de chitosane à 2% avec un volume de la solution de polyvinyl alcool à 5% ; et on agite soigneusement le mélange obtenu pour l'homogénéisation de la solution

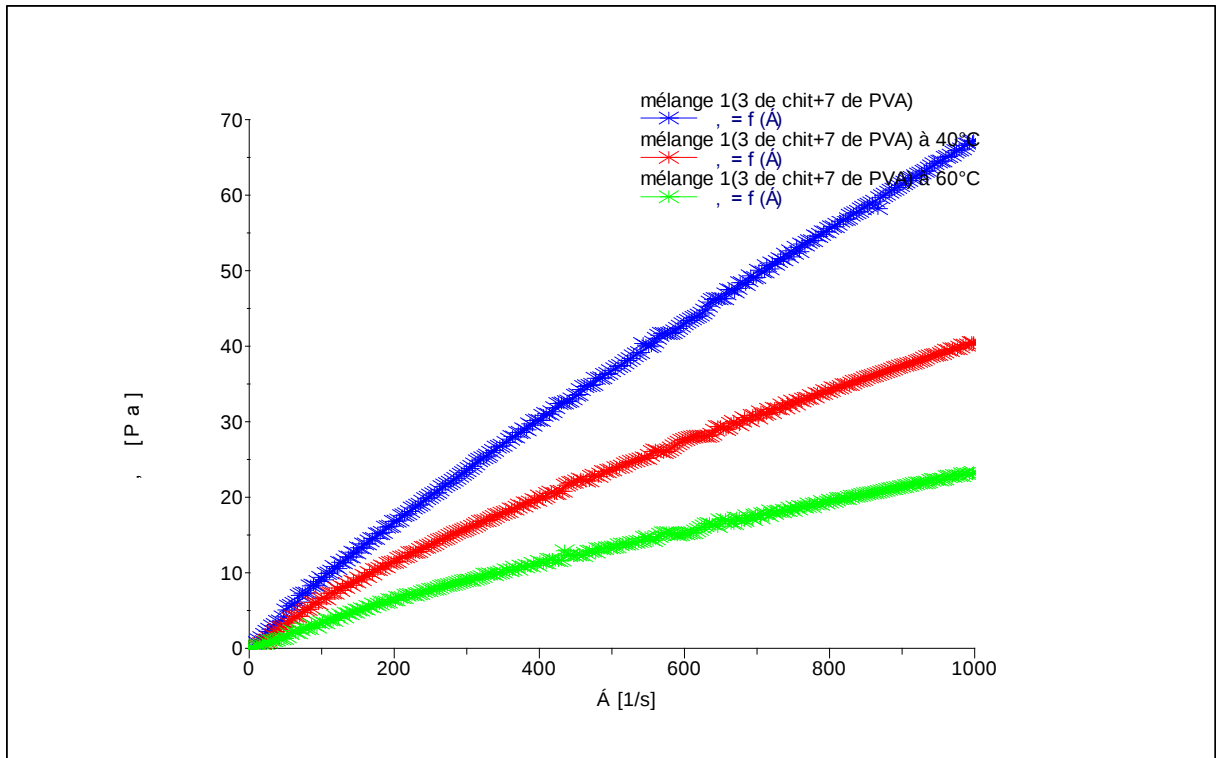


Figure 4.25 : Courbe d'écoulement de mélange 1 à différentes températures

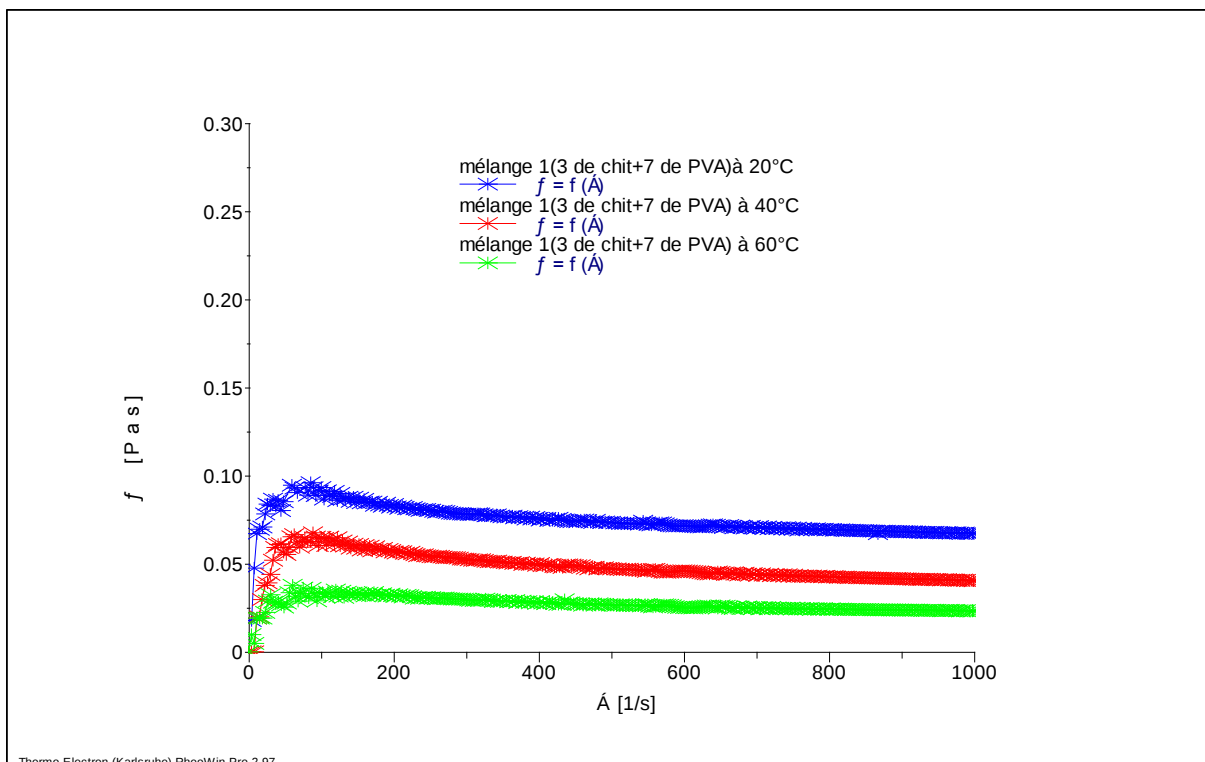


Figure 4.26 : Courbe de viscosité de mélange 1 à différentes températures

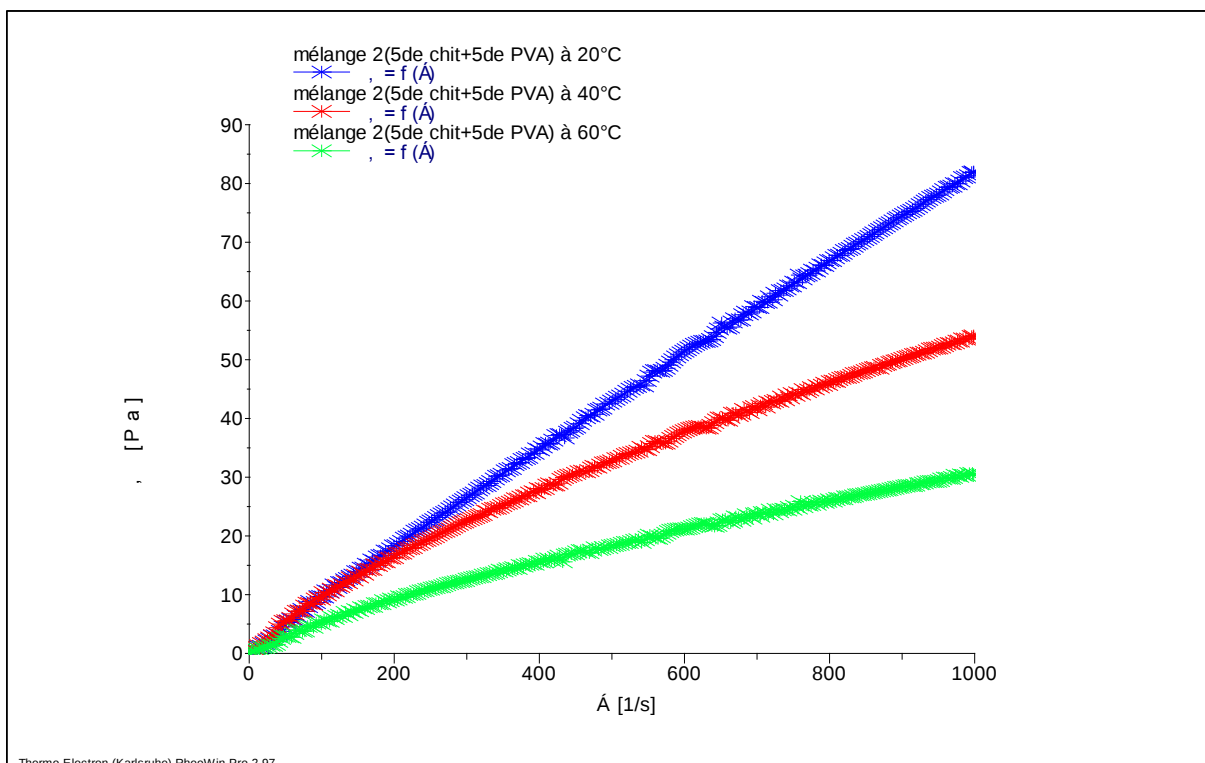


Figure 4.27 : Courbe d'écoulement de mélange 2 à différentes températures

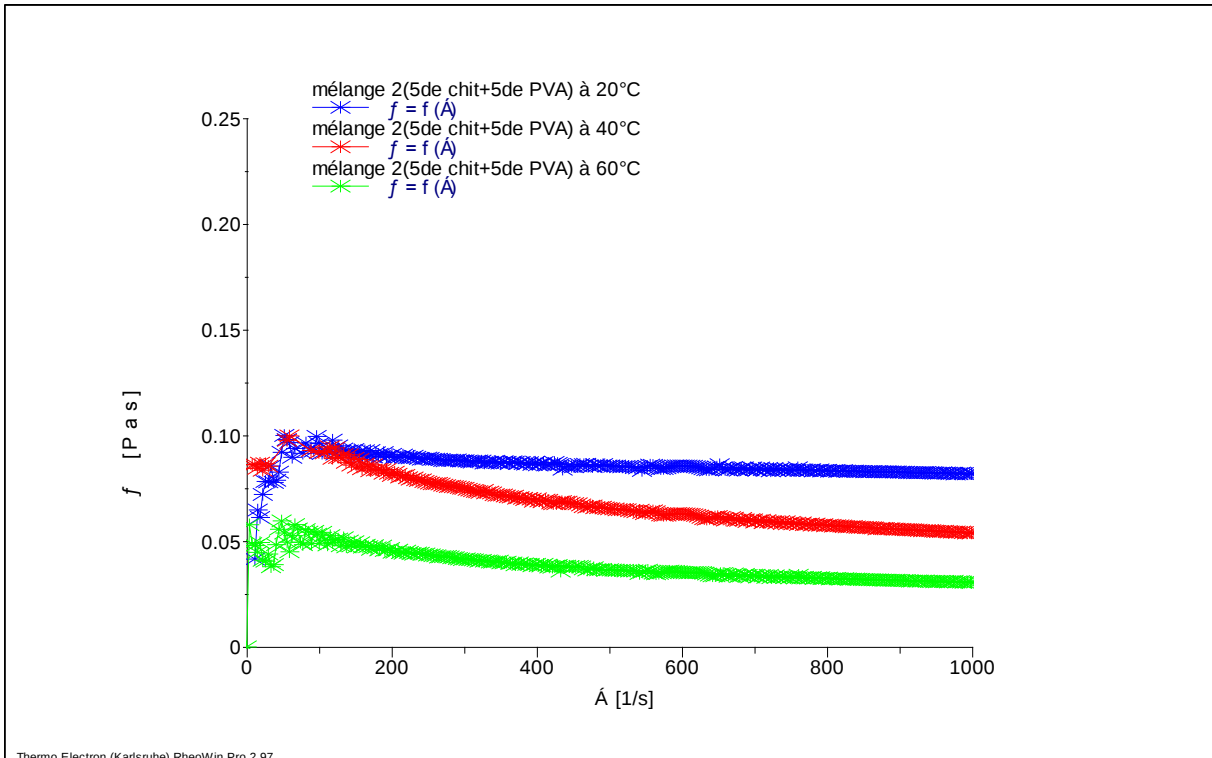


Figure 4.28 : Courbe de viscosité de mélange 2 à différentes températures

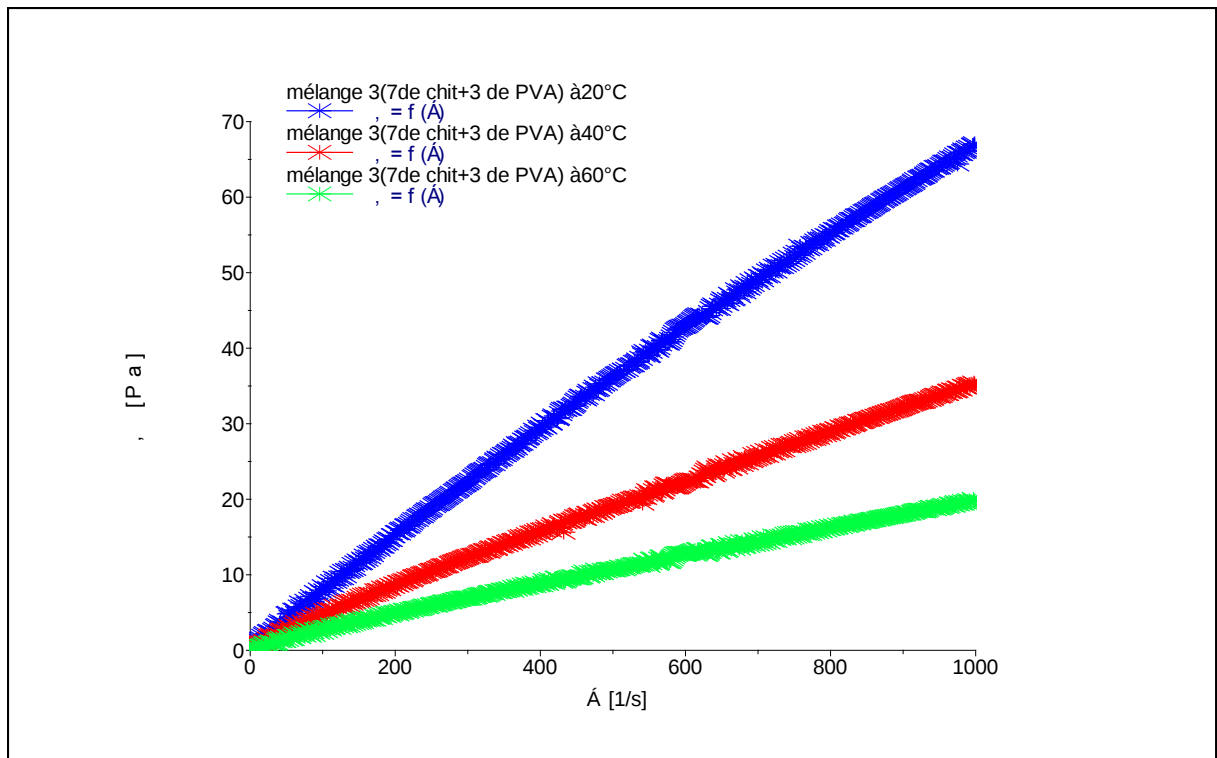


Figure 4.29 : Courbe d'écoulement de mélange 3 à différentes températures

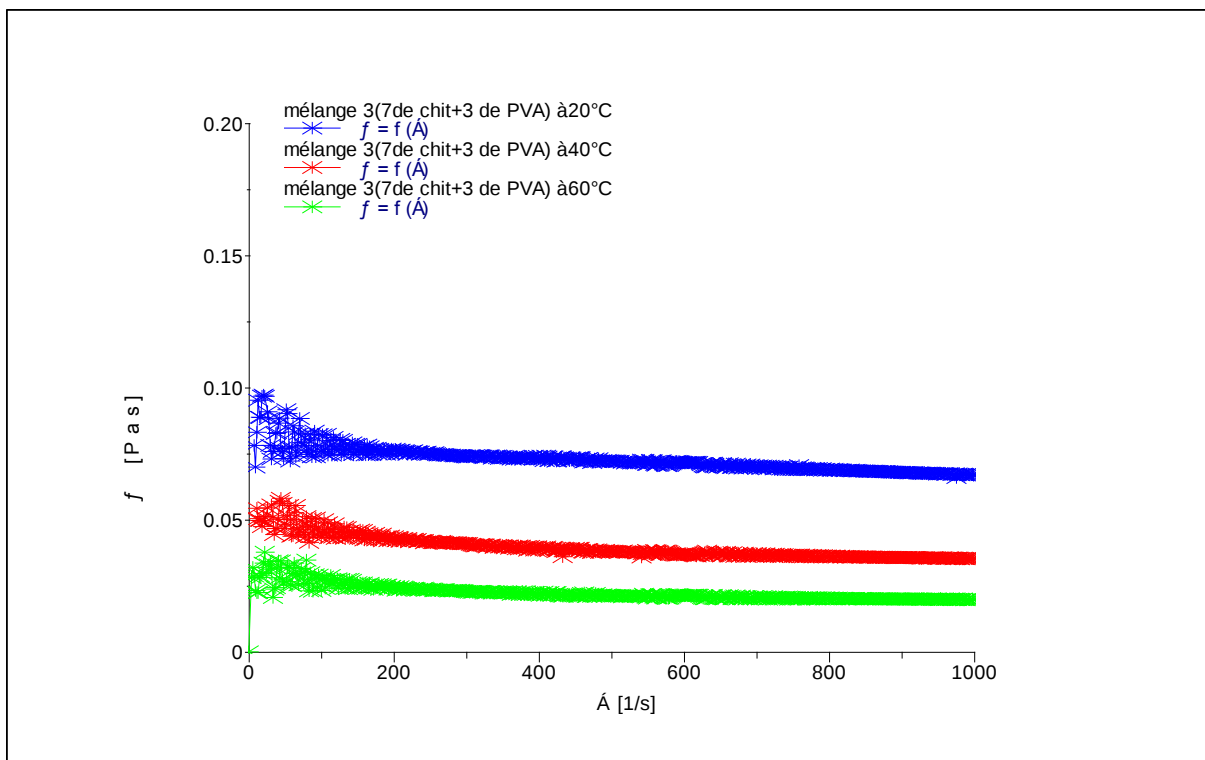


Figure 4.30 : Courbe de viscosité de mélange 3 à différentes températures

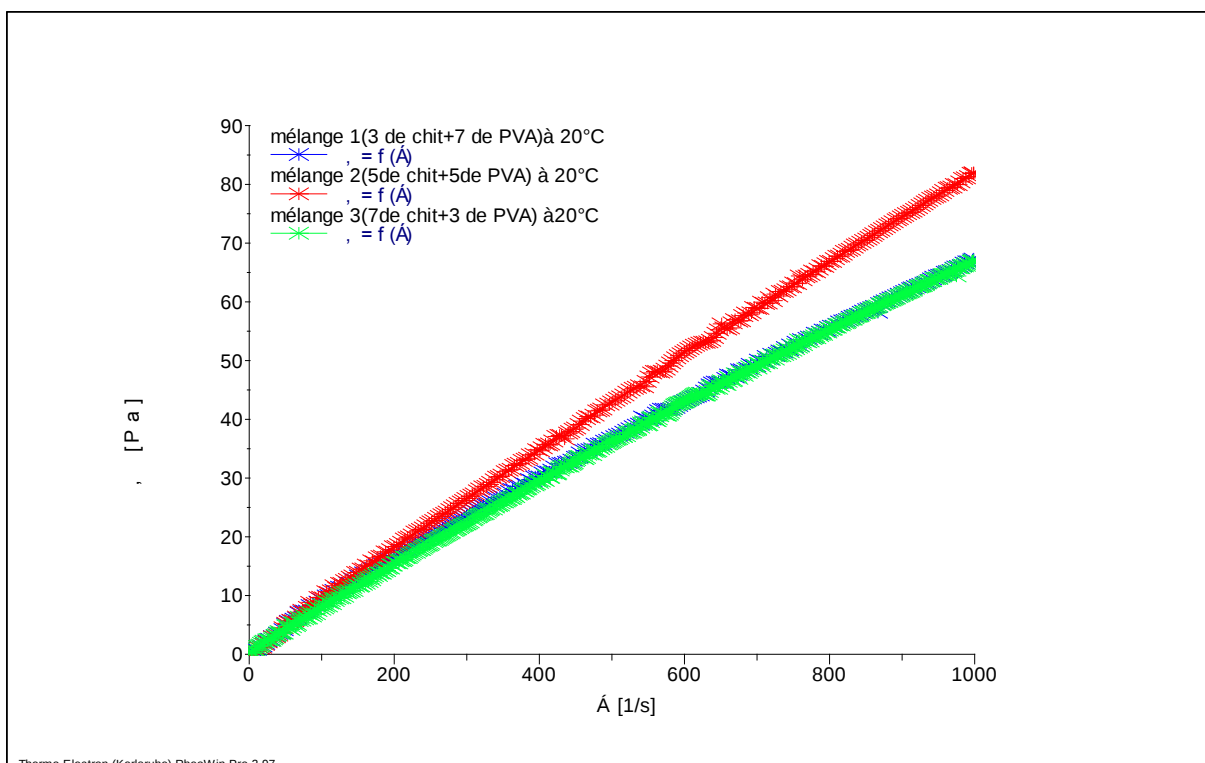


Figure 4.31 : Courbe d'écoulement des différents mélanges à 20°C

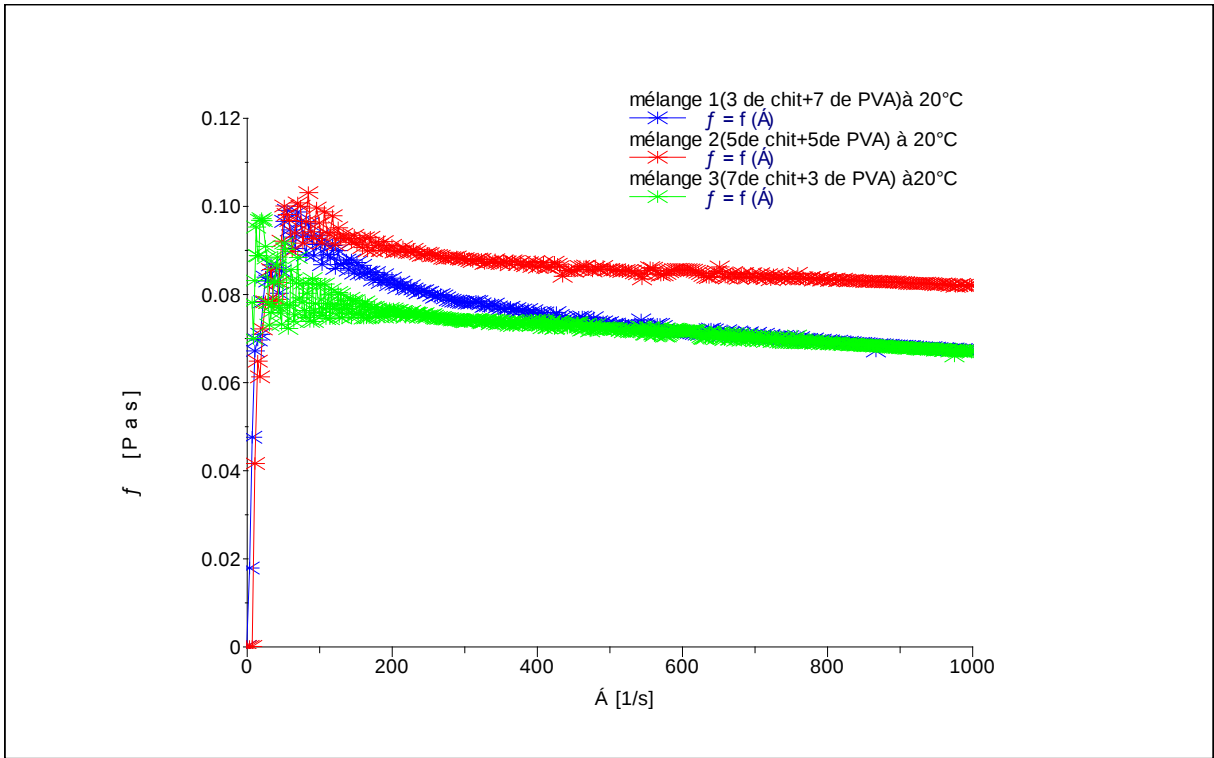


Figure 4.32 : Courbe de viscosité des différents mélanges à 20°C

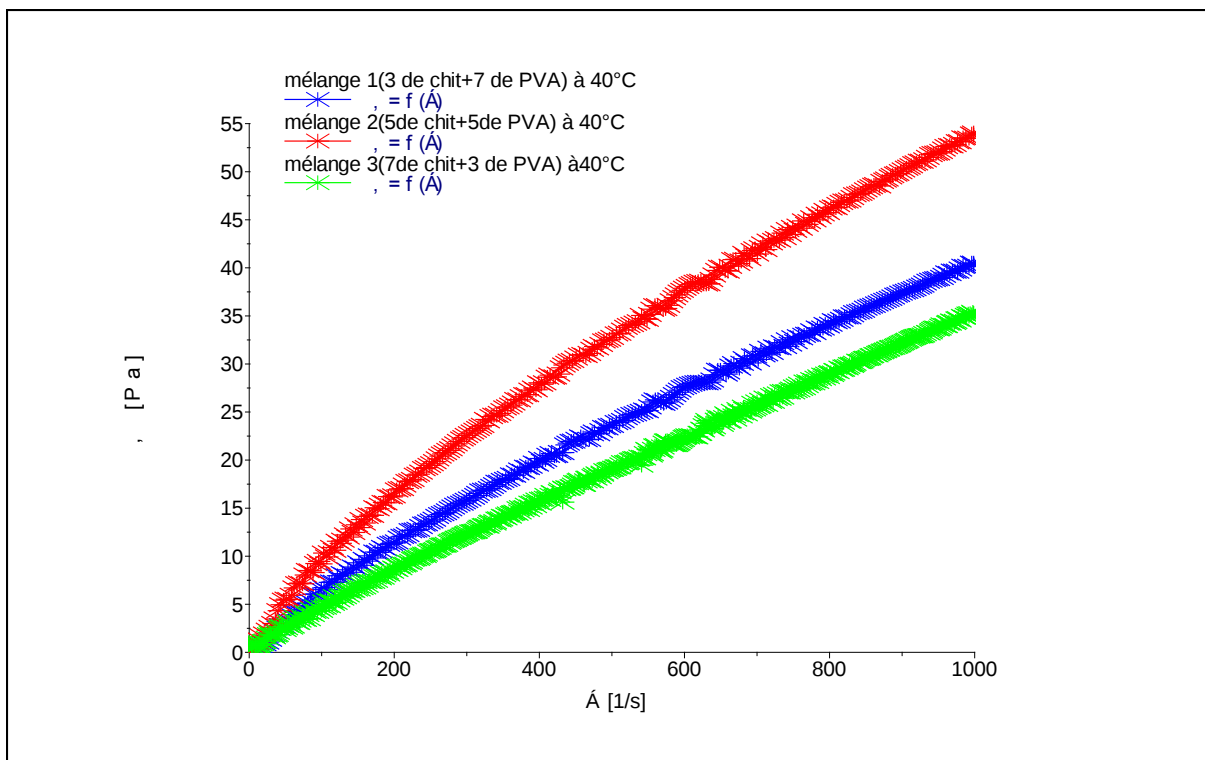


Figure 4.33 : Courbe d'écoulement des différents mélanges à 40°C

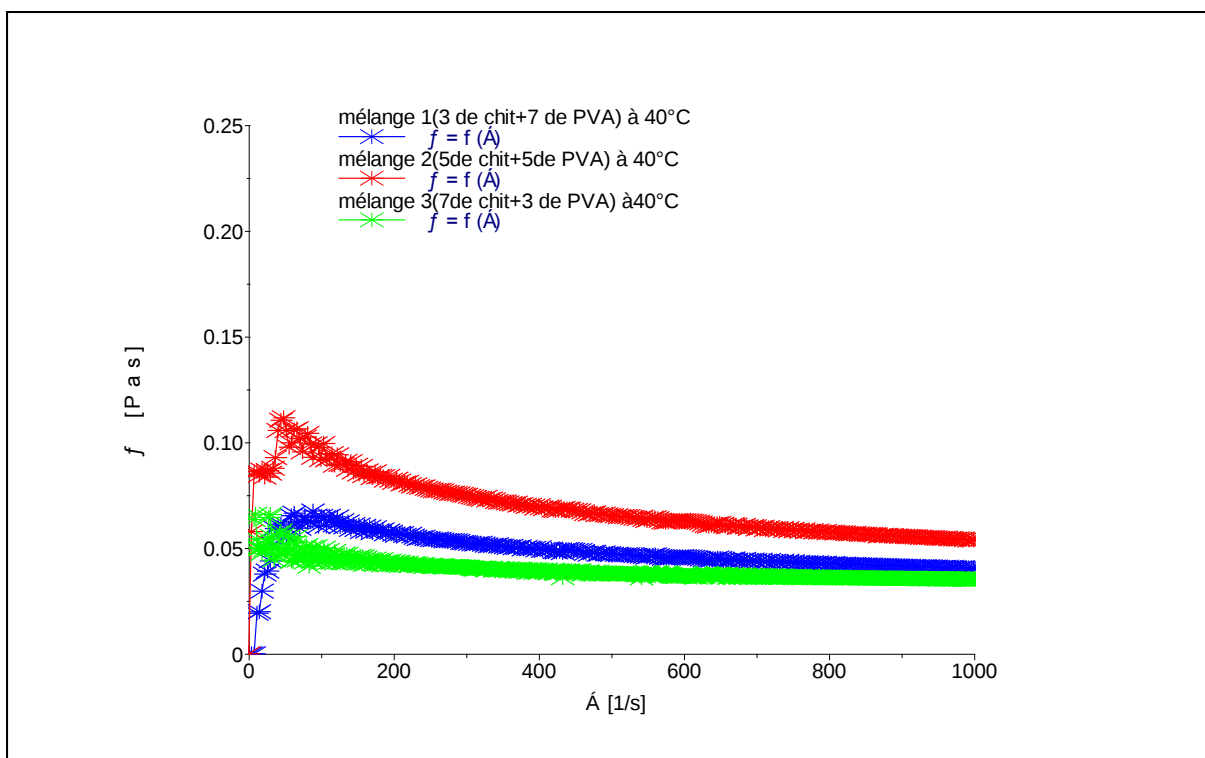


Figure 4.34 : Courbe de viscosité des différents mélanges à 40°C

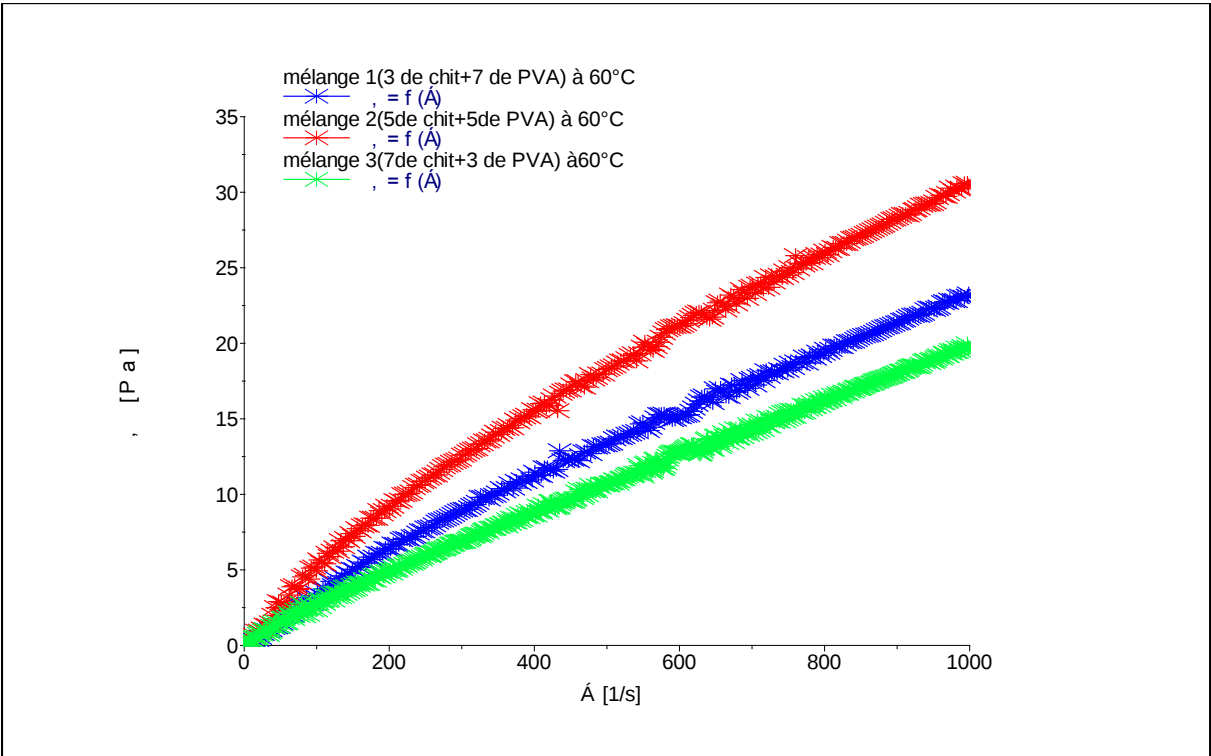


Figure 4.35 : Courbe d'écoulement des différents mélanges à 60°C

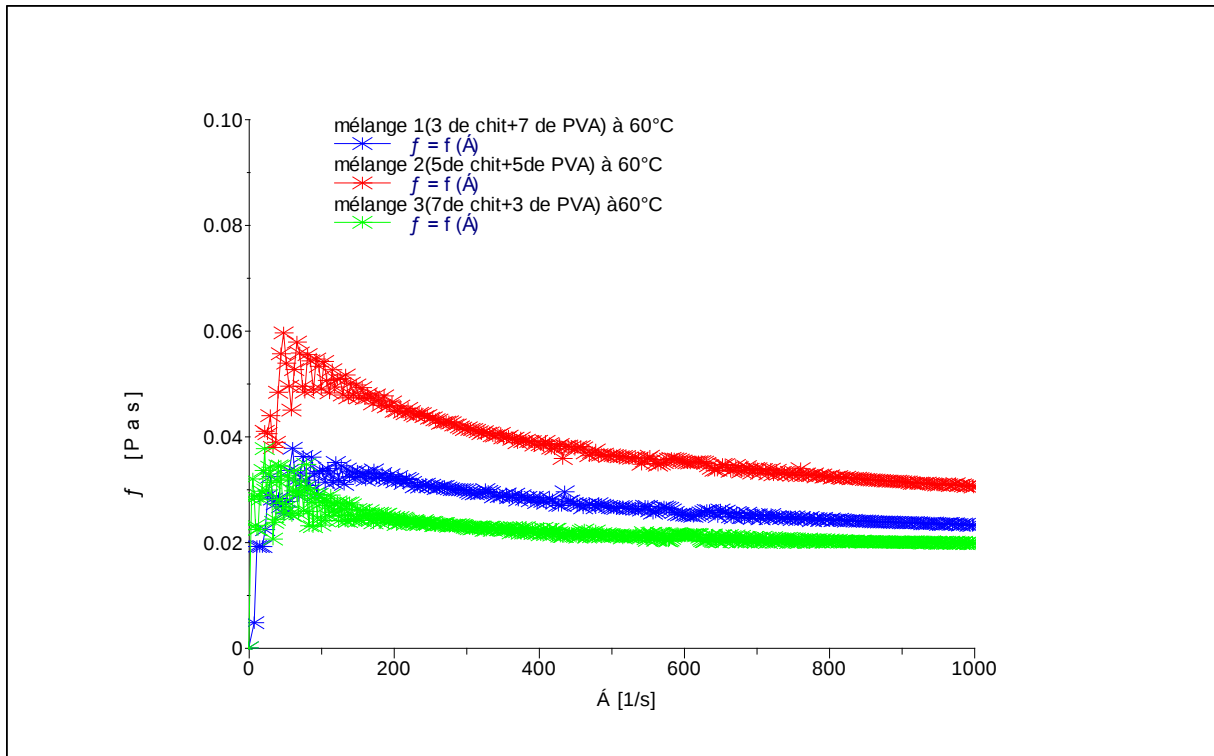


Figure 4.36 : Courbe de viscosité des différents mélanges à 60°C

Les courbes d'écoulement et de viscosité des mélanges de chitosane et polyvinylalccol montrent que la vitesse de cisaillement et la viscosité des mélanges 1,2 et 3 diminue avec l'augmentation de température

Avec le changement de pourcentage des polymères on voit que la vitesse de cisaillement et viscosité diminue avec l'augmentation de pourcentage de chitosane et que :

- pour le mélange 1 : où le pourcentage de chitosane est faible le mélange caractérise un comportement rhéofluidifiant moins claire
- pour le mélange 2 : où les pourcentages des deux polymères sont égaux, le comportement rhéofluidifiant est plus perceptible
- pour le mélange 3 : où le pourcentage de chitosane est domine le mélange possède un comportement rhéofluidifiant très abondant

6 / Compraraison des résultats :

Le chitosane comporte comme un fluide newtonien a faible concentration, mais avec l'augmentation de cette dernière il donne un comportement rhéofluidifiant

Le polyvinyl alcool aussi change son comportement avec l'augmentation de sa concentration

Les mélanges de ces deux polymères présentent le même comportement de polymère seul.

Donc on peut conclure que L'ajout de polyvinyl alcool au chitosane ne fait pas changer son comportement rhéologique par contre il améliore son comportement rhéofluidifiant et améliore par la suite la résistance mécanique de chitosane qui est trop fragile du fait des contraintes topologiques qui s'établissent entre les deux réseaux de polymère

Conclusion générale :

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier le comportement rhéologique de deux biopolymères séparément dont le premier est d'origine synthétique alors que le second est d'origine naturel ; puis étudier le comportement de leurs mélanges à différentes proportions

Pour atteindre cette objectif on a fait une petite synthèse bibliographique où on a s'intéressé à connaître les biopolymères naturels et synthétiques et leurs propriétés, les mélanges de polymères et leurs intérêt et faire une étude rhéologique des polymères ; puis en a entamé la partie expérimentale qui décrit les méthodes utilisées et expose les résultats obtenus

Dans cette partie on a fait des analyses rhéologiques sur :

1. le chitosane à 0.5, 1 et 2% où on a remarqué que ce polymère possède un comportement newtonien à faible concentration, et ce comportement devient rhéofluidifiant quand on augmente cette dernière
2. le polyvinyl alcool à 3, 5 et 10% qui donnent un comportement newtonien
3. les mélanges de ces deux polymères le chitosane et le polyvinylalcool respectivement avec différentes proportions (3+7), (5+5), (7+3) où ces mélanges décrits un comportement rhéofluidifiant plus remarqué avec l'augmentation de pourcentage de chitosane

D'après ces résultats on peut conclure que chaque polymère possède des propriétés rhéologique importante qui leur donne un grand intérêt industrielle ; en outre ces propriétés peuvent être encore améliorées par leur mélange pour l'obtention des matériaux de meilleure qualité

Bibliographie :

[1] : Crégorio Cini, Pierre-Marie Badot, Eric Guidal. Chitine et chitosane du biopolymères à l'aaplication

[2] : Colloque chimie verte journée biopolymère, biomatériaux, chimie verte www.chimievert.com

[3] : Nathalie Jarroux. Les biopolymères différentes familles, propriétés et applications

Date de publication : 10 octobre 2008

[4] : Joseph Fourier. PCA plateforme de chimie analytique UFR de chimie

[5] : Christophe Ancey. La rhéologie des avalanches : objet en jeux ; cemagref-division erosion torentielle neige et avalanche

[6] : bioportail bioplastique et biopolymère

[7] : fr.wikipedia.org/wiki/biopolymère

[8] : Pauline Olivier et Claire Riefer élève ; l'utilisation des biopolymères dans l'industrie d'emballage papier complexe et laminée : info ou intox ? Mai 2003

[9] : biopolymère et bioplastique fiche technique agro-industrie

[10] : www.developpement durable. Com

[11] : Delphine Rutot, Philipe Dubois. Les biopolymères biodégradable l'enjeu et de main

[12] : bioportail, bioplastique et biopolymère

[13] : Bulletin de l'IMST d'information technologique ; les matières polymèresbiodégradable ; enjeux et difficulté Novembre 2006. bitagro.imist.ma/sp.php ?article99

[14] : www.gaia.technologie.com

[15] : Donald Voet et J.G.Voet. Biochimie

2^{ème} édition traduction de 3^{ème} édition américaine par : Guy Rousseau et Lionel Domenjoud

[16] : amidon-olympiad.pdf.adobe Reader

[17] : Jean-Luc Wertz. L'amidon et le PLA : deux biopolymères sur le marché

[18] : Mme Zemmouri Hassiba. Le chitosane-est il la molécule du siècle ?

Division Bio-energie et environnement

[19] : NO, H, K, & Meyers, Preparation and characterization of chitin and chitosan. Journal of Aquatic Food Product Technology U, S, P. 1995 p 25-52

[20] : NO, H, K, Nah, J.W, & Meyers effect of time/temperature treatment parameters of polymerization of chitosan. Journal of Applied polymer science, 87, S.P. 2003 1890-1894

[21] : Développement de films biodégradable à base de chitosane : étude de mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation

Par: Nugraha Edhi suyatama, thèse de doctorat université de Reims, juin 2006

[22] : NO, H, K, Meyers, S, P, & Lee. Isolation and characterization of chitin from crawfish shell waste. Journal of agricultural and food chemistry, 37, K, S (1989) p 575-579

[23] : Dal Kyong Young, Hong Kyoon No, Witoon Pinyawiwatkul, Physical characteristics of decolorized chitosan as affected by sun drying during chitosan preparation, carbohydrate polymers 69 (2007) p 707-712

[24] : Brine, C, J, & Austin. Chitin Variability with species and method of preparation comparative biochemistry and physiology, 69 B, P, R, (1981) p 283-286

[25] : Moorjani, MN, Achutha, V, & Khasim. Parameters affecting the viscosity of chitosan from prawn waste. Journal of food science and technology, 12, D. I. (1975) p 187-189

[26] : Brugnerotto, J, Lizardi, J, Goycoolea, F. M, Argüelles-Moral, W, Desbrières, J, & Rianudo, M, An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. Polymeres, 42, (2001) p 3569-3580

[27] : Linda Payet. Viscoélasticité et structure de gels à base de chitosane- relation avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces gels

Thèse de doctorat spécialité : physique macrooptique université de Paris Juin 2005

[28] : <http://www.ifrance.com/Kiefer/ES.Htm>

[29] : Barbara Krajewska. Membrane-based process performed with use of chitin/ chitosan materiel. Separation and purification technology 41 (2005) p 305-312

[30] : G, Crini. Recent developpements in polysaccharide based materials used as adsorbents in waste water treatment, Prog. Poly. Sci. 30 (2005) p 38-70

[31] : Valentin Durand et Thomas Vergini. Le chitosane-un biopolymère d'avenir pour les papiers antimicrobiens ? Cas des emballages alimentaires Mai 2010

[32] : Saunier C, Rivoller M, Michaud P, Christieans S. Le chitosane : un nouvel antimicrobien/ antioxydant pour les produits carnes

[33] : caractérisation de dispersion des particules, suspension, solution colloïdale Intertek analytical service

[34] : Jean Pierre Mercier et Ernest Maréchal. Chimie des polymères (stnthèse, réaction, dégradation)

[35] : Genevière Gaucher. Mise au point de nanoparticules polymères pour l'administration parentérale d'agents anticancéreux Hydrophobes

Thèse de doctorat faculté pharmacie, université Montréal

[36] : [fr. wikipedia/ wiki/ alcool-polyvinylique](http://fr.wikipedia/wiki/alcool-polyvinylique)

[37] : poly(vinylacétate).mht

[38] : Benoit Cormary. Photocommutation à l'état solide dans les complexes de ruthénium à ligand nitrosyl, vers la réalisation de matériaux composite photochromes

Thèse de doctorat de l'université de Toulouse 3 Mars 2009

[39] : www.Pslc.wc/french/blend.htm mélange de polymères miscibles et non miscible

[40] : [www.technique-ingenieurs.fr/base-documentaire/](http://www.technique-ingenieurs.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plastochimie-et-analyse-physico-chimique) materiaux-th11/plastochimie-et-analyse-physico-chimique

[41] : Olivier.albeng.pagesperso-orange.fr/par-site/sit-mat/polymys/pol-gen.htm

[42] :fr.wikipedia.org/wiki/mélange de polymères

[43] : prof. Djafer Benachour. Les mélanges de polymère : une nouvelle casse de matériaux
Faculté de science de l'ingénierie université : Ferhat Abbas Setif

[44] : Ressource national de chimie [http://www.educnet.education.fr/rn chimie](http://www.educnet.education.fr/rn_chimie)

[45] : Patrick.kohl.pages perso-orange.fr/ rheologie/rheo-1.htm (rhéologie et formulation)

[46] : Philippe Coussot, Jean-Louis Grossiod. Comprendre la rhéologie de la circulation du sang à la prise de béton

[47] : la rhéologie, la viscosité et la thixotropie.mht

[48] : Guy Guarraz, Jean Louis Grossiod. Initiation à la rhéologie 3^{ème} édition

laboratoire de physique pharmaceutique, centre de chatenay-Malabry université de Paris

[50] : Elisabeth G. rhéologie des fluides complexes

<http://insti.polytech.univ-mrs.fr/guazelli/publiperso/rhéologie.pdf> octobre 2001

[51] : Alain Lamure. Mise en œuvre des polymères : initiation à la rhéologie des polymères (rhéologie des polymères liquide et fondus)

[52] : Olivier Boiron. La rhéologie laboratoire biomécanique-IRPHE Technopole de château-Gombert, Marseille Université de technologie de Compiègne